

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Génie des Procédés

Mémoire du Projet de fin d'étude

2^{ème} Année Master

Etude de l'effet inhibiteur de corrosion de l'huile essentielle de Cyprès : Extraction, caractérisation et application

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par :

BELGHARBI Hadil

Sous la Direction de :

Pr. BENHAMIDA Aida

2020

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

A mes très chers parents,

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.

Aux bougies qui sont la source de la lumière de ma vie,

Mes très chères sœurs **IMANE et MERYEM**

A mon petit frère **AKREM,**

A ma nièce adoré **FARAH** et mon neveu d'amour **FIRAS,**

A toute ma famille surtout ma tante **SABRINA,** des remerciements spéciaux,

Je tiens à leur exprimer l'assurance de mes sentiments respectueux et dévoués pour leurs aides lors de la réalisation de ce mémoire et pour le soutien moral qu'ils n'ont cessé de m'apporter.

A mon encadreur madame **AIDA BENHAMIDA,** qui a guidé mes travaux avec patience tout le long de la préparation de ce mémoire.

A mes amies avec qui j'ai vécu des beaux moments au cours de mon cursus à l'université surtout : **YASMINE, IMANE, BOUTHEINA, ZAYNEB** et ma moitié **INES.**

A tous mes collègues surtout **SIDOU, SOFIANE** et **CHAMSSOU**

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

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.

Je tiens particulièrement à remercier madame **BENHAMIDA AIDA**, Professeur à l’ Université de Guelma, de m’ avoir fait l’ honneur d’ accepter de diriger ce modeste travail pour m’ avoir fait confiance, m’ avoir encouragée et conseillée tout en me laissant une grande liberté, et sans oublier son aide pour le stage à l’ étranger, qu’ elle soit assurée de ma profonde gratitude.

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.

Je voudrais adresser un remerciement particulier à monsieur **CHERAITTIA ABDELLAH**, pour son aide très précieuse concernant la réalisation des analyses spectroscopiques des huiles essentielles.

Un grand merci à **Pr. SATHA HAMID**, directeur de Laboratoire des Silicates Polymères et Nanocomposites de l’ Université de Guelma, pour m’ avoir accueillie dans son laboratoire et offert la possibilité de faire des analyses MEB et DRX dans de bonnes conditions.

Un immense merci à mes enseignantes, Mmes **BENGOURNA NADJETTE** et **BELBAH HAYET** pour m’ avoir fait bénéficier de leurs conseils, leurs expériences et de leurs compétences scientifiques et professionnelles. Elles ont contribué grandement à l’ aboutissement de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma gratitude à l’ équipe des laboratoires pédagogiques « Génie des Procédés » et surtout à **BOUYEDDA MERYEM** et **NISSA** pour leur collaboration et leur aide.

Sans oublier ma meilleure ‘‘YASMINE’’ (**REGHAISSIA IMANE**), pour son aide, son soutien moral plus que matériel, pour les bons moments partagés tout au long de notre formation au laboratoire. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements pour sa présence dans les moments difficiles dans la réalisation de ce travail.

Enfin, Merci à tous ceux et celles qui nous ont soutenu d’ une manière ou d’ une autre, de près ou de loin.

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1	Classification détaillée de l'ordre des Cupressales.....	03
Figure I.2	La forme pyramidale et la forme horizontale du <i>cupressus sempervirens</i> ...	04
Figure I.3	Fleurs mâles (1) et femelles (2) de <i>Cupressus sempervirens</i> L.....	06
Figure I.4	Les fruits (cônes) de <i>cupressus sempervirens</i>	06
Figure I.5	Etape de formation de la graine du <i>Cupressus sempervirens</i>	07
Figure I.6	Aire de répartition du <i>Cupressus sempervirens</i> . L.....	09
Figure I.7	Structure chimique de l'isoprène.....	12
Figure I.8	Structures de quelques dérivés des phénylpropanes.....	13
Figure I.9	Schéma du principe de la technique d'hydrodistillation.....	15
Figure I.10	Montage d'extraction par entraînement à la vapeur.....	16
Figure I.11	Montage d'extraction par solvant.....	17
Figure I.12	Schéma du procédé d'hydrodiffusion.....	17
Figure I.13	Technique d'extraction par CO ₂ supercritique.....	18
Figure I.14	Dispositif de l'extraction assistée par micro-ondes.....	19
Figure I.15	Structure de α -pinene en 2D.....	22
Figure I.16	Structure de delta-3-carene en 2D.....	22
Figure I.17	Structure de cedrol en 2D.....	22

Chapitre II

Figure II.1	Schéma du phénomène de corrosion.....	2
Figure II.2	Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	29

Chapitre III

Figure III.1	montage de l'hydrodistillation.....	32
Figure III.2	Réfractomètre.....	35
Figure III.3	Lampe UV.....	37
Figure III.4	Le spectromètre infrarouge (FTIR).....	38
Figure III.5	Spectrophotomètre	40
Figure III.6	Polisseuse mécanique.....	41

Figure III.7	Echantillon après polissage.....	41
Figure III.8	Protocole de test de corrosion.....	42
Figure III.9	Microscopie électronique à balayage.....	43
Figure III.10	Diffractomètre des rayons X.....	44

Chapitre IV

Figure IV.1	Rendement des huiles essentielles.....	46
Figure IV.2	Plaque CCM des extraits des rameaux et des cônes.....	48
Figure IV.3	Domaines d'absorption de l'UV-visible et l'infra-rouge.....	50
Figure IV.4	Spectre UV –Visible de l'huile essentielle des feuilles de cupressus sempervirens.....	50
Figure IV.5	Spectre IRTF de la HE des rameaux.....	52
Figure IV.6	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur.....	54
Figure IV.7	Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur.....	54
Figure IV.8	Isotherme d'adsorption d'HE des rameaux sur l'acier dans 1 M HCl selon le modèle de Langmuir.....	55
Figure IV.9	(a, b) La morphologie de la surface de l'acier immergée dans (1M) HCl pendant 24h d'immersion, (c, d) l'acier en présence de l'inhibiteur (HE des feuilles).....	56
Figure IV.10	Diffractogrammes de RX des aciers sans et avec inhibiteur.....	57

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	Composition chimique de l'HE de <i>Cupressus sempervirens</i> (les rameaux et les cônes) par CG-SM.....	20
--------------------	---	-----------

Tableau I.2	Principaux constituants des huiles essentielles de <i>C. sempervirens</i> précédemment signalées de différentes origines.....	21
--------------------	---	-----------

Chapitre II

Tableau II.1	Les principaux facteurs de corrosion.....	25
---------------------	---	-----------

Chapitre III

Tableau III.1	Tableau spectroscopique des liaisons FTIR simplifiée (classement par fonction)	38
----------------------	--	-----------

Tableau III.2	Composition chimique d'acier doux 14.....	40
----------------------	---	-----------

Tableau III.3	Les propriétés physico-chimiques d'acide chlorhydrique.....	41
----------------------	---	-----------

Chapitre IV

Tableau IV.1	Caractéristiques organoleptiques de l'HE des rameaux de <i>Cupressus sempervirens</i> .L.....	45
---------------------	---	-----------

Tableau IV.2	Caractéristiques organoleptiques de l'HE des cônes de <i>Cupressus sempervirens</i> . L.....	45
---------------------	--	-----------

Tableau IV.3	Propriétés physico- chimiques de l'HE des rameaux de <i>Cupressus sempervirens</i> . L.....	47
---------------------	---	-----------

Tableau IV.4	Fractionnement par CCM des extraits dans le système d'élution...	49
---------------------	--	-----------

Tableau IV.5	Vitesse de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement en absence et en présence d'HE des feuilles.....	53
---------------------	---	-----------

Liste des abréviations

HE : huile essentielle

CPG : chromatographie en phase gazeuse

SM : spectrométrie de masse

RMN: résonance magnétique nucléaire

VMHD: Vacuum Microwave Hydrodistillation ou l'extraction par micro-ondes

IR : indice de rétention

ISO: Organisation internationale de normalisation

NACE: National Association of Corrosion Engineers

CCM: chromatographie sur couche mince

IRTF : infra rouge de transformé à Fourier

UV-VIS: ultraviolet-visible

AFNOR : Agence française de normalisation

Fe : fer

C : carbone

Mn : magnésium

Si : silicium

P : phosphore

S : soufre

Al : aluminium

Cu : cuivre

Cr : chrome

Ni : nickel

R_f: rapport frontal

Inh : inhibiteur

MEB : microscopie électronique à balayage

DRX : diffraction des rayons X

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale.....	01
Chapitre I Rappels bibliographiques sur le cupressus sempervirens et les huiles essentielles	
Partie 1 : Le CUPRESSUS SEMPERVIRENS.....	03
1. Généralités	03
2. Historique	04
3. Caractéristiques botaniques.....	05
4. Taxonomie ou classement botanique.....	07
5. Caractéristiques écologiques et facteurs de croissance.....	08
6. Répartition géographique.....	08
6.1. Dans le monde.....	08
6.2. En Algérie.....	09
7. Principaux constituants du cupressus sempervirens et leurs utilisations.....	10
7.1. Les cônes fructifères.....	10
7.2. Les rameaux.....	10
Partie 2 : LES HUILES ESSENTIELLES.....	11
1. Définition.....	11
2. La composition chimique des huiles essentielles.....	12
3. Contrôle de qualité des huiles essentielles.....	14
4. Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles.....	14
5. Les méthodes d'extraction des huiles essentielles.....	15
5.1. Méthodes classiques.....	15
5.1.1. Hydrodistillation.....	15
5.1.2. Distillation par entraînement à la vapeur d'eau.....	16
5.1.3. Extraction par solvant organique (soxhlet).....	17
5.1.4. Méthode d'hydrodiffusion.....	18
5.2. Méthodes innovantes.....	19
5.2.1. Extraction par des solvants supercritiques (CO ₂).....	19
5.2.2. Extraction par micro-ondes.....	20
6. La composition chimique d'HE du Cyprès Vert (Cupressus Sempervirens).....	20

7. Les principaux extraits de HE du cupressus sempervirens.....	22
Chapitre II LES HUILESESENTIELLES COMME INHIBITEURS DE CORROSION	
1. Définition de la corrosion.....	23
2. Les types de corrosion.....	24
2.1. Corrosion chimique.....	24
2.2. Corrosion biochimique.....	24
2.3. Corrosion électrochimique	24
3. Les facteurs de la corrosion.....	25
4. Protection et lutte contre la corrosion.....	26
5. Inhibiteurs de corrosion.....	26
5.1. Propriétés des inhibiteurs.....	27
5.2. Classes d'inhibiteurs.....	27
5.2.1. Selon la nature des molécules de l'inhibiteur.....	27
5.2.2. Selon les mécanismes d'action électrochimique	28
5.2.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale.....	29
6. Lutte contre corrosion par des inhibiteurs naturels à base des huiles essentielles.....	30
Chapitre III Matériel et méthodes	
Partie I : Extraction des huiles essentielles.....	31
1. Matière végétale.....	31
2. Matériel utilisé.....	31
3. Protocole de l'hydrodistillation.....	32
4. Conservation des huiles essentielles.....	33
5. Caractérisation des huiles essentielles.....	33
5.1. Les propriétés physico-chimiques et organoleptiques.....	33
5.2. Le rendement.....	33
5.3. Densité relative d ²⁰	34
5.4. Indice de réfraction.....	34
5.5. Indice d'acide.....	35
5.6. La chromatographie sur couche mince.....	36
5.7. Spectromètre infrarouge (IRTF).....	37
5.8. Analyse par spectroscopie UV-VIS.....	39
Partie II : Etude de l'effet inhibiteur de corrosion de l'huile essentielle de Cupressus Sempervirens. L	40

1. Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion.....	40
2. Test de corrosion.....	41
3. Mesure de la perte de masse (gravimétrie).....	42
4. Analyse de la morphologie par microscope électronique à balayage (MEB).....	43
5. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	44
Chapitre IV Résultats et discussion	
Partie I : Extraction et caractérisation de l'huile essentielle de cupressus sempervirens...	45
1. Propriétés Organoleptiques.....	45
2. Caractéristiques physico-chimiques de l'HE du cyprès vert	46
2.1. Rendement en huile essentielle	46
2.2. Analyse des propriétés physico-chimiques.....	47
2.3. Analyse des chromatogrammes par CCM.....	48
2.4. Analyses spectroscopiques	49
A/ Analyse par UV-VIS	50
B/Analyse de la structure par spectroscopie infrarouge.....	51
Partie II : Etude de l'effet inhibiteur de corrosion	53
1. Étude gravimétrique	53
2. Isotherme de Langmuir.....	55
3. Caractérisation des produits de la corrosion	56
3.1. Caractérisation par microscopie à balayage électronique (MEB)	56
3.2. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX).....	57
Conclusion générale	59

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis des milliers d'années, l'humanité a utilisé diverses plantes trouvées dans son environnement, afin de traiter et soigner toutes sortes de maladies, ces plantes représentent un réservoir immense de composés potentiels attribués aux métabolites secondaires qui ont l'avantage d'être d'une grande diversité de structures chimiques et ils possèdent un très large éventail d'activités biologiques. Cependant, l'évaluation de ces activités demeure une tâche très intéressante qui suscite l'intérêt des chercheurs et des industriels et fait l'objet de nombreuses études [1].

L'Algérie, de par sa gamme de climats très variée et sa situation géographique stratégique, possède un ensemble considérable d'espèces naturelles qui représentent un patrimoine phytogénétique de très grande importance compte tenu de leur mode de répartition spatiale et leur rôle dans l'équilibre écologique [2]. La valorisation de ces ressources est devenue indispensable. A cet effet, nous nous sommes intéressés dans notre travail, qui rentre dans le cadre de la préparation d'un mémoire de Master 2, à la valorisation d'une espèce poussant à l'état spontané dans notre pays, qui est le : *cupressus sempervirens.L.*

Les *Cyprès C. Sempervirens* sont actuellement considérés comme des arbres typiques de l'environnement méditerranéen [3]. Cette plante aromatique et médicinale joue un rôle économique considérable dans le secteur des industries de l'agroalimentaire, de la parfumerie, des cosmétiques et de la pharmacie. En effet, elle représente une source inépuisable de remèdes traditionnels et efficaces grâce aux principes actifs qu'elle contient : alcaloïdes, flavonoïdes, phénols, tanins, vitamines et huiles essentielles... [4].

Les huiles essentielles sont des métabolites secondaires extraites à partir des plantes par divers procédés, elles sont produites par ces dernières en tant que moyen de défense contre les ravageurs phytophages. Leurs extraits contiennent en moyenne 20 à 60 composés dont la plupart sont des molécules peu complexes, soit des monoterpènes ou des terpènes plus complexes, dont les sesquiterpènes [5].

Les huiles essentielles peuvent être utilisées dans nombreux domaines grâce à leurs diverses propriétés biologiques fort intéressantes. En outre, elles sont considérées de plus en plus comme une source facilement accessible et renouvelable d'inhibiteurs de corrosion verts, qui soit à la fois efficace, économiquement rentable et en accord avec les réglementations concernant l'environnement.

A cet effet, nous nous sommes intéressés dans notre travail à l'extraction de l'huile essentielle de Cyprès par hydrodistillation et à l'application de cette huile comme inhibiteur, ce qui constitue un moyen original pour lutter contre la corrosion des aciers dans un milieu acide.

Cette étude est composée de quatre chapitres :

- Le premier chapitre contient deux parties : la première est consacrée à une présentation générale de l'espèce étudiée (*cupressus sempervirens.L*) et la seconde partie aborde les généralités sur les huiles essentielles, ainsi que leurs propriétés et leurs méthodes d'extraction en passant par la composition chimique de l'HE de notre espèce et leurs voies d'utilisation.
- Le deuxième chapitre est dédié à une synthèse bibliographique relative à la corrosion, les méthodes de protection usuelles et l'utilisation d'inhibiteurs en général et l'application des inhibiteurs verts en particulier.
- 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

CHAPITRE I :

Rappels bibliographiques sur le *cupressus sempervirens* et les huiles essentielles

Dans ce chapitre nous allons rapporter quelques rappels bibliographiques sur la plante utilisée dans notre étude à savoir le *CYPRES* et une seconde partie sera consacrée aux huiles essentielles en général, et celles extraites du *CUPRESSUS SEMPERVIRENS* en particulier.

PARTIE 1 : Le *CUPRESSUS SEMPERVIRENS*

I.1.1. Généralités

Le *CUPRESSUS SEMPERVIRENS* est une belle plante sempervirente qui appartient aux conifères, affilié à la famille des Cupressacées qui comporte douze espèces, et à l'ordre des Cupressales. D'enracinement fixe et solide au sol qui assure la stabilité de l'arbre, de taille moyenne de 20 à 30 m, voire plus ; il est d'une longévité exceptionnelle de 2000 ans.

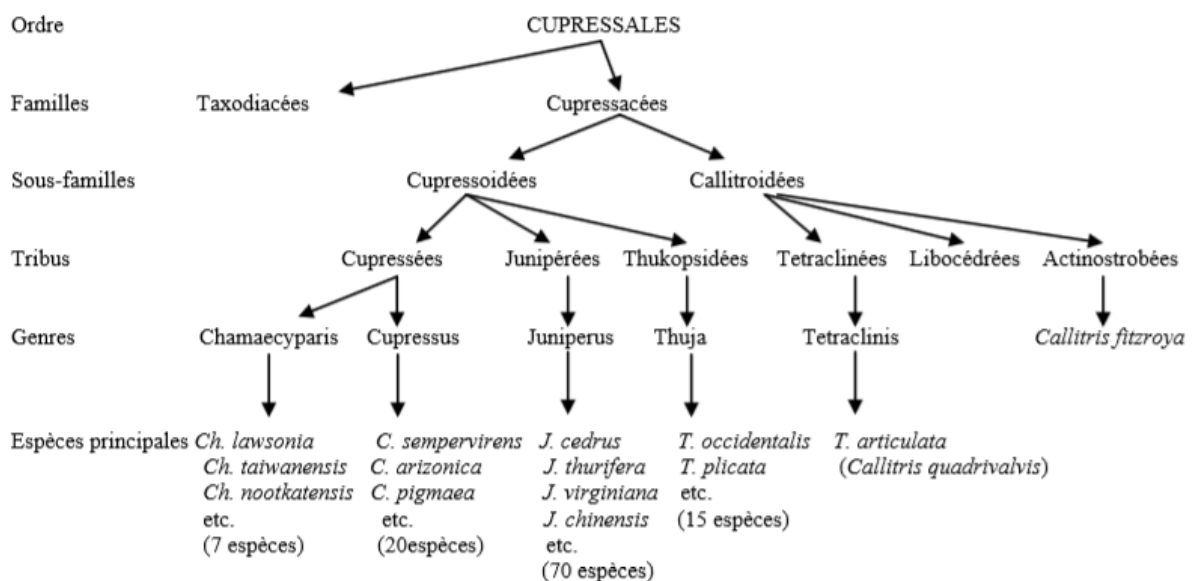


Figure I.1 : Classification détaillée de l'ordre des Cupressales [6].

Son adaptation est remarquable : car c'est un arbre robuste susceptible de s'adapter à des conditions physiques très sévères, il pousse sur presque tous les sols et résiste aussi bien aux longues périodes sèches. Cependant, il peut être également plastique, c'est-à-dire qu'il peut se développer dans des climats humides.

Chapitre I Rappels bibliographiques sur le *cupressus sempervirens* et les huiles essentielles

Le nom *Cupressus* vient du latin où il désigne le genre, certains auteurs pensent que cela viendrait plus tôt de *Cyprus* qui indique son origine Chypriote [7]. Et l'espèce *sempervirens* signifie : toujours, vert «semper» traduit toujours et «virens» l'adjectif vert [8].

Le Cyprès commun est un arbre représentatif de la flore méditerranéenne. C'est une espèce connue sous le nom du Cyprès toujours vert, Cyprès de Florence, Cyprès de Provence, arbre de bienvenue et Cyprès pyramidal.

Dans le présent travail nous nous intéressons au *Cupressus sempervirens*, qui présente deux formes de houppier, La forme *pyramidalis*, fastigiée est la plus familière des paysages méditerranéens, ses branches sont dressées contre le tronc comme s'il levait les bras au ciel, ayant une origine horticole datant des premiers temps historiques ou préhistoriques. Et la forme *horizontalis*, sa cime est plus large et plus ouverte avec un port plus étalé, Il est généralement estimé que seule cette forme précède l'activité humaine.



Figure I.2 : La forme pyramidale et la forme horizontale du *cupressus sempervirens* (site internet 1).

1.1.2. Historique

Le cyprès est un arbre d'un âge très ancien qui date du pliocène (ère tertiaire il y a -5.3 et - 1.8 millions d'années) ; on retrouve certains cyprès actuellement qui ont été estimés à plus de 2000 ans [8].

Certain pense qu'à l'origine il y a eu une seule espèce de *Cupressus* qui recouvrait toute la zone méditerranéenne. Au début de ce siècle, des peuplements spontanés de Cyprès ont été découverts, il y a eu le *Cupressus du preziana* au Tassili et le *Cupressus atlantica*. Ces deux espèces ont été, à un moment, confondues avec le *Cupressus sempervirens*, ce n'est qu'après

des études botaniques approfondies qu'il y a eu différenciation des trois espèces et serait due à l'influence du milieu [9].

Le cyprès apparaît dans un texte de l'époque assyrienne vieux de 3500 ans ; il révèle être utilisé pour remédier aux douleurs, les assyriens pratiquaient une décoction des noix de cyprès. Comme ils ont employés le bois de cyprès pour la construction de navires ; la charpente, la menuiserie. De plus, il était considéré comme l'arbre de deuil, ce qui explique peut-être qu'il soit planté dans les cimetières [8].

I.1.3. Caractéristiques botaniques

C'est un arbre xérophile, monoïque et thermophile, au tronc rectiligne à écorce lisse gris-rougeâtre fibreuse et striée verticalement [9], exhale une très forte odeur de térébenthine. Les rameaux écailleux sont bruns ramifiés, serrés, dressés en une pyramide allongée et pointue [10].

Feuillage : Ces feuilles se déposent sur des courtes ramules, elles sont aromatiques, de couleur vert foncé ; elles peuvent présenter un dimorphisme morphologique contrasté au cours du développement : feuilles aciculaires durant la phase juvénile, et plus réduites, squamiformes, dans les formes adultes. Ces petites feuilles glanduleuses (glandes résinifères) sont étroitement imbriquées sur quatre rangs, recouvrent totalement les rameaux [11, 12].

Elles sont épaisses, aplaties, avec des bords finement denticulés de couleur vert glauque et dégagent une odeur apaisante.

Ses feuilles persistantes lui permettent de résister aux grandes sécheresses ; cette adaptation est commune chez tous les cupressus qu'on retrouve en général sur des sols calcaires, pauvres et secs [8]. Cette adaptation est renforcée par la présence d'une minuscule glande résinifère qui se situe au sommet ou sur le dos de l'écaille et qui permet de lutter contre la sécheresse.

Fleurs : poussent à l'extrémité des rameaux. Les mâles petits ovoïdes, de couleur jaune à brun clair chargés en pollen. En revanche, les femelles ont une forme globuleuse et de couleur verte à 6-12 écailles, réunis en bouquet à l'extrémité des jeunes pousses [9, 13].

On peut apercevoir entre janvier et mars un léger changement de couleur de l'arbre qui évoque cette couleur de floraison [8].

La floraison a lieu au printemps ; Les cônes mûrissent au printemps suivant [14].

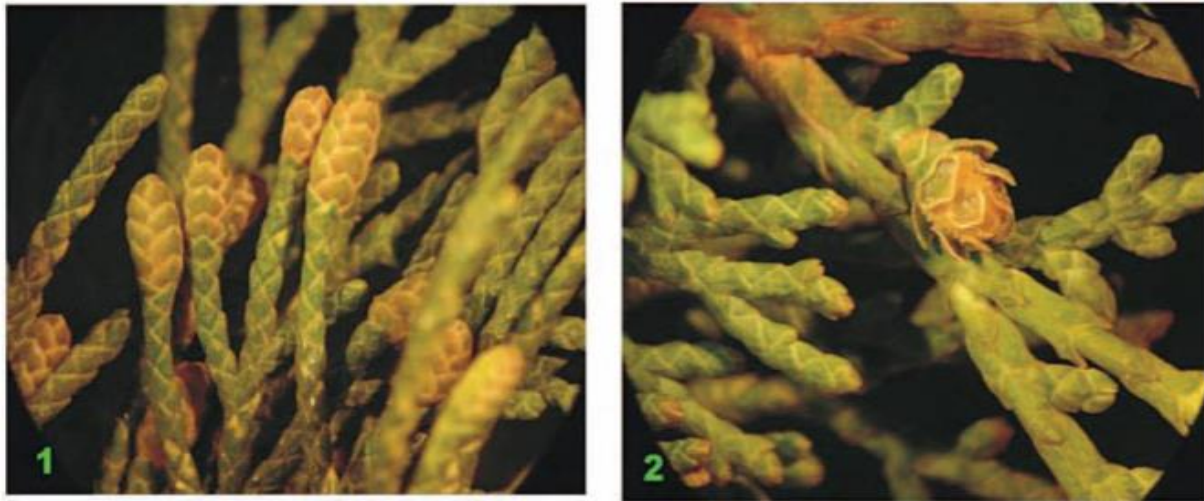


Figure I.3 : Fleurs mâles (1) et femelles (2) de *Cupressus sempervirens* L [9].

Fruits : des cônes de formes strobiles, globulaires et de couleur vert brillant, et brun clair à brun foncé à maturité, de diamètre allant de 3 à 4 cm, à écailles opposées en croix ligneuses et polygonales qui sont reliées entre elle par un pédoncule central. Chaque écaille est surmontée d'une petite pointe appelé 'mucron'. Contenant de nombreuses graines ailées de petites tailles mesurant de 4 à 7 mm de long. A l'intérieur de ces graines, on retrouve l'embryon d'un tissu de réserve ; sa forme ailée favorise sa dissémination par le vent [10, 13].

La fructification relativement précoce de ces végétaux monoïques permet, après deux ans de maturation des graines, leur régénération sexuée [11].



Figure I.4 : Les fruits (cônes) de *cupressus sempervirens* (Site internet 2).

La pollinisation de *Cupressacées* est produite par anémogame (pollen transporté par le vent) en grandes quantités sur de très grandes distances, avec des graines de pollen de morphologie très homogènes [9].

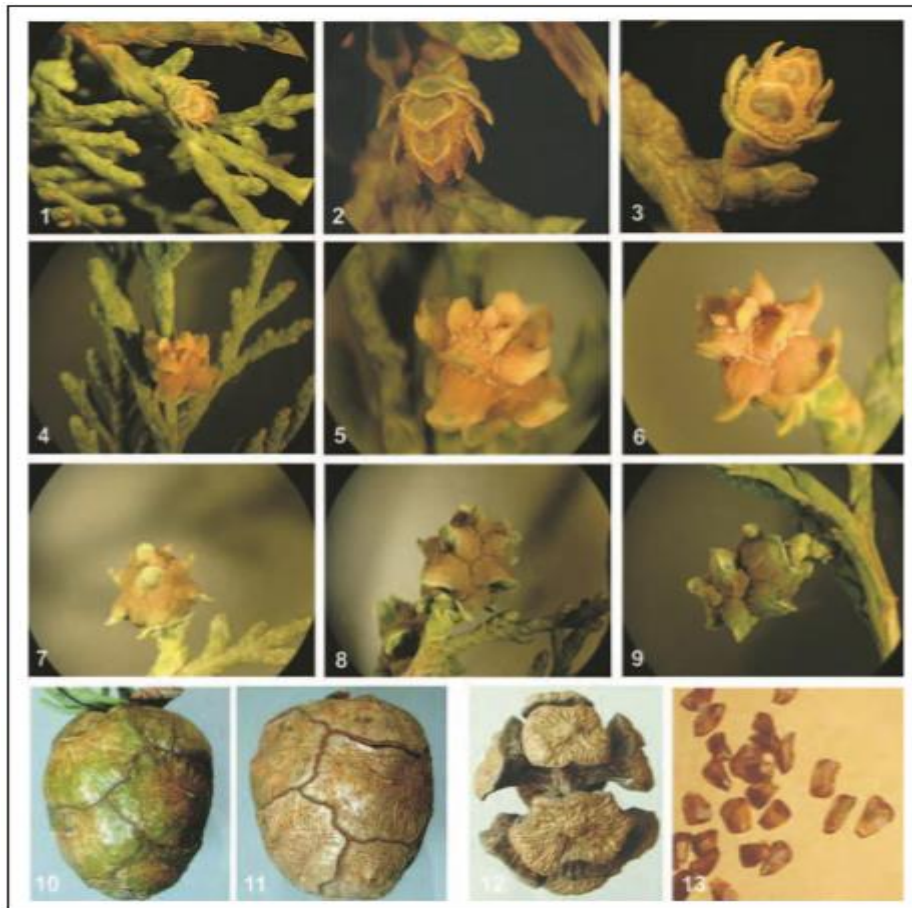


Figure I.5 : Etape de formation de la graine du *Cupressus sempervirens*. L [9].

I.1.4. Taxonomie ou classement botanique

Règne : Plantea ;

Sous-règne : Virideaplantea et trachebionta ;

Famille : Cupressacées ;

Genre : Cupressus ;

Espèce : Cupressus sempervirens L. ;

Classe : Coniférales (Pinopsida) ;

Embranchement : Spermaphytes ou phanérogames (plante à fleurs et graines) ;

Sous Embranchement : Gymnospermes (graines nues) ;

Ordre : Pinales ;

Division : Magnoliophyta ou Coniferophyta (plantes qui portent des fleurs puis des fruits) [13, 15].

I.1.5. Caractéristiques écologiques et facteurs de croissance

C'est un fait reconnu que les cyprès sont des essences ubiquistes qui s'accommodent des situations écologiques les plus ingrates [7]. Il sait particulièrement bien s'adapter à la sécheresse, en raison de ses ramifications et ses racines profondes qui lui permettent d'atteindre les eaux souterraines.

Le *cupressus sempervirens* n'exige pas un sol particulier seulement qu'il ne soit pas argileux ou trop salin [8]. Néanmoins, il tolère la faible teneur en nutriments du sol, et préférable de le cultiver dans un sol fertile avec un degré d'humidité modéré.

Le cyprès a besoin d'un climat tempéré et le meilleur endroit pour le planter est dans les zones montagneuses, car cette plante n'a pas d'exigence pluviométrique et peut se contenter de 250 à 350 mm. Du point de vue thermique, il ne supporte pas les températures inférieures à 10°C [9].

I.1.6. Répartition géographique

I.1.6.1. Dans le monde

Le genre *Cupressus*, appartenant à la famille des *Cupressacées* qui se retrouve dans l'hémisphère nord [16]. La distribution de cette famille est sous l'influence de facteurs divers : climat, sol, perturbations (catastrophes naturelles, exploitation humaine), etc. Ce genre Répandue en Amérique du Nord, dans le bassin méditerranéen et dans l'euro-Asie à haute altitude [8, 9].

En Amérique, on retrouve quelques espèces de genre *cupressus* qui sont les derniers vestiges du passé qui se trouvait en grande quantité. Ce genre se concentre principalement dans l'ouest des États-Unis ; et majoritairement en Californie.

Les cyprès euro-asiatique, sont présents en Chine, soit dans l'Himalaya, en Syrie, en Turquie, Chypre, Iran et dans de nombreuses îles grecques [5, 17], ou encore en méditerranée qui est la zone la plus répandue pour les cyprès. On retrouve la forme fastigiée et la forme horizontale [8].

Notre *cupressus sempervirens*, est un arbre d'origine orientale ; certains pensent qu'il serait originaire de l'île de chypre. Il s'est propagé par la suite sur tous le pourtour du bassin méditerranéen, on le retrouve d'ailleurs dans le Nord-africain (Algérie, Tunisie, Maroc), ainsi qu'en France, en Espagne, en Italie et au Portugal [5, 8].

Les cyprès méditerranéens, ou encore appelés *cupressus sempervirens*, sont actuellement inclus dans 3 espèces [6,12].

- Le cyprès toujours vert (*Cupressus sempervirens* L), qui occupe une aire naturelle très dispersée. (Grèce, Turquie, Syrie, Liban, Chypre, Iran), et aussi le plus répandu. Cette

dernière espèce en Tunisie comprenant trois variétés, *pyramidalis*, *horizontalis* et *numidica*, qui diffèrent par la direction des branches.

- Le cyprès de l'Atlas (*Cupressus atlantica* Gaussen), est originaire du Haut Atlas Occidental Marocain.
- Le cyprès du Tassili (*Cupressus dupreziana*, A. Camus) son habitat naturel dans le désert du Tassili en Algérie où il est limité à 233 arbres [18]. Cette espèce est considérée comme une relique.

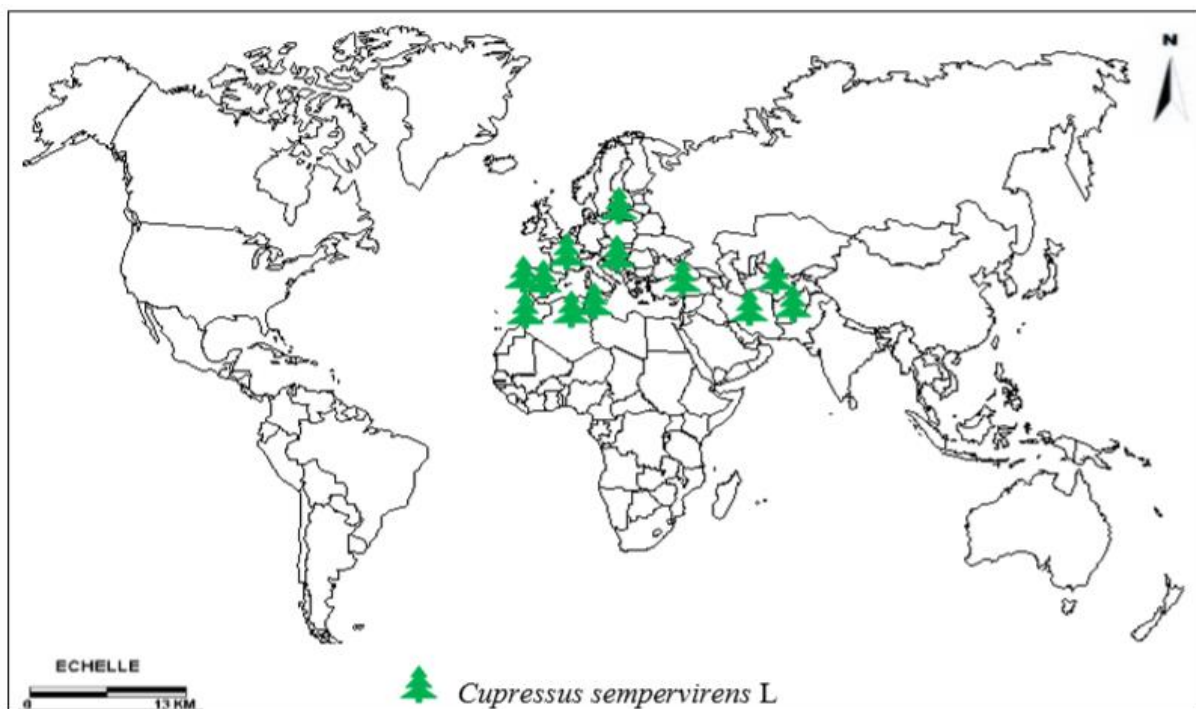


Figure I.6 : Aire de répartition du *Cupressus sempervirens*. L [9].

I.1.6.2. En Algérie

Il y a des explorations botaniques qui montrent bien la richesse et la diversité floristique de l'Algérie. Cependant, l'abondance du couvert forestier se trouve influencée par plusieurs facteurs (altitude, bioclimat, action anthropique, catastrophes naturelles, etc.) ; Et donc traversée dans sa largeur, d'ouest en est, deux chaînes montagneuses parallèles (Atlas tellien et Atlas saharien) appartenant au massif montagneux de l'Afrique du nord [6, 16] Parmi les peuplements forestiers de l'atlas algérien qui nous intéressent ce sont bien les cupressinées.

Le cyprès en Algérie se comporte actuellement comme une essence autochtone, très bien adaptée à nos climats secs. Mais, il y a peu de données fournies quant à la répartition sectorielle et du peuplement du cyprès. Les espèces endémiques ou naturalisées du cyprès sont : le cyprès du Tassili (*Cupressus dupreziana* A. Camus) qui se rencontre naturellement dans le désert du

Chapitre I Rappels bibliographiques sur le cupressus sempervirens et les huiles essentielles

Tassili N'Ajjer et représente une des espèces rares et menacées. Un récent inventaire fait état de 233 arbres survivants dans cette région désertique où la pluviométrie annuelle est d'environ 20 mm. Le cyprès de l'Atlas (*Cupressus atlantica Gaussen*), et le cyprès toujours vert (*Cupressus sempervirens L.*). Le cyprès de l'Arizona (*Cupressus arizonica Green*) est une espèce introduite et pas très utilisée. Ces espèces tolèrent bien les conditions d'un milieu xérothermique.

Le cyprès vert (*Cupressus sempervirens .L*) est le plus répandu en Algérie et il en existe deux formes, souvent présentes dans le même lot de plants : la forme *fastigiata* à cime étroitement conique et la forme *horizontalis* à branches étalées. Cette espèce est utilisée à des fins ornementales et contribue à la protection des sols contre les différents types d'érosion (brise - vent) dans les régions à risque de vents violents. Ou encore en tant qu'arbre forestier, ainsi on le trouve partout dans les cimetières musulmans, chrétiens et juifs [9, 12, 16].

I.1.7. Principaux constituants du *cupressus sempervirens* et leurs utilisations

À part l'utilisation de cet arbre en ornement dans les jardins et comme brise vent dans les plantations, ou encore pour leur bon bois, le cyprès vert susceptible de jouer un rôle beaucoup plus important dans le domaine thérapeutique par exemple : aromathérapie et phytothérapie car le Cyprès contient plusieurs constituants biologiques qui ont des propriétés pharmacologiques spécifiques. Les deux parties le plus utilisées sont les rameaux (ou feuilles) et les cônes.

I.1.7.1. Les cônes fructifères

La composition chimique des cônes révèle la présence de beaucoup de molécules chimiques comme les terpènes et les tanins qui sont les principaux constituants de ces cônes et qui ont une action antivirale qui se manifeste sur quelques virus notamment celui de l'herpès, de la grippe de type A et sur le coronavirus [8]. Il y a également la présence des flavonoïdes qui s'utilisent dans les troubles capillaro-veineux et les troubles hémorroïdales, elles ont aussi des propriétés anti-inflammatoires.

De plus, ses graines séchées sont utilisées pour le traitement des inflammations, les maux de dents, les ulcères, les ecchymoses, les éruptions cutanées et l'érysipèle [19].

I.1.7.2. Les rameaux

Les feuilles qui sont imbriquées sur les rameaux présentent une forte odeur de résine qui les caractérisent. La révélation de la composition chimique montre que ces rameaux contiennent des huiles essentielles [7]. Également des flavonoïdes, qui sont en grande quantité dans les organes jeunes, et en plus grande quantité au niveau des feuilles et rameaux qu'au niveau des cônes fructifères [8].

Les feuilles séchées sont utilisées pour soulager les douleurs à l'estomac et le diabète [20].

En plus de ces constituants que contiennent les fruits et les feuilles, il existe des composants actifs tels que des flavonoïdes (cupressuflavone, amentoflavone, rutine, quercitrine, quercétine et myricitrine), des composés phénoliques (anthocyanidine, catéchines flavones, flavonols et isoflavones, et isoflavones) et des huiles essentielles (HE) [6].

Les huiles essentielles sont le principal constituant de cette plante qui sont extraites à partir des rameaux et des cônes fructifères. Ces huiles contiennent plusieurs propriétés biologiques et sont utilisées pour traiter différentes pathologies :

- Les congestions veineuses qui se retrouvent principalement dans : les hémorroïdes, les varices, les œdèmes des membres inférieures, les jambes lourdes, les jambes gonflées aussi dans l'énurésie infantile ainsi que le syndrome prostatique.
- Les céphalées, les rhumes, bronchite et tous les types de toux mais spécialement, la toux coquelucheuse, la toux sèche spasmodique. Cette activité antitussive est due à la présence de terpènes.
- Les femmes aussi peuvent les utiliser pour traiter les bouffées de chaleur au cours de la ménopause, pour les douleurs pelviennes et prémenstruelles.
- Ces huiles sont réputées pour la régulation de la nervosité et la fatigue mentale.
- En plus, il a été démontré que les principes actifs de l'huile essentielle (HE) de cette espèce présentent des activités antiseptiques, astringentes, antispasmodiques, anti-inflammatoires, balsamiques, aroma-thérapeutiques et antimicrobiennes.
- Selon TAPONDJOU (2005), l'HE du cyprès vert possède un pouvoir insecticide et répulsif (contre les insectes) et aussi comme inhibiteur de corrosion [6,8,21,22]. Cette dernière application nous intéresse particulièrement et fera l'objet d'une étude préliminaire dans le cadre de la préparation de ce mémoire.

PARTIE 2 : LES HUILES ESSENTIELLES

I.2.1. Définition

Les huiles essentielles (HEs) sont des métabolites secondaires des plantes. Leurs extraits contiennent en moyenne 20 à 60 composés dont la plupart sont des molécules peu complexes [5], tels que les terpènes, les amines, le soufre, les composés halogénés (chez les algues marines), les hydrocarbures non terpéniques, et d'autres composés (les acides, les alcools, les aldéhydes, les phénols, etc.) [23].

Chapitre I Rappels bibliographiques sur le cupressus sempervirens et les huiles essentielles

Elles sont stockées dans des cellules spécialisées des plantes, généralement des cellules sécrétrices ou des conduits (les conduits à résine), des glandes ou trichomes (poils glandulaires) et peuvent être extraites des feuilles, fleurs, bourgeons, graines, fruits, racines, bois ou de l'écorce des plantes par différentes méthodes [24].

Mais la définition qui semble la plus universellement acceptée est la suivante « huile obtenue suite à l'extraction de la matière végétale à la vapeur d'eau ». Cette huile est composée d'un mélange des substances volatiles obtenues par co-distillation avec la vapeur d'eau. Celle-ci libère des substances renfermées dans les glandes de la plante, à des températures plus basses que leur propre point d'ébullition grâce à la contribution de la pression partielle de la vapeur d'eau [25].

Les huiles essentielles se différencient des huiles grasses ou huiles végétales par leurs propriétés physiques et leur composition. L'huile essentielle, elle, correspond à la fraction odorante volatile de certains végétaux. Elle est composée de nombreuses molécules actives, et n'est pas grasse, au contraire : elle s'évapore facilement et elle est extrêmement concentrée [26, 27].

I.2.2. La composition chimique des huiles essentielles

Les huiles essentielles ne sont pas des composés simples ou même de simples mélanges de plusieurs composés individuels. Elles peuvent contenir jusqu'à environ 100 composants, bien que la plupart d'entre elles contiennent environ 20 à 60 [16]. Une HE comporte un ou deux composants majoritaires qui vont jouer un rôle central dans ses propriétés thérapeutiques. D'une façon générale, les constituants appartiennent principalement à deux types chimiques [24].

D'un côté, on retrouve les composés **terpéniques** (hydrocarbures) : Ils représentent le groupe le plus diversifié des métabolites secondaires [28], ils dérivent d'une structure de base à cinq carbones (C₅H₈), communément appelée isoprène. Selon le nombre répétitif de cette unité, les terpénoïdes sont classés en : monoterpénoïdes (C₁₀), sesquiterpénoïdes (C₁₅) et diterpénoïdes (C₂₀). Dans la composition de la plupart des huiles essentielles les monoterpénoïdes et les sesquiterpénoïdes forment la majeure partie [16].

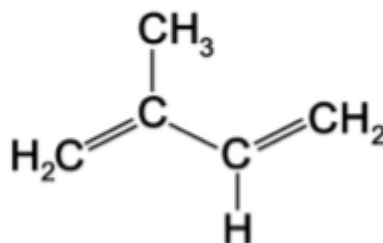


Figure I.7 : Structure chimique de l'isoprène [24].

L'autre groupe correspond aux composés **aromatiques dérivés du phénylpropane**, Ils sont moins fréquents par rapport aux terpénoïdes mais malgré cela ils fournissent une saveur et odeur significative et indispensable à l'huile essentielle [24]. Ils sont constitués d'une chaîne carbonée liée à un noyau aromatique à six carbones [28]. Ce sont généralement des allyl- et propénylphénol, et parfois des aldéhydes.

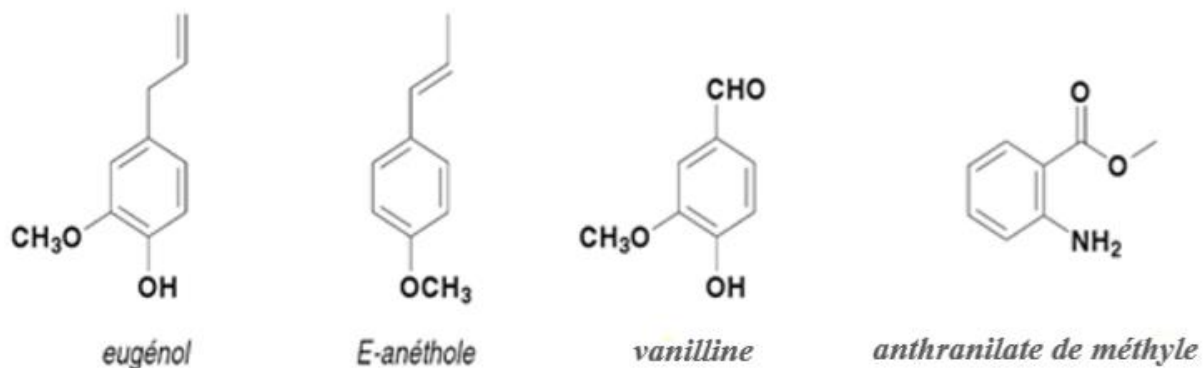


Figure I.8 : Structures de quelques dérivés des phénylpropanes [16].

Les huiles essentielles peuvent aussi renfermer divers produits issus du processus de dégradation mettant en jeu des constituants non volatils [29]. Il s'agit de composés issus de la dégradation d'acides gras, de terpènes, les huiles essentielles peuvent renfermer divers composés aliphatiques, généralement de faible masse moléculaire, entraînés lors de l'hydro distillation, acide (C3 à C10), alcools, aldéhydes (octanal, décane ...), esters, lactones, produits azotés ou soufrés [26].

I.2.3. Contrôle de qualité des huiles essentielles

Plusieurs études rapportent que le contrôle de la composition chimique des HEs s'effectue par différents essais, comme la miscibilité à l'éthanol et certaines mesures physiques : indice de réfraction, pouvoir rotatoire et densité relative. La couleur et l'odeur sont aussi des paramètres importants. La meilleure carte d'identité d'une huile essentielle reste cependant le profil chromatographique en phase gazeuse (CPG ou GC), et ce pour l'analyse quantitative, et par chromatographie phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) pour l'analyse qualitative. Cette analyse peut également être réalisée par la technique de résonance magnétique nucléaire (RMN) [5, 28].

I.2.4. Propriétés physico-chimiques des huiles essentielles

Les huiles essentielles ont un certain nombre de propriétés physico-chimiques communes malgré la différence dans leur composition et ces propriétés peuvent être résumées comme suit :

- Les HEs sont généralement incolores, mais cela dit elles possèdent une teinte jaune pâle lorsqu'elles viennent d'être préparées ;
- Elles sont liquides à température ambiante (ordinaire) et certaines d'entre elles cristallisent à basse température. Chaque HE est unique et se caractérise par une odeur, une couleur, une viscosité et des propriétés spécifiques ;
- Elles sont volatiles et entraînable à la vapeur d'eau, leur densité est faible pour les huiles essentielles à forte teneur en monoterpènes et inférieur à celle de l'eau (inférieur à 1) sauf quelques exceptions ;
- Indice de réfraction qui varie essentiellement avec la teneur en monoterpènes et en dérivés oxygénés. Une forte teneur en monoterpènes donnera un indice élevé. Cependant, une teneur élevée en dérivés oxygénés produira l'effet inverse ;
- Solubles dans les alcools à titre alcoométrique élevé, dans la plupart des solvants organiques et dans tout type de corps gras (liposolubles) mais peu solubles dans l'eau ;
- Dotées d'un pouvoir rotatoire puisqu'elles sont formées principalement de composés asymétriques ;
- Très altérables, sensibles à l'oxydation et ont tendance à se polymériser donnant lieu à la formation de produits résineux, il convient alors de conserver les huiles à l'abri de la lumière et de l'air [5, 24, 30].

I.2.5. Les méthodes d'extraction des huiles essentielles

La production et la consommation mondiales d'huiles essentielles augmentent très rapidement d'année en année. La technologie de production est un élément essentiel pour améliorer le rendement global ainsi que la qualité de l'huile essentielle. Les huiles essentielles sont obtenues à partir de matières premières végétales par plusieurs méthodes d'extraction.

En effet, il existe plusieurs méthodes traditionnelles et modernes pour extraire les huiles essentielles. Les principales méthodes sont basées sur l'entraînement à la vapeur, la solubilité et la volatilité. Le choix de la méthode la mieux adaptée se fait en fonction de la nature de la matière végétale à traiter, des caractéristiques physico-chimiques de l'essence à extraire, de l'usage de l'extrait et l'arôme du départ au cours de l'extraction [28].

I.2.5.1. Méthodes classiques

I.2.5.1.1. Hydrodistillation

Le principe de l'hydrodistillation est celui de la distillation des mélanges binaires non miscibles. Cette technique consiste à mettre directement le matériel végétal à traiter, qu'il soit intact ou broyé (turbo-distillation), dans un alambic (ballon) avec l'eau bouillante. La montée de la chaleur permet l'éclatement des molécules odorantes contenues dans les cellules végétales [27], l'HE forme avec la vapeur d'eau, un mélange azéotropique, puis, les vapeurs qui en résultent sont condensées sur une surface froide (réfrigérant) et l'huile essentielle se sépare de l'hydrolat par simple différence de densité [5].

Cette méthode est simple dans son principe et ne nécessite pas un appareillage coûteux. Cependant un chauffage prolongé et trop puissant engendre la dégradation de certaines molécules aromatiques [26]. En plus, à cause de l'eau, de l'acidité, de la température du milieu, il peut se produire des réactions d'hydrolyse, de réarrangement, d'oxydation, d'isomérisation, etc. qui peuvent très sensiblement conduire à une dénaturation [28].

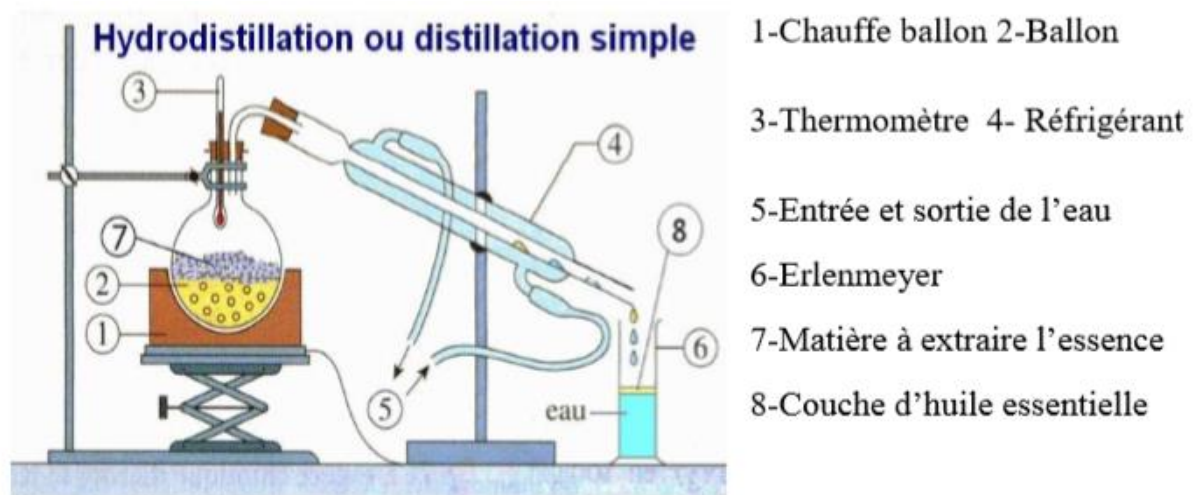


Figure I.9 : Schéma du principe de la technique d'hydrodistillation [5].

I.2.5.1.2. Distillation par entraînement à la vapeur d'eau

Cette technique ne met pas directement en contact l'eau et la matière végétale, contrairement à la technique d'extraction par hydrodistillation.

Elle consiste en une chaudière qui fournit de la vapeur d'eau, en dessus de la chaudière se trouve une grille où est déposée la matière végétale (à sec), la vapeur d'eau détruit la structure des cellules végétales pour libérer les molécules odorantes sans subir d'altérations majeures [31], libérant ainsi l'HE qui est vaporisée sous forme d'un mélange d'eau et d'HE. Le mélange passe

alors par un condenseur et un essencier, pour ensuite être séparé en une phase organique (qui est l'HE) et une phase aqueuse [5].

L'avantage de cette technique réside en l'abaissement de la température de distillation ; les composés sont donc entraînés à des températures beaucoup plus basses que leur température d'ébullition. Ainsi, les composés volatils et l'eau distillent simultanément à une température inférieure à 100 °C sous pression atmosphérique normale ce qui évite leur décomposition. Ainsi, des substances ayant de hauts points d'ébullition peuvent être extraites [6, 31].

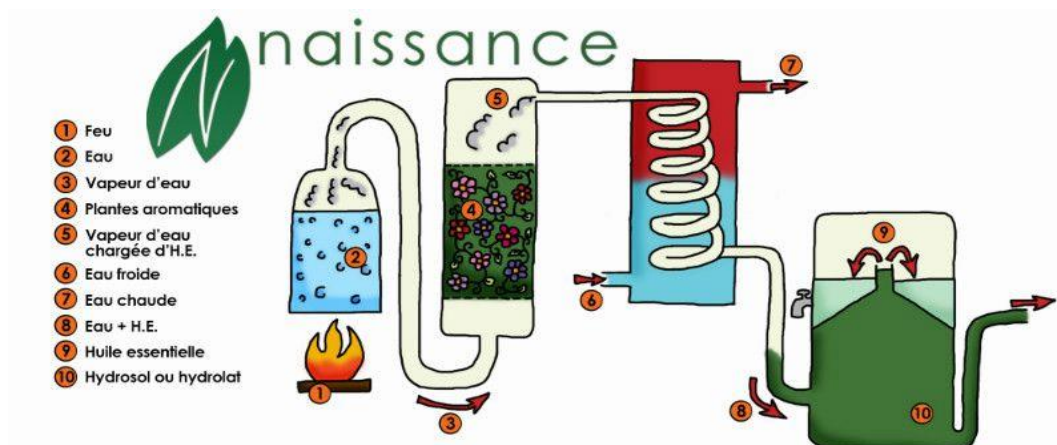


Figure I.10 : Montage d'extraction par entraînement à la vapeur (Site internet 3).

1.2.5.1.3. Extraction par solvant organique (soxhlet)

Cette méthode est utilisée pour les organes végétaux présentant une concentration en essence relativement faible ou pour les essences que l'on ne peut extraire par distillation.

Elle est basée sur le pouvoir qu'ont certains solvants organiques à dissoudre les composants des huiles essentielles. Le procédé consiste à épuiser le matériel végétal par un solvant à bas point d'ébullition qui par la suite, sera éliminé par distillation sous pression réduite. Le produit ainsi obtenu est un résidu cireux, très coloré et très aromatique appelé « concrète ». Cette concrète pourra être par la suite brassée avec de l'alcool absolu, filtrée et glacée pour en extraire les cires végétales. Après une dernière concentration, on obtient une « absolue » [28,32].

L'extraction par les solvants est très coûteuse à cause du prix de l'équipement et de la grande consommation des solvants. Un autre désavantage de cette extraction par les solvants est leur manque de sélectivité ; de ce fait, la toxicité des solvants et de nombreuses substances lipophiles (huiles fixes, phospholipides, caroténoïdes, cires, coumarines, etc.) peuvent se retrouver dans le mélange pâteux et imposer une purification ultérieure [28, 29].

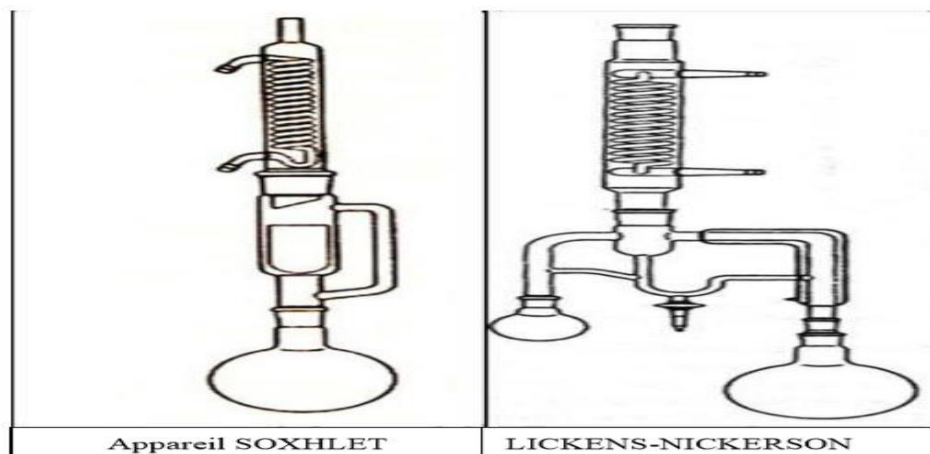


Figure I.11 : Montage d'extraction par solvant [26].

I.2.5.1.4. Méthode d'hydrodiffusion

L'hydrodiffusion, est une co-distillation descendante. Dans ce procédé, le végétal est disposé dans un parallélépipède métallique grillagé. On soumet donc le végétal à une pulsion de vapeur d'eau, saturée et humide, mais jamais surchauffée de haut en bas et à pression réduite. La forme de l'appareillage permet une meilleure répartition des charges. La vapeur d'eau emporte avec elle toutes les substances volatiles. L'huile essentielle est recueillie grâce à un collecteur qui permet un équilibre avec la pression atmosphérique. On peut aussi préciser qu'il y a un procédé de cohobation qui renvoie dans la chaudière toutes les eaux qui sont séparées des huiles [33]. L'avantage de cette méthode est d'être plus rapide donc moins dommageable pour les composés volatils. Cependant, l'huile essentielle obtenue avec ce procédé contient des composés non volatils ce qui lui vaut une appellation spéciale : « essence de percolation ». De plus, l'hydrodiffusion permet une économie d'énergie due à la réduction de la durée de la distillation et donc à la réduction de la consommation de vapeur [5].

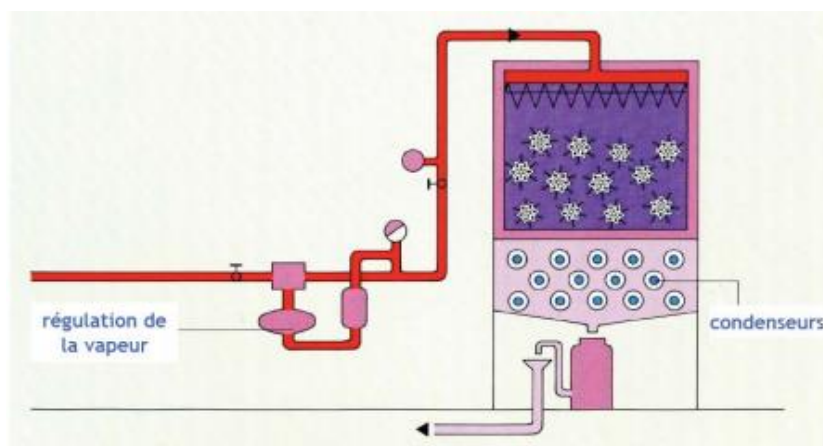


Figure I.12 : Schéma du procédé d'hydrodiffusion [33].

I.2.5.2. Méthodes innovantes

I.2.5.2.1. Extraction par des solvants supercritiques (CO₂)

L'originalité de cette technique d'extraction réside dans le type de solvant employé : le CO₂ Supercritique. Au-delà du point critique (P = 73,8 bars et T = 31,1 °C), le CO₂ possède des propriétés intermédiaires entre celles des liquides et celles des gaz ce qui lui confère un bon pouvoir d'extraction, qui plus est, facilement modulable en jouant sur les conditions de température et de pression [5, 26].

C'est une méthode qui ne nécessite pas de chaleur ou des solvants chimiques. Lorsque la température du CO₂ est maintenue à environ 31 ° C, sous pression, il agit comme un fluide et dissout la partie soluble de la plante dans le CO₂, le charge en composé à extraire ensuite, il est détendu et passe en phase gazeuse et finalement se sépare du composé extrait [16, 29].

Cette technique présente énormément d'avantages. Tout d'abord, le CO₂ supercritique est un solvant idéal puisqu'il est naturel, inerte chimiquement, ininflammable, non toxique, sélectif, aisément disponible et peu coûteux. De plus, il s'élimine facilement de l'extrait sans laisser de résidus, le rendement est beaucoup supérieur par rapport aux autres techniques d'extraction. Outre ces avantages, le principal point fort est la qualité irréprochable de l'extrait puisqu'aucun réarrangement ne s'opère lors du processus. Son point faible est le coût très élevé de son installation [31].

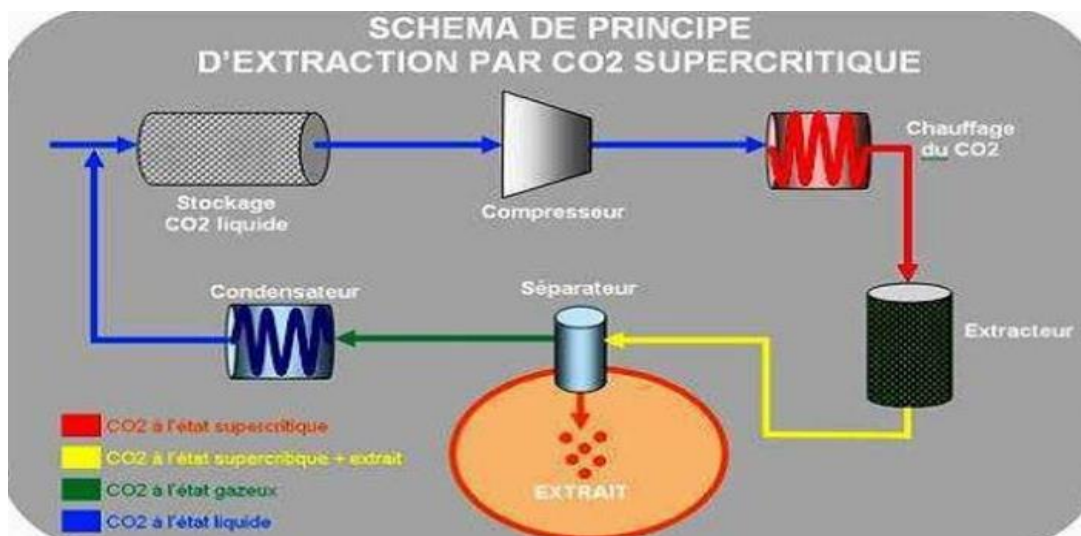


Figure I.13 : Technique d'extraction par CO₂ supercritique [16].

I.2.5.2.2. Extraction par micro-ondes

Le procédé d'extraction par micro-ondes appelé « Vacuum Microwave Hydrodistillation (VMHD) » consiste à extraire l'huile essentielle à l'aide d'un rayonnement micro-ondes d'énergie constante et d'une séquence de mise sous vide [28].

Dans ce procédé la matrice végétale est chauffée par micro-ondes dans une enceinte close où la pression est réduite de manière séquentielle, les espèces végétales sont chauffées par micro-ondes, les composés volatils sont entraînés par la vapeur d'eau formée à partir de la plante elle-même et sont alors récupérés par condensation, refroidissement et décantation.

Ce type d'extraction nous permet un gain de temps et d'énergie (température plus basse) considérable avec un taux de rendement élevé [5, 31].

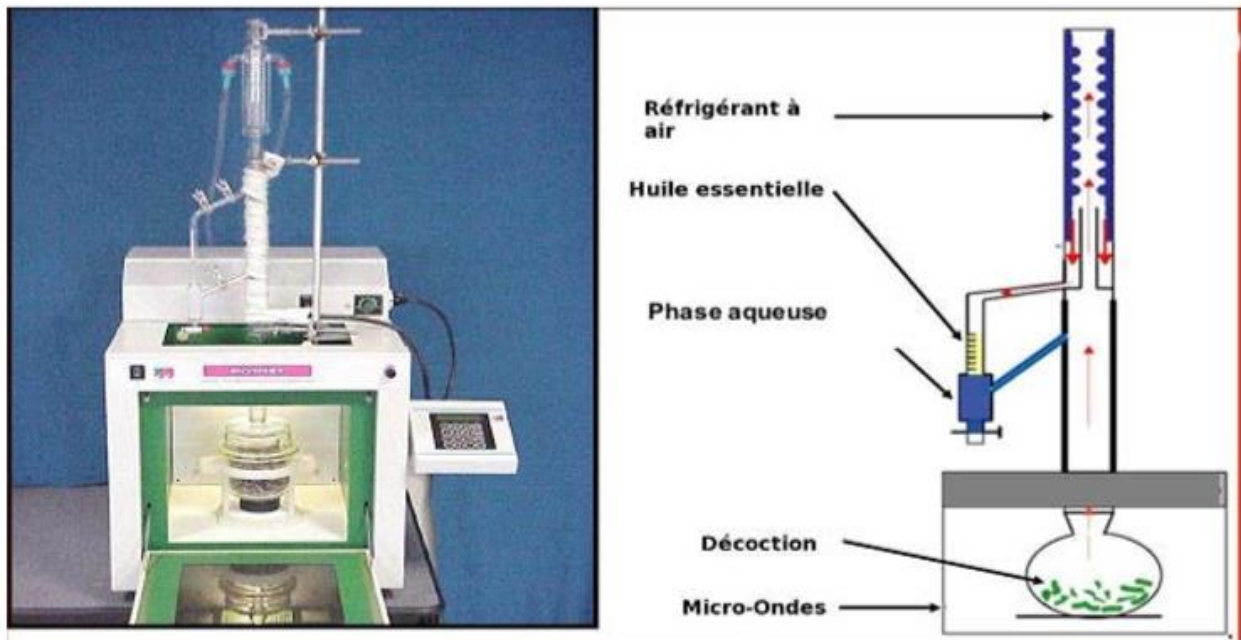


Figure I.14: Dispositif de l'extraction assistée par micro-ondes [16].

I.2.6. La composition chimique d'HE du Cyprès Vert (*Cupressus Sempervirens*)

L'analyse des huiles essentielles des rameaux et des cônes du *cupressus sempervirens* avec la méthode de CG-SM varie d'une étude à l'autre, le nombre de composés chimiques identifiés dans ces études varie de 21 à 67. Le tableau (I.1) représente les principaux composés chimiques d'HE pour les rameaux et les cônes du *cupressus sempervirens*.

Tableau I.1: Composition chimique de l'HE de *Cupressus sempervirens* (les rameaux et les cônes) par CG-SM.

N°	Composés	Référence: [34]		Référence: [35]	
		Rameaux (%)	RI	Cônes (%)	RI
1	α -Pinène	41,07	983	48.2	930
2	β -pinène	1,454	1100	1,4	969
3	Terpinolène	7,10	1222	3.9	1077
4	Delta-3-caréne	16,52	1705	19.0	1003
5	Myrcène	1,655	1083	3.0	981
6	Limonène	4,18	1882	2.5	1021
7	α -terpineol	0,46	1027	2.2	1175
8	Terpinène-4-ol	1,52	1427	1,6	1164
9	Bornéol	1,47	1417	0.3	1151
10	α -humolène	0,38	1776	0,1	1447
11	β -caryophyllène	0,96	1519	0,2	1421
12	δ -Cadinene	0,46	1133	0.2	1516
13	D-Germacrène	1,22	1713	Tr	1472
14	Cedrol	5,05	1142	3.3	1595
15	Acétate alpha terpényle	2,85	1278	2,2	1333
16	Acétate de bornyle	1,20	1283	1,20	1283

Selon ces études, généralement l' α -Pinène, le delta-3-caréne, le cedrol, le Terpinolène, le Limonène et l'acétate d' α -terpényle ont été considérés comme les principaux composants sur différentes parties de *C.sempervirens* (les rameaux et les cônes).

En outre, la richesse de l'HE de *C. sempervirens* en α -pinène a été confirmée par plusieurs auteurs dans différents pays (tableau I.2).

Tableau I.2: Principaux constituants des huiles essentielles de *C. sempervirens* précédemment signalées de différentes origines.

Pays	Partie utilisée	Principaux composés	Références
Iran	Feuilles	α -pinene (30%), Δ -3-carene (24%), terpinolene (6.6%), α -terpenyl acetate (6.6%).	[36]
	Cônes	α -pinene (39%), Δ -3-carene (24%), α -terpenyl acetate (5.6%).	
Italie	Feuilles	α -pinene (19.3%), sabinene (39.6%), limonene (7.31%), zingibirene (6.9%), δ -terpinene (6.14%), δ -cadinene (5.45%).	[37]
Grèce	Cônes	α -pinene (39.54%) and γ -terpinene (11.56%).	[38]
Algérie	Feuilles	α -pinene (47.00 - 52.76%), δ -3-carene (19.35 - 21.13%), α -terpinyl acetate (4.10 - 6.47%), cedrol (2.03 - 3.92%), myrcene (3.11 - 3.48%) and limonene (2.28 - 3.31%).	[39]
Algérie	Feuilles	α -pinene (2.8 - 44.9%), δ -3-carene (31 - 10.6%) and α -terpinyl acetate (5.5 - 12.0%)	[40]
Algérie	Feuilles	α -pinene (60.5%), cedrol (8.3%),	[41]
Tunisie	Rameaux	α -pinene (20%), δ -3-carene (22.9%), α -terpinolene (9.4%), α -terpinyl acetate (7.5%), limonene (5.1%)	[22]
Tunisie	Cônes	α -pinene (47.51%), α -cedrol (7.40, 4.11%).	[42]

I.2.7. Les principaux extraits de HE du *cupressus sempervirens*

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.

Propriétés physicochimiques

- Formule moléculaire : C₁₀ H₁₆ ;
- Masse moléculaire : 136,23 g / mol ;
- Point d'ébullition : 156,1 ° C ;
- Point de fusion : -62 ° C ;
- Solubilité : insoluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol, le chloroforme, l'éther, l'acide acétique, l'acide glacial ;
- Densité : 0,8592 à 20 ° C / 4 ° C **[43]**.

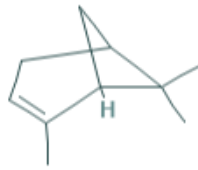


Figure I.15 : Structure de α -pinène en 2D.

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

Propriétés physicochimiques

- Formule moléculaire : $C_{10}H_{16}$;
- Masse moléculaire : 136,125 g / mol ;
- Point d'ébullition : 170 ° C ;
- Densité : 0,86 à 20 ° C [44].

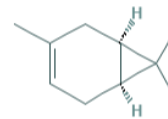


Figure I.16 : Structure de delta-3-carene en 2D.

Cedrol : est un sesquiterpénoïde cédrane et un alcool tertiaire.

Propriétés physicochimiques

- Formule moléculaire : $C_{15}H_{26}O$;
- Masse moléculaire : 222,37 g / mol ;
- Point d'ébullition : 286 ° C ;
- Point de fusion : 86,0 ° C ;
- Densité : 0,9479 g / cm³ à 90 ° C ;
- Odeur : Boisé-terreux ;
- Solubilité : dans l'eau , 11,3 mg / L à 25 ° C ;
- Indice de réfraction : 1,4825 à 90 ° C [45].

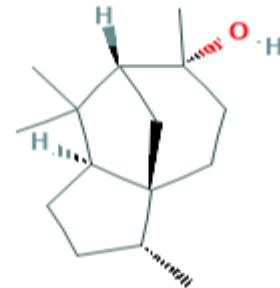


Figure I.17 : Structure de cedrol en 2D.

CHAPITRE II

Chapitre II

LES HUILES ESSENTIELLES COMME INHIBITEURS DE CORROSION

En plus de l'utilisation des huiles essentielles dans nombreux domaines, elles sont devenues une source d'inhibiteurs écologiques qui garantissent une efficacité élevée à un prix relativement moins cher. Ces types d'inhibiteurs ne contiennent ni des métaux lourds, ni des composés toxiques et ils présentent l'avantage d'être biodégradables. L'utilisation de ces inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui assure la protection des matériaux contre la corrosion, lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le milieu acide chlorhydrique.

II.1. Définition de la corrosion

La définition officielle du terme corrosion, donnée par la norme ISO 8044, est la suivante : «interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. »

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [46]. C'est pourquoi, la corrosion est définie généralement comme une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement comme illustré dans la Figure II.1 [47].

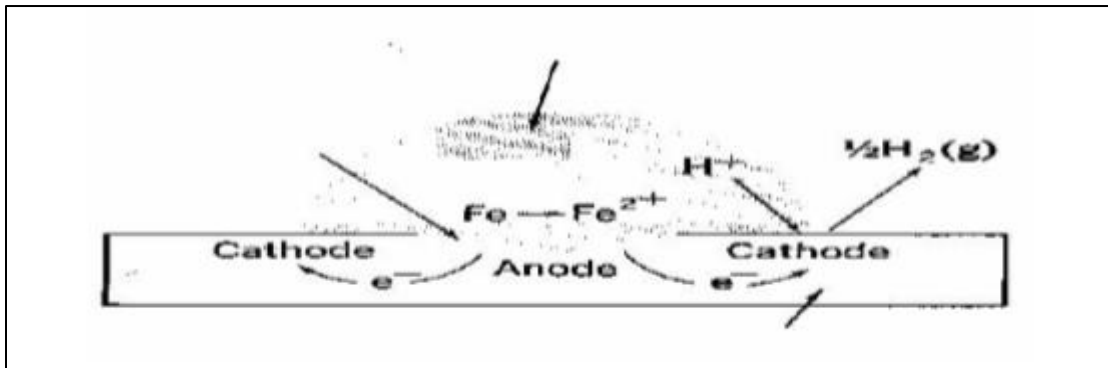


Figure II.1 : Schéma du phénomène de corrosion [47].

Une réaction d'oxydo-réduction ne peut donc avoir lieu que si les électrons cédés par l'oxydation du métal sont captés par un autre couple oxydo-réducteur correspondant à la réaction de réduction du moteur de corrosion.

- La réaction globale de corrosion peut être schématisée comme suit :

Métal+ Ox (agent oxydant) → métal oxydé+ Red (agent réducteur) [48].

II.2. Les types de corrosion

II.2.1. Corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase liquide ou gazeuse [47]. Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique en absence d'électrolyte et, le plus souvent, à température élevée. Donc la corrosion purement chimique exclue le passage d'un courant électrique [49].

Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique.

Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement [47].

II.2.2. Corrosion biochimique

L'existence des organismes vivants dans la nature peut modifier localement les milieux et les rendre très agressifs [50], ce type de corrosion correspond à l'attaque directe ou indirecte des métaux par des bactéries. Celles-ci peuvent produire des composés, par exemple le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux ou des acides organiques qui attaquent le métal. L'attaque bactérienne apparaît en particulier dans les canalisations enterrées, les structures immergées et les pipelines pétroliers [51].

II.2.3. Corrosion électrochimique

C'est l'attaque des métaux dans les électrolytes en raison de l'existence d'une hétérogénéité dans le système (métal -réactif), il s'agit de l'ensemble des réactions d'oxydoréductions, qui l'entraîne à la formation de micro piles anode-cathode, le courant débite une différence de potentiel existant entre l'anode et la cathode et les zones qui constituent les anodes sont attaquées. La quantité de courant qui traverse cette pile est proportionnelle à la quantité de métal qui se corrode [50].

II.3. Les facteurs de la corrosion

Les processus de corrosion dépendent d’un grand nombre de facteurs en relation les uns avec les autres de manière complexe pouvant réagir avec un effet de synergie. Ces facteurs sont classés en quatre principaux groupes présentés dans le tableau II-1 [46]:

Tableau II-1: Les principaux facteurs de corrosion [47, 49, 51, 52].

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs Métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d’emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif ; • Teneur en Oxygène, en impuretés en gaz dissous (CO₂, NH₃, H₂S, ...); • Ph du milieu, salinité, résistivité • Température, pression ; • la présence de bactéries et la vitesse d’écoulement. 	<ul style="list-style-type: none"> • Composition d’alliage, hétérogénéités, cristallines, • Procédés d’élaboration ; • Impuretés dans l’alliage, inclusions ; • La tendance à la passivation ; • Traitements thermiques, mécaniques. 	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface, défauts de fabrication ; • Forme des pièces ; • Emploi d’inhibiteurs ; • Procédés d’assemblage (couples galvaniques, soudures, etc.). 	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement ; • Tensions mécaniques ; • Température-modalités d’accès de l’oxygène ou autre gaz dissout ; • Modification des revêtements protecteurs ; • Apparition d’un dépôt (calcaire ou autre).

Le rôle de certains facteurs cités du tableau, qui ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, est détaillé dans ce qui suit :

➤ **Effet de la température**

Généralement, l’augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L’importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [53].

➤ **Effet de l'acidité**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [49].

II.4. Protection et lutte contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un équipement notamment pour des industries. Le choix des moyens de protection doit être soigneusement analysé, nous ne citons ici que les principaux procédés applicables à l'anticorrosion :

- L'isolation électrique du métal par un élément organique ou minéral (revêtement, peinture, ...);
- Emploi d'alliage passivable (tels que les aciers inoxydables);
- L'action isolante par un métal plus noble (recouvrement du métal par un métal plus noble);
- Protection électrochimique : protection cathodique par anode sacrificielle ou la protection par courant imposé ou potentiel imposé et une protection anodique ;
- L'action physico-chimique de substances dites inhibitrices, qui sont absorbées à la surface et la protègent du milieu [48, 49].

II.5. Inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même (choix du matériau intrinsèquement résistant à la corrosion), mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Il ne s'agit pas, cependant, de modifier la nature de ce milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (molécule isolée, mélange de molécules) en faible quantité au milieu corrosif [54].

L'inhibiteur agit comme une barrière entre le métal et le milieu (formation d'oxydes, formation d'un film, modification de la cinétique des réactions, etc.). La protection obtenue par un inhibiteur peut être permanente ou temporaire [51].

Par ailleurs, la définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [55].

II.5.1. Propriétés des inhibiteurs

Outre son mécanisme d'action, un inhibiteur doit avoir certaines propriétés fondamentales :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants;
- Être stable aux températures d'utilisation ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Être efficace dans les conditions d'utilisation ;
- Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement ;
- Peu onéreux par rapport aux économies qu'il permet de réaliser [47].

II.5.2. Classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux), soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [56].

II.5.2.1. Selon la nature des molécules de l'inhibiteur

➤ Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques ont connu un développement de plus en plus élevé avec le temps en termes d'inhibiteur de corrosion, leur utilisation est actuellement préférée à celles de l'inhibiteur inorganique pour des raisons d'écotoxicités essentiellement [57]. Ils agissent par un processus d'adsorption de surface, désigné comme un film protecteur, constitué d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels

amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercaptan (-SH), phosphorâtes (-PO₃H₂), sulfonâtes (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal [47]). Un des inconvénients de ces molécules est leur dégradation à haute température. En augmentant la température, les inhibiteurs organiques se détériorent et perdent de leur pouvoir anticorrosion [51].

➤ ***Inhibiteurs inorganiques (minéraux)***

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ces composés sont ioniques et ce sont leurs produits de dissociation dans l'eau qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations) [54]. Ils ont tendance à se combiner avec soit l'ion métallique, soit l'anion hydroxyde (OH⁻) pour former des composés peu solubles qui précipitent. Le précipité ainsi obtenu forme un film imperméable et protecteur [51]. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [46].

II.5.2.2. Selon les mécanismes d'action électrochimique

➤ ***Les inhibiteurs anodiques***

Dans le cas d'une protection par inhibiteurs anodiques, ces derniers forment un film sur les surfaces anodiques en bloquant la réaction électrochimique de dissolution du métal [54]. Ils diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées [46].

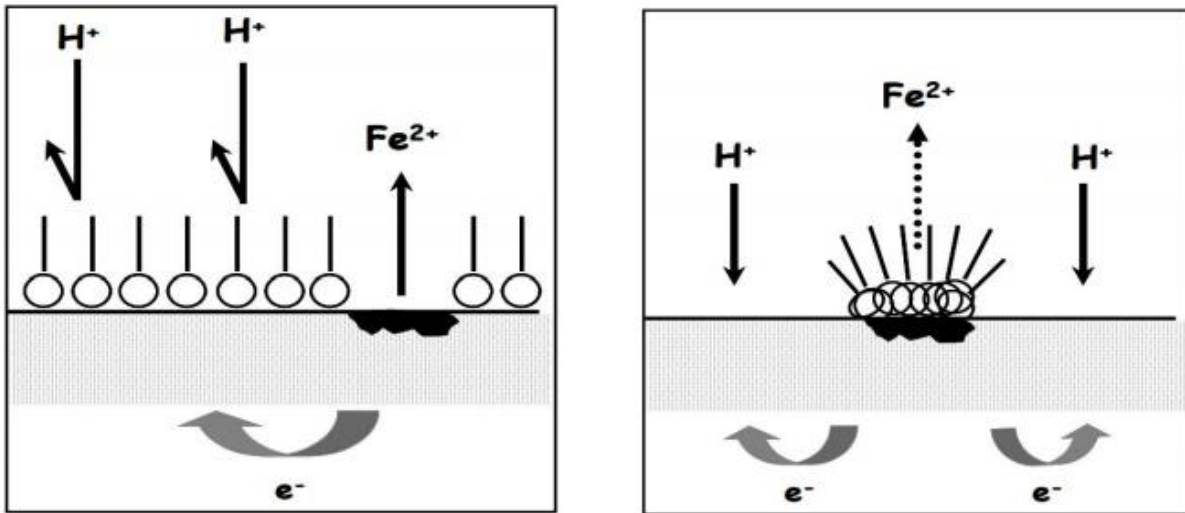
➤ ***Les inhibiteurs cathodiques***

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, bloquant les sites cathodiques et diminuent l'intensité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée [47].

➤ ***Les Inhibiteurs mixtes***

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion. Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de

l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant anodique et cathodique. La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal [46].



a- Blocage des sites CATHODIQUES

b- Blocage des sites ANODIQUES

Figure II. 2: Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

II.5.2.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale

➤ *Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique*

Ce sont en général des inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur. Cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées [49]. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption [54].

➤ *Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat*

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Ces inhibiteurs ne se contentent pas ainsi d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [55].

II.6. Lutte contre corrosion par des inhibiteurs naturels à base des huiles essentielles

La plupart des inhibiteurs utilisés présentent une bonne action anticorrosive, mais ils sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents au système de l'organisme tels que les reins ou le foie, ou de perturber le système enzymatique dans le corps.

La non-toxicité reste le point faible des molécules inhibitrices actuellement utilisées. En effet, un certain nombre d'entre elles sont sur le point d'être interdites et c'est pour cela que les recherches tendent à proposer des molécules moins dangereuses et plus respectueuses pour l'environnement [49].

Les huiles et les extraits de plantes sont devenus une source importante d'inhibiteurs écologiques qui garantissent une efficacité élevée à un prix relativement moins cher. Ces types d'inhibiteurs ne contiennent ni des métaux lourds, ni des composés toxiques et ils sont biodégradables [58].

Dans notre travail, nous nous sommes proposés d'étudier l'effet de l'huile essentielle de Cyprés, extraite par hydrodistillation, comme inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide.

CHAPITRE III

CHAPITRE III :

Matériel et méthodes

Ce chapitre est dédié à la présentation du protocole d'extraction de l'huile essentielle du *cupressus sempervirens.L* par la méthode d'hydrodistillation, et d'analyser la qualité de cette dernière par les méthodes physico-chimiques ainsi que l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de cette huile sur l'acier doux.

Nous présenterons ainsi la description des matériaux, l'ensemble des procédés expérimentaux et toutes les techniques analytiques réalisées au sein de cette étude.

III.1. Extraction des huiles essentielles

III.1.1. Matière végétale

L'extraction des huiles essentielles a été réalisée à partir des deux parties de *Cupressus Sempervirens. L* (rameaux et cônes) fraîches et sèches.

Les parties sèches : ont été récoltées au mois d'aout 2020 dans la région de Héliopolis, une commune situé à 5 km de la ville de la wilaya de Guelma. L'ensemble de la récolte a été séché pendant 20 jours à l'air libre dans un endroit sec, à l'abri de la lumière. La plante ensuite est ramené au laboratoire ou elle subit divers traitements ; les rameaux ont été séparés des grandes tiges et les cônes ont été broyés.

Les parties fraîches : ont été récoltées de la même zone, puis ont été débarrassées de tous les éléments étrangers, et mixées jusqu'à l'obtention des plus petits morceaux possibles. Ces opérations peuvent influencer sur le résultat de l'extraction.

III.1.2. Matériel utilisé

- Balance analytique de précision ;
- Chauffe ballon ;
- Ballon de 1 L ;
- Ampoule à décanter ;
- Serpentin de refroidissement ;
- Matériel végétal ;
- Eau distillée ;

- Bêchers ;
- Thermomètre.

III.1.3. Protocole de l'hydrodistillation

L'extraction des huiles essentielles des cônes et les feuilles du cyprès a été effectuée par la méthode d'hydrodistillation dans un appareil de type Clevenger (**figure III.1**). L'appareil a été nettoyé à l'acétone puis rincé à l'eau distillée afin d'éliminer les poussières et les graisses probablement présentes dans l'appareil afin d'éviter toute contamination de l'huile au cours de l'extraction.



Figure III.1. : Montage de l'hydrodistillation

Ce montage est constitué d'un chauffe ballon, un ballon de 1L, une colonne de condensation de la vapeur (réfrigérant) et un collecteur en verre qui reçoit les extraits de la distillation. Le procédé fonctionne à la pression atmosphérique et à une température constante. Cette extraction a duré quatre à cinq heures pour chaque partie de la plante *Cupressus sempervirens*. Le protocole de l'extraction est le suivant:

- Introduire la masse végétale (rameaux ou bien les cônes) dans un ballon ;
- Ajouter une quantité suffisante d'eau distillée sans pour autant remplir le ballon pour éviter les débordements de l'ébullition ;
- Le mélange est porté à ébullition à l'aide d'un chauffe ballon ;

- Les cellules végétales éclatent et libèrent les molécules odorantes, lesquelles sont alors entraînées par la vapeur d'eau créée ;
- Les vapeurs chargées d'huile essentielle passent à travers le serpentin de refroidissement puis dans une ampoule à décanter ;
- En fin de distillation, l'ampoule à décanter contient deux phases, une phase aqueuse (eau aromatique) et une phase organique (huile essentielle), moins dense que l'eau ;
- On ajoute environ 3 g de NaCl au mélange et on agite jusqu'à dissolution complète du sel, La solubilité de l'huile essentielle étant moins importante dans l'eau salée que dans l'eau.

III.4. 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 : stocker dans l'obscurité et dans des flacons opaques, bruns de préférence.
3. L'oxygène : les flacons doivent être hermétiquement fermés [26].

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

III.5. Caractérisation des huiles essentielles

III.5.1. Les propriétés physico-chimiques et organoleptiques

Les caractéristiques organoleptiques (apparence, couleur, odeur et goût) étaient autrefois les seules indications permettant d'évaluer la qualité d'une huile essentielle, mais comme ces propriétés ne donnent que des informations très limitées sur ces essences, il est nécessaire de faire appel à d'autres techniques de caractérisation plus précises. La qualité d'une huile essentielle et sa valeur commerciale sont définies par des normes admises et portant sur les indices physicochimiques.

III.5.2. Le rendement

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

$$R = \left(\frac{m}{m_0} \right) \times 100$$

Où m : masse d'huile essentielle en (g).

m_0 : masse de la matière végétale sèche en (g).

R : Rendement de l'huile essentielle en pourcentage.

III.5.3. Densité relative d^{20}

La densité relative à 20 °C d'une huile essentielle est le rapport entre la masse d'un certain volume d'HE et la masse du même volume d'eau distillée pris à la même température.

A l'aide d'un pycnomètre, des volumes égaux de 1 ml d'HE et d'eau sont pesés successivement à l'aide d'une balance électronique de précision à une température bien définit.

$$d^{20} = \frac{m_2 - m_3}{m_1 - m_3}$$

Où m_1 : masse du pycnomètre et de l'eau.

m_2 : masse du pycnomètre et de l'huile essential.

m_3 : masse du pycnomètre (seringue vide).

Si l'expérience est effectuée à la température T , un facteur de correction est à adjoindre suivant la formule ci-après :

$$d^{20} = \frac{m_2 - m_3}{m_1 - m_3} + 0.0007 (T - 20)$$

Où : T = température ambiante en °C au cours de la manipulation [59].

III.5.4. 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.

La mesure de l'indice de réfraction des huiles essentielles a été effectuée à l'aide d'un réfractomètre (**figure III.2**). Après nettoyage de l'appareil, on place 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 lecture.



Figure III.2 : Réfractomètre.

Une 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 :

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

Où : 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 [26].

L'indice de réfraction des huiles essentielles est généralement élevé. Il est supérieur à ceux de l'eau à 20°C = 1.3356.

III.5.5. Indice d'acide

C'est le nombre de milligramme de KOH nécessaire à la neutralisation des acides libres contenus dans l'huile essentielle. Les acides libres sont neutralisés par une solution d'éthanol titrée de KOH, c'est-à-dire la mesure d'indice acide est réalisée par un simple titrage.

0.2g d'huile essentielle sont introduits dans un erlenmeyer de 25ml ; on ajoute 5ml d'éthanol neutralisé et 3 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 est donné par la formule suivante :

$$I_A = \frac{5.61 \times v}{m}$$

Où : v : Volume de réactif titrant KOH en (ml).

m : la masse de l'huile essentielle (g).

III.5.6. 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 modulabilité, 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 ultra-violets). 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 [60].

• Protocole de séparation par CCM

- 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 chaque extrait donne une bonne séparation et une visibilité acceptable des spots, et une visualisation par la lampe UV.



Figure III.3 : Lampe UV.

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 :

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

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 la même R_f).

III.5.7. Spectromètre infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse qualitative et quantitative qui permet de caractériser les principales fonctions d'une molécule organique. Le rayonnement infrarouge est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle du micro-onde [4].

Un spectre infrarouge représente généralement la transmittance, c'est-à-dire la proportion de lumière transmise à travers l'échantillon, en fonction du nombre d'onde (400-4000 cm^{-1}). Présentant des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé.

- L'appareil utilisé dans cette analyse (figure III.4) est un spectrophotomètre de type Agilent Technologies Cary 360 FTIR. Le test est piloté par ordinateur et est réalisé en mode ATR avec une vitesse de résolution de 4 cm^{-1} /min et une cumulation de 16 scans.

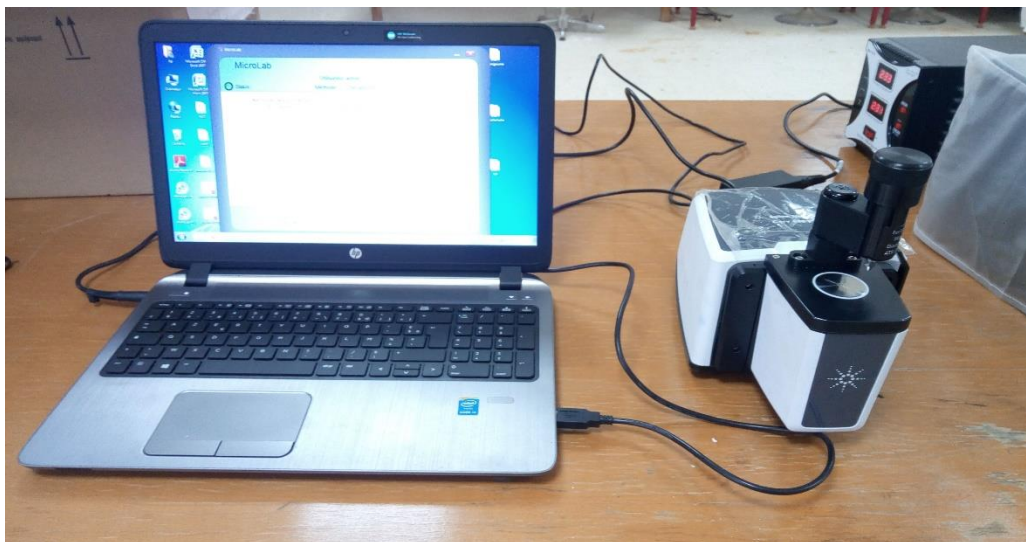


Figure III.4: Le spectromètre infrarouge (IRTF).

L'identification d'une structure moléculaire à partir du spectre IR peut être réalisée par une comparaison entre les bandes d'absorption de nos spectres IR et ceux de composés connus (tableau III.1).

Tableau III.1 : Tableau spectroscopique des liaisons absorbants dans l'IR (classement par fonction) [6, 61].

Fonction	Liaison	Nombres d'onde (cm^{-1})	intensité
Alcane	C-H	2850-3000	forte
	C-C	800-1000	Moyenne
Alcène	C-H (C trigonal)	3010–3100	Variable
	C=C	1620–1680	variable
Alcool	O-H libre	3500–3700	Forte; fine
	O-H lié	3200–3600	Forte; large
Aldéhyde	C=O	1650–1730	forte
	C-H (C trigonal)	2800–3000	M; 2 pic
Cétone	C=O	1650–1730	forte
Acide carboxylique	C=O	1680–1710	forte
	O-H	2500–3200	F à M ; large
	C-O	1210–1320	forte

Ester	C=O	1700–1740	forte
	C-O	1000–1250	2 pics ou plus
Amine	N-H	3100–3500	M
	C-N	1000-1250	F ou M
Amide	N-H	1560–1640	F
	C=O	1650–1700	-
Aromatique	C-H	3000-3100 690-900	-
	C-H déformation	860-800	-
	C=C	1450-1600	-
Chloro-alcane	C-Cl	700-800	F
Bromo-alcane	C-Br	600-750	F
Iodo-alcane	C-I	500-600	F

O-H_{libre} : sans liaison hydrogéné ; O-H_{lié} : avec liaison hydrogéné.

C_{tri} : correspond au carbone trigonal (engagé dans une double liaison)

III.5.8. Analyse par spectroscopie UV-VIS

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse et d'identification des espèces chimiques ainsi la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon. Elle se réalise à l'aide d'un spectrophotomètre. L'absorption dans le domaine UV-visible est due au passage d'un niveau électronique à un autre d'énergie supérieure avec changement des niveaux de vibration et de rotation ; au cours de ce processus, un électron passe d'une orbitale moléculaire à une autre d'énergie supérieure [62].

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 de type LANGE DR 6000 (figure III.5) et le solvant utilisé pour la dilution d'huile essentielle est le cyclohexane.



Figure III.5 : Spectrophotomètre UV-Vis de type LANGE DR 6000.

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

D'une manière générale, pour chaque matériau il existe une famille d'inhibiteurs propices à une protection satisfaisante face à la corrosion. Afin de tester l'huile extraite dans la première partie de notre étude nous nous sommes proposés de l'appliquer comme inhibiteur de corrosion sur une plaque d'acier doux dans un milieu acide HCl (1 M).

III.2.1. Etude gravimétrique de l'inhibition de la corrosion

Matériau testé

Les études sont effectuées sur un échantillon en acier doux 14 sous forme rectangulaire, dont la composition chimique (%) est donnée dans le tableau suivant :

Tableau III.2: Composition chimique de l'acier doux 14.

Composants	Fe	C	Mn	Si	P	S	Al	Cu	Cr	Ni
Pourcentage	0,509	0,07	0,27	0,039	0,008	0,008	0,031	0,042	0,009	0,014

Préparation des échantillons

Pour une préparation préliminaire des surfaces de nos échantillons nous avons taillé tous les échantillons, suivie d'un polissage réalisé par une polisseuse mécanique munie d'un papier abrasif de différentes granulométries de (80, 120, 180, 240, 400, 800, 1200,2000) afin d'obtenir un état de surface adéquat. Ensuite, les échantillons sont nettoyés à chaque fois à l'aide de l'acétone ou bien avec de l'eau distillée et on fini par un séchage à l'air afin d'éviter la formation immédiate des

produits de corrosion. Ces traitements sont nécessaires afin de rendre la surface chimiquement active.



Figure III.6 : Polisseuse mécanique

Figure III.7 : Echantillon après polissage

III.2.2. Test de corrosion

Milieu corrosif

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

Tableau III.3 : Les propriétés physico-chimiques de l'acide chlorhydrique.

Masse molaire	36.46 g/mol.
Densité	1.190 g/cm
Pureté	36.5%
T° ébullition	48°C
Solubilité	700 g.l ⁻¹
Viscosité dynamique	1.53 mPa.s à 25°C

Matériels :

- Bêchers ;
- Fioles de 500 ml ;
- Fil isolant ;
- Balance analytique de précision ;
- Pied à coulisse ;
- HCl, eau distillé ;

- Huile essentielle de *cupressus sempervirens.L.*

Pour les tests de corrosion, nous avons conçu un dispositif expérimental de corrosion comme le montre la (**figure III.8**) :

- Préparer l'électrolyte HCl 1M en mélangeant 41.40 ml de l'acide chlorhydrique (HCl) 37% et on complète avec de l'eau distillée dans une fiole de 500ml;
- Préparer l'électrolyte inhibiteur en ajoutant l'huile des feuilles de *cupressus sempervirens* avec une concentration de (0.025, 0.05, 0.075, 0.5, 0.15) g avec précision (balance de quatre chiffre) dans les béchers, le mélange est bien agité afin d'obtenir une solution homogène ;
- Les échantillons sont attachés avec un fil isolant et immergés dans le milieu corrosif, en absence et avec différentes concentrations d'inhibiteur ;
- Après une durée d'immersion bien déterminée (72h) la pièce est lavée, séchée et enfin pesée.



Figure III.8 : Protocole du test de corrosion

III.2.3. Mesure de la perte de masse (gravimétrie)

Cette technique a été utilisée pour étudier l'efficacité de l'inhibiteur. Cette méthode consiste à peser les échantillons, ensuite chaque échantillon a été immergé dans un bécher contenant une solution corrosive sans inhibiteur ou avec inhibiteur (différente concentrations). Après une durée de 72h, les échantillons sont retirés de la solution, rincés avec l'acétone et l'eau distillé puis séchés et pesés.

La vitesse de corrosion est calculée à partir de la relation :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S t} \quad [63]$$

V_{corr} : Vitesse de corrosion en (g/cm².h).

S : Surface de l'échantillon en (cm²).

t : temps de l'expérience en (h).

Δm : différence de masse en (g).

$$\Delta m = m_i - m_f$$

m_i : la masse de l'échantillon avant l'immersion.

m_f : la masse de l'échantillon après l'immersion

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 72 h d'immersion, à la température ambiante.

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante:

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

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

V_{inh} : Vitesse de corrosion avec inhibiteur.

III.2.4. Analyse de la morphologie par microscope électronique à balayage (MEB)

Pour visualiser l'état de la surface après le test de perte de masse nous avons analysé la morphologie de la surface de l'acier avant et après corrosion à l'aide d'un Microscope électronique à balayage (MEB).

Ce microscope permet d'avoir des images de la surface avec une résolution microscopique et d'effectuer des micro-analyses chimiques sur tous types d'échantillon. Ce test a été effectué au laboratoire de recherche des silicates et polymères et nanocomposites (LSPN) de l'Université de Guelma avec un appareil de type JEOL JSM-IT100 (**figure III.9**)



Figure III.9 : Microscopie électronique à balayage

III.2.5. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique qui permet de déterminer la nature des phases cristallines présentes dans nos matériaux, la vérification de l'état d'achèvement des modifications du matériau et l'identification des changements structuraux qui en résultent.

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui, rencontrant un cristal, ceux-ci vont être diffractés par les plans rencontrés. En pratique expérimentale, l'intensité mesurée est généralement exprimée en impulsions ou en nombres des photons détectés par unité de temps.

Dans notre travail, nous avons utilisé un diffractomètre des rayons X de type BRUKER D8 ADVANCE (**figure III.10**).



Figure III.10 : Diffractomètre des rayons X

CHAPITRE IV

CHAPITRE IV : Résultats et discussion

Ce chapitre est dédié à la présentation des résultats de notre étude et leur discussion. Ce chapitre est divisé en deux parties essentielles, la première relative à la caractérisation de l'huile essentielle de *cupressus sempervirens* extraite par hydrodistillation. Dans la seconde partie seront présentés les résultats de l'étude de l'effet inhibiteur de corrosion de cette huile.

Partie I : Extraction et caractérisation de l'huile essentielle de *cupressus sempervirens*

IV.1.1. Propriétés organoleptiques

Les propriétés organoleptiques et physico-chimiques constituent un moyen de vérification et de contrôle de la qualité de l'HE. Nous rappelons que l'extraction de l'huile essentielle du *cupressus sempervirens* a été effectuée par hydrodistillation. Les tableaux (IV.1 et IV.2) nous montrent une comparaison entre les caractéristiques de notre huile essentielle avec d'autres études réalisées sur la même plante.

Tableau IV.1 : Caractéristiques organoleptiques de l'HE des rameaux de *Cupressus sempervirens.L*

Propriétés	Notre étude	AFNOR[64]	[34]
Aspect	Liquide, limpide, mobile	Liquide, limpide, mobile	Liquide, mobile et limpide
Couleur	Jaune très pale	Jaune très pale à jaune orangé	Jaune très pale à jaune orangé
Odeur	Boisée Fort	Térébenthine, boisée et ambrée	Boisée

Tableau IV.2 : Caractéristiques organoleptiques de l'HE des cônes de *Cupressus sempervirens. L.*

Propriétés	Notre étude	[6]
Aspect	Liquide, limpide, mobile	Liquide, mobile et limpide
Couleur	Jaune pale	Jaune pale
Odeur	Boisée Fort	Boisée Fort et piquante

Nos HEs obtenues à partir des deux parties de la plante sont de couleur jaune pâle avec une odeur propre à la matière végétale de saveur boisée fort, et un aspect mobile et limpide. On remarque que les caractéristiques organoleptiques de notre huile sont très proches à celles présentées par la norme française AFNOR et celles des études antérieures réalisées en Algérie [6,34]. Néanmoins, on observe un petit écart qui pourrait être due à la conservation de ces huiles ou à la méthode d'extraction.

IV.1.2. Caractéristiques physico-chimiques de l'HE du cyprès vert

IV.1.2.1. Rendement en huile essentielle

Les rendements moyens en huiles essentielles des parties de *cupressus sempervirens* extraites par hydrodistillation ont été calculés en fonction de la masse du matériel végétal traité. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure suivante:

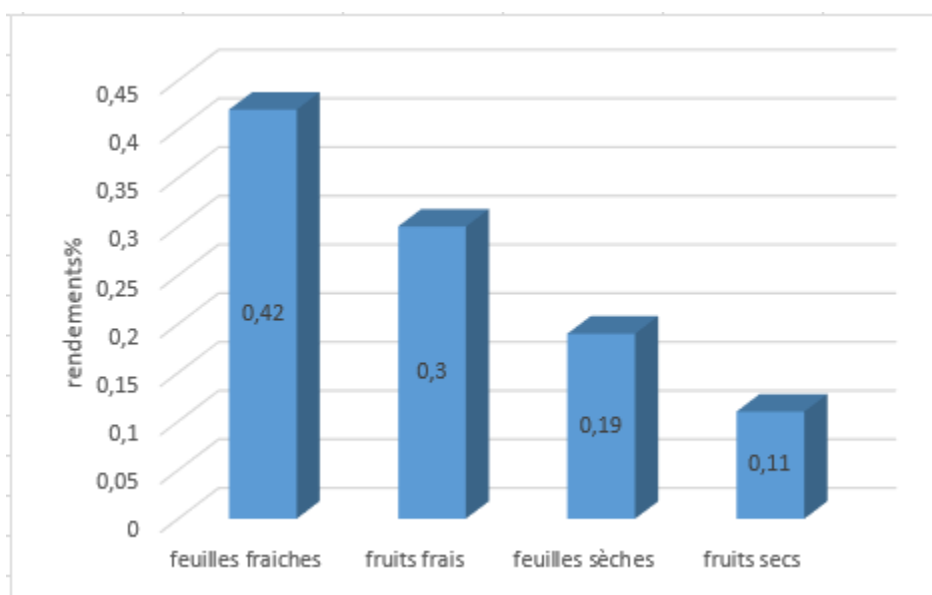


Figure IV.1: Rendement des huiles essentielles

Ces résultats montrent clairement que les valeurs du rendement les plus élevées ont été obtenues lors de l'extraction à partir des parties fraîches et surtout à partir des feuilles avec un rendement de 0.42% qui est le taux le plus élevé. Ces variations de teneurs peuvent être dues à plusieurs facteurs notamment le degré de maturité des plantes, les facteurs climatiques (la température et l'humidité), l'espèce végétale elle-même, la période de cueillette et la conservation du matériel végétal. Il est possible aussi que, pendant le processus de séchage, certains des constituants chimiques ont subi des transformations chimiques.

On peut dire que les quantités d'HE obtenues à partir des feuilles fraîches et des fruits frais dans la pratique restent satisfaisantes pour faire notre étude car les quantités des HEs nécessaires sont généralement de l'ordre des microlitres, par contre nous avons obtenu une très faible quantité de l'HE des feuilles et des fruits secs. Donc, nous avons opté pour l'utilisation de l'huile essentielle des feuilles fraîches pour la suite de notre étude.

IV.1.2.2. Analyse des propriétés physico-chimiques

L'analyse des propriétés physico-chimiques a été effectuée sur l'HE extraite des feuilles fraîches, et les résultats sont réunis dans le **Tableau IV.3**:

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

Paramètres étudié	Notre étude	AFNOR[64]	[6]	[34]
Densité relative	0.830	0,863-0,885	0,803	0,878
pH	5	/	5	/
Indice de réfraction	1.478	1,468-1,478	/	1,476
Indice d'acide	1.423	< 2	/	1,543

D'après les résultats obtenus, on remarque que l'HE obtenue est plus légère que l'eau ($d < 1$), La densité relative est l'un des paramètres physiques utilisés lors de la classification des huiles essentielles, mais ce paramètre seule est insuffisant pour l'identification des huiles essentielles.

Notre huile essentielle à un pH acide de l'ordre de 5, cette valeur est acceptable dont la majorité des huiles essentielles qui présentent un caractère acide.

L'indice de réfraction, quant à lui, est un paramètre d'identification qualitative et une manière de vérifier le degré de pureté des huiles essentielles ; plus l'indice de réfraction d'un produit est près de la valeur attendue, plus sa pureté est grande. D'après la littérature [5, 24, 30], l'indice de réfraction varie essentiellement avec la teneur en monoterpènes et en dérivés oxygénés. Une forte teneur en monoterpènes donnera un indice élevé. Cependant, une teneur élevée en dérivés oxygénés produira l'effet inverse. Donc notre huile est de bonne qualité et on peut dire qu'elle est riche en monoterpènes.

Pour les constantes chimiques, l'indice d'acide donne une idée sur le taux d'acides libres. Il peut aussi nous renseigner sur la susceptibilité d'huile à subir des altérations, notamment l'oxydation.

Une faible valeur d'indice d'acide (< 2) nous laisse penser qu'elle ne contient pas beaucoup d'acides libres et ne sont pas altérées lors de leur extraction et leur conservation. Concernant l'indice d'acide de notre huile, qui est de l'ordre de 1.423, on constate que cette dernière est de bonne qualité et ne subit pas d'altération ou bien d'oxydation ce qui est confirmé par le résultat d'indice de réfraction qui est pauvre en dérivés oxygénés.

IV.1.2.3. Analyse des chromatogrammes 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%.

Les chromatogrammes des HE extraites des rameaux et des cônes de *Cupressus sempervirens. L.*, après révélation sous la lumière UV ont montré la présence de nombreux spots. Les résultats sont montrés dans la **figure IV.2** et le **tableau IV.4** :

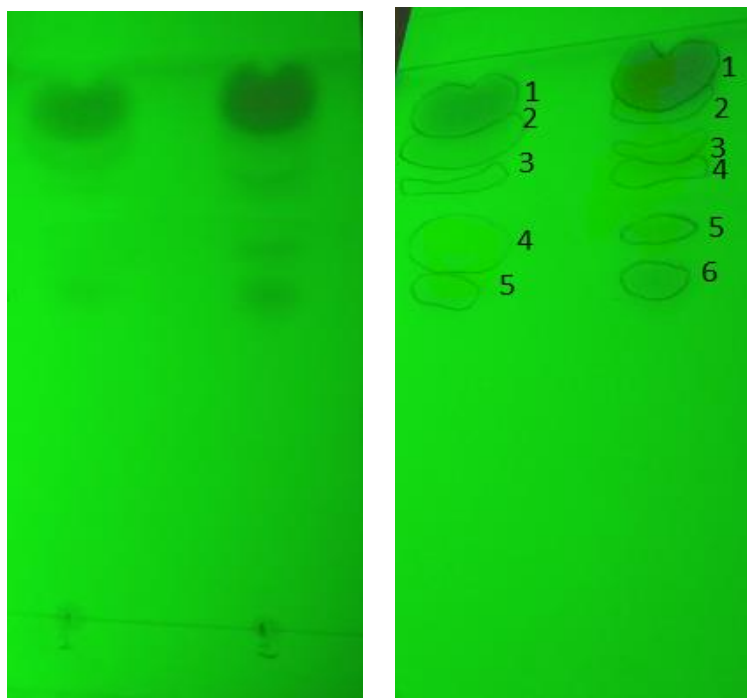


Figure IV.2 : Plaques CCM des extraits des rameaux et des cônes.

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

Rapport frontal Huiles	R _{f1}	R _{f2}	R _{f3}	R _{f4}	R _{f5}	R _{f6}
Feuilles	0.91	0.83	0.76	0.73	0.64	0.55
Cônes	0.9	0.82	0.75	0.64	0.56	/

Les chromatogrammes obtenus montrent des taches bien distinctes, 6 taches pour les feuilles fraîches, et 5 taches pour les fruits frais, et de différents facteurs de rétention (R_f), on conclut que les deux huiles de la *Cupressus sempervirens.L* présentent une variété de composants terpéniques. Cette richesse dans la composition des deux échantillons est bien claire au niveau des chromatogrammes obtenus dans cette étude.

La comparaison entre les résultats des chromatogrammes indique que :

- Les huiles essentielles des rameaux et des cônes ont presque les mêmes taches d'après les rapports frontaux R_f , ce qui indique que ces huiles contiennent presque les mêmes composés chimiques et peut être une différence de pourcentage.
- Il semble que les taches **1** pour les deux extraits représentent les composés majoritaires (une grosse tache correspond à une concentration élevée du composé).
- Les composés pourraient être : α -Pinène, β - Pinène, Delta-3-Carène, Cedrol, Limonène et l'acétate d'alpha-terpényleon qui sont les principaux constituants des huiles essentielles des feuilles et des fruits de *cupressus sempervirens* [34, 36, 39].

IV.1.2.4. Analyses spectroscopiques

L'ensemble des ondes électromagnétiques forme le spectre électromagnétique qui couvre en fait un très vaste domaine d'énergie. De manière restrictive, on appelle lumière toute onde électromagnétique qui provoque une sensation visuelle sur l'œil humain, ce qui est le cas pour les longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm. On distingue en fait plusieurs types de spectroscopies basés chacun sur l'absorption d'énergie dans un domaine particulier de ce spectre.

La spectroscopie UV-visible est basée sur l'absorption d'une énergie élevée ($\lambda = 200 - 800$ nm), par contre la spectroscopie infrarouge (IR) fait intervenir une énergie plus faible ($\lambda > 800$ nm) (**figure IV.3**) ne permettant que des transitions vibrationnelles ou rotationnelles au sein de

molécules. C'est-à-dire que ces radiations permettent notamment à des liaisons covalentes d'atteindre des modes de vibration d'énergie plus élevée [65].

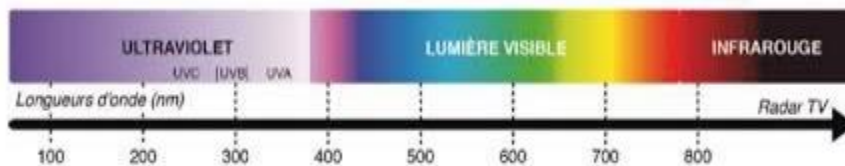


Figure IV.3 : Domaines d'absorption de l'UV-visible et l'infra-rouge.

A/ Analyse par UV-VIS

Le spectre d'absorption UV-visible de l'huile essentielle de cyprès, extraite par hydrodistillation, est présenté sur la **figure IV.4**. Le spectre est enregistré dans l'intervalle de longueur d'ondes allant de 200 à 600 nm. Le spectre montre l'apparition d'une large bande d'absorption maximale située dans le domaine UV et correspondant à absorption intense à 238 nm attribuée probablement à la présence de composés contenant un noyau benzénique substitué. En effet, comme nous l'avons rapporté précédemment dans le chapitre dédié à la synthèse bibliographique, les huiles essentielles contiennent plusieurs composants avec un noyau benzénique dans leurs structures tels que l'alpha pinène, le bêta pinène, le limonène, le cédrol, Delta-3-carene, terpinolène....

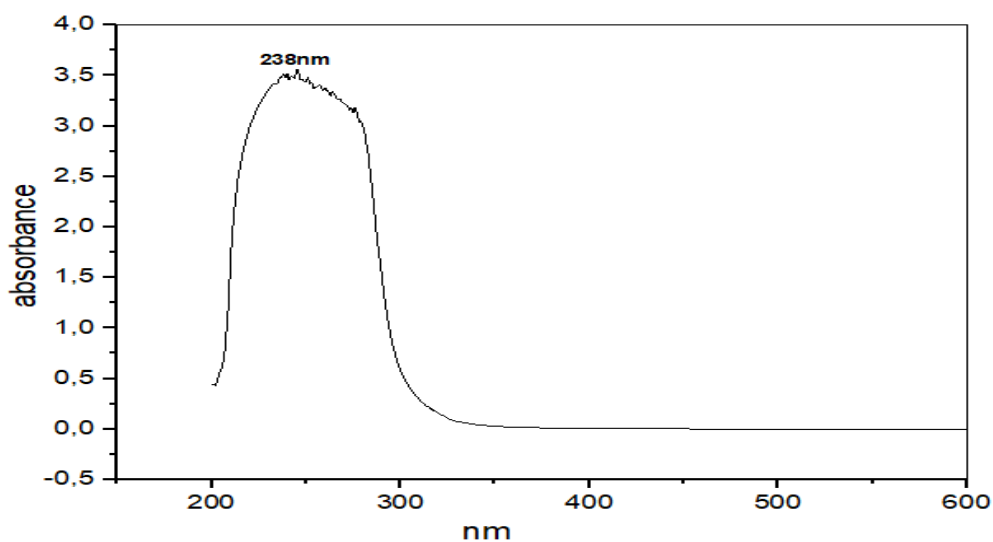


Figure IV.4: Spectre UV –Visible de l'huile essentielle des feuilles de *Cupressus sempervirens*.

B/ Analyse de la structure par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge se présente sous forme d'une suite de bandes d'absorption, fine et plus ou moins larges, l'axe des abscisses représente le nombre d'onde en cm^{-1} , l'axe est orienté de la droite vers la gauche (de 4000 à 400) cm^{-1} . L'axe des ordonnées est orienté vers le haut et représente la transmittance en % . Dans la pratique, on ne cherche pas à identifier toutes les bandes compte tenu de leur grand nombre ; on vérifie seulement la présence ou l'absence d'une bande caractéristique d'un groupement fonctionnel donné.

Par interprétation du spectres IR, on peut déterminer les groupements fonctionnels contenus dans une molécule : alcool, aldéhyde, cétone, acide..., ainsi que les liaisons entre les carbones d'une chaîne, par indication des principales bandes de vibration et en s'appuyant sur les tables fournies. L'étude de trois grands domaines du spectre permet de repérer les groupements fonctionnels importants.

- La région 4000 - 1500 cm^{-1} contient les bandes de vibration longitudinale des principaux groupements C-H, O-H, C=O, N-H, ... Pour OH et N-H, on observe souvent des bandes plus ou moins larges en raison de l'existence de liaison hydrogène.

- La région 1500 - 1000 cm^{-1} contient entre autres, la bande d'étirement longitudinal de la liaison C—O c'est par ailleurs, une zone appelée « empreinte digitale » car on y trouve de nombreuses absorptions correspondant aux déformations angulaires de la molécule.

- La région 1000 – 600 cm^{-1} correspond aux déformations angulaires des liaisons C-H des composés éthyléniques et des cycles aromatiques.

Le spectre IRTF de notre HE est donné sur la figure suivante :

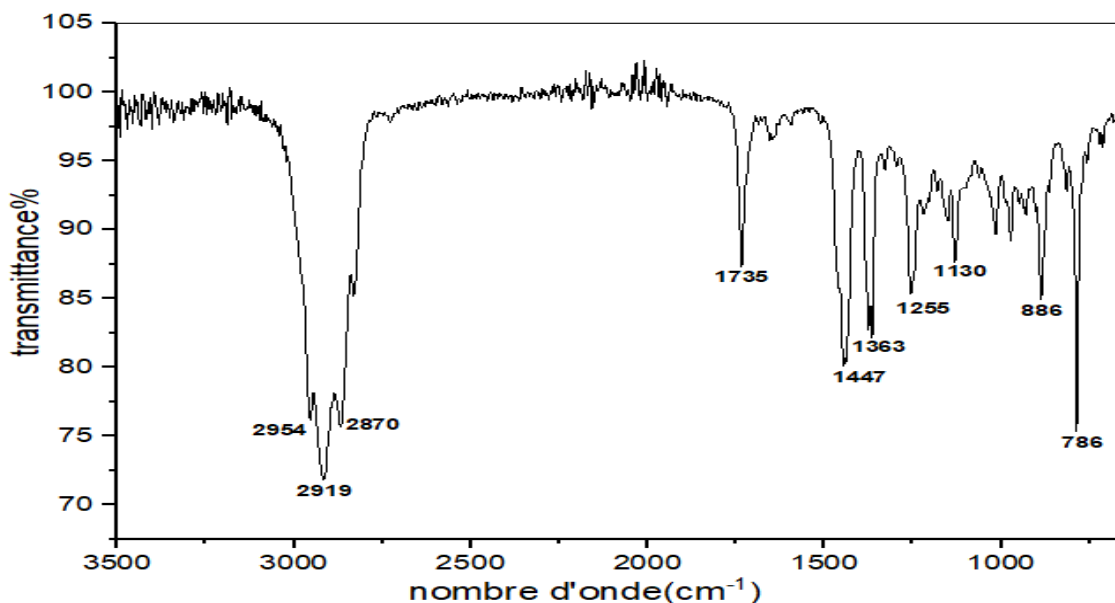


Figure IV.5: Spectre IRTF de la HE des rameaux.

La lecture dans les résultats d'analyse par spectroscopie infrarouge représentés sur le spectre ci-dessus (**figure IV.5**) montre :

- Une bande large et forte à 2919 cm^{-1} entre $[2500-3200]\text{ cm}^{-1}$ attribuée à l'élongation de la liaison hydroxyle (**O-H**) de l'**acide carboxylique**.
- Elongation de la liaison (**C-H**) avec une bande entre $[2800-3000]\text{ cm}^{-1}$ dans notre spectre. Cette liaison est identifiée à 2954 et 2870 cm^{-1} qui correspondent aux **alcanes**.
- Une bande située à 1735 cm^{-1} attribuée à la liaison du groupement carbonyle (**C=O**). En effet les vibrations dans la région $[1700\text{ cm}^{-1}$ à $1740\text{ cm}^{-1}]$, sont caractéristiques aux vibrations de la fonction **ester**. La présence de cette fonction justifiée par les trois pics à 1130 , 1255 et 1363 cm^{-1} qui caractérisent l'élongation de la liaison (**C-O**) d'un **ester**.
- Une autre observation montre la présence d'une bande située à 1447 cm^{-1} entre $[1450-1600]\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de l'élongation de la liaison (**C=C**) de la fonction **aromatique**. Et deux bandes situées à 786 et 886 cm^{-1} entre $[690-900]\text{ cm}^{-1}$ de vibration de déformation de la fonction **aromatique**.

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés en littérature et en adéquation avec les résultats de CCM et de spectroscopie UV-Vis.

Partie II : Etude de l'effet inhibiteur de corrosion

IV.2.1. Étude gravimétrique

Dans cette partie de l'étude nous avons calculé plusieurs paramètres tels que la Vitesse de corrosion V_{corr} , l'efficacité inhibitrice (E%) ainsi que le taux de recouvrement de l'acier après un temps d'immersion de 72 heures, en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations à une température ambiante, en utilisant comme inhibiteur de corrosion l'HE des feuilles fraîches de *Cyprès Cupressus Sempervirens. L.* Les différents résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.5 : Vitesse de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement en absence et en présence d'HE des feuilles.

C_{inh}	Surface (cm ²)	$\Delta m(\text{g})$	$V_{\text{corr}} * 10^{-4}$ (g/cm ² .h)	E (%)	Θ
0	8.6494	0.1245	1.9992	/	/
0.025	5.7178	0.047	1.1416	42	0.42
0.05	4.2318	0.043	1.1411	43	0.43
0.075	4.86035	0.0279	0.7972	60	0.60
0.1	8.51305	0.0225	0.36708	81	0.81
0.15	6.7573	0.0271	0.5571	72	0.72

D'après les résultats présentés dans le **Tableau IV.5**, 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 0.1g, cette concentration nous donne une efficacité maximale de l'ordre de 81%.

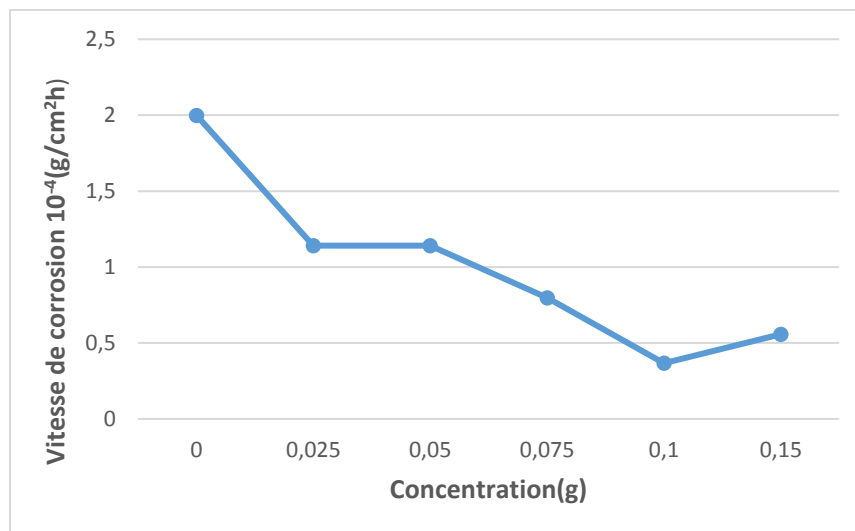


Figure IV.6 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur.

La variation de l'efficacité inhibitrice de cette huile avec la concentration est reportée sur la **figure IV.7**, ce qui confirme davantage l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la concentration de l'HE. Cela indique que les composés de cet extrait sont adsorbés sur la surface de l'acier empêchant ainsi la dissolution de l'acier en bloquant les sites actifs contre la corrosion. Une efficacité optimale est obtenue pour une concentration de 0,1 g d'huile.

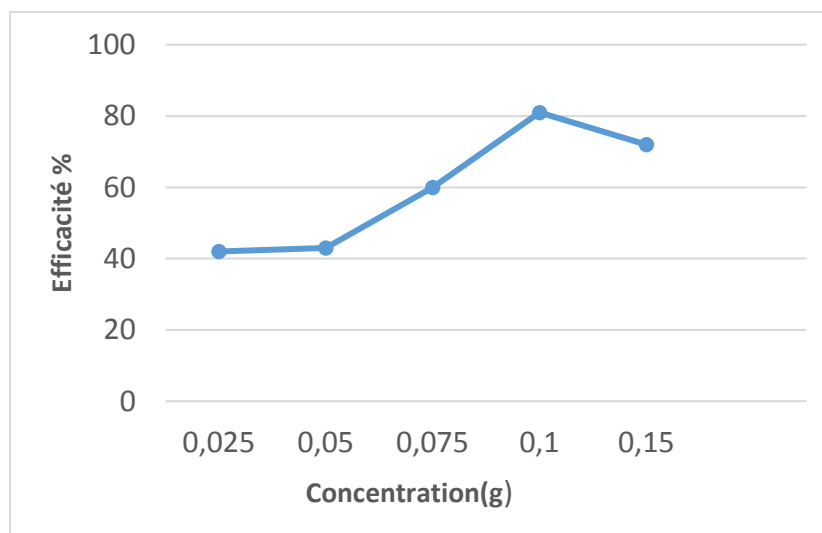


Figure IV.7 : Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur.

IV.2.2. Isotherme de Langmuir

Afin de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse que l'action de l'inhibiteur est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs, nous avons essayé de corréler les résultats expérimentaux avec le tracé des isothermes d'adsorption. Dans la présente étude, notre choix est porté sur l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce dernier donne la meilleure description du comportement d'adsorption de l'inhibiteur étudié. Pour cela, une représentation du taux de recouvrement θ de la surface métallique en fonction de la concentration en inhibiteur sera tracée **figure IV.8**.

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.

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur.

θ : Taux de recouvrement de l'inhibiteur sur les sites de corrosion[48, 51].

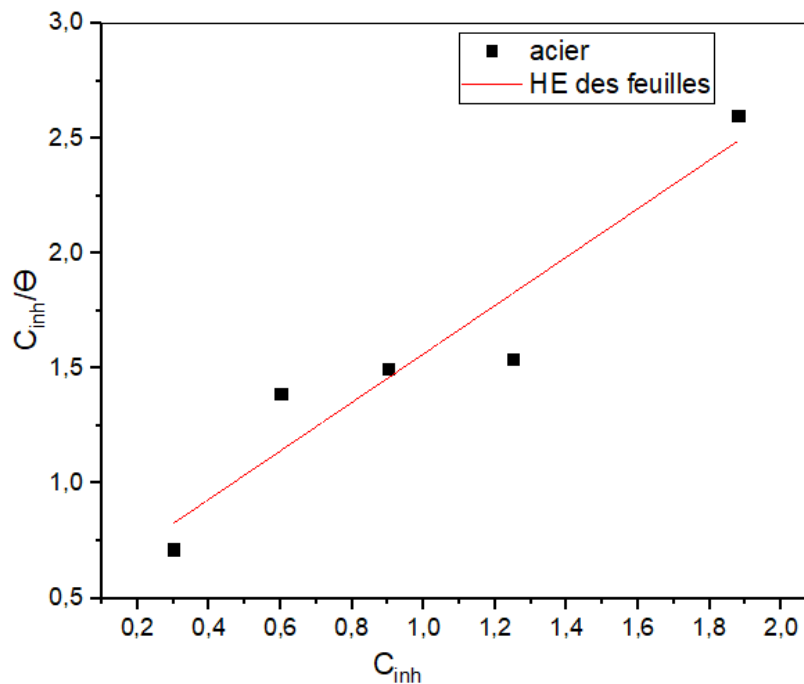


Figure IV.8 : Isotherme d'adsorption d'HE des rameaux sur l'acier dans 1 M HCl selon le modèle de Langmuir.

Selon Langmuir, une adsorption idéale correspond à un coefficient de corrélation égale à 1, c'est-à-dire forte interaction électrique entre l'inhibiteur et l'acier [57]. Dans notre étude, le coefficient de corrélation est égal à 0,9524. Cette déviation de l'unité peut être expliquée sur la base des

interactions entre l'espèce adsorbée sur la surface du métal. Cela n'est pas étrange dans le cas des molécules organiques ayant des groupements ou des atomes polaires qui sont adsorbés sur les sites anodiques ou cathodiques de la surface métallique. De telles espèces adsorbées peuvent interagir par des répulsions ou des attractions mutuelles. Ces résultats rejoignent parfaitement ceux rapportés en littérature [6, 46]

IV.2.3. Caractérisation des produits de la corrosion

IV.2.3.1. Caractérisation par microscopie à balayage électronique (MEB)

Nos observations au MEB ont porté sur des échantillons d'acier sans inhibiteur et avec une concentration de 1g d'inhibiteur (le taux optimale), après 72h d'immersion à la température ambiante. Nous avons effectué une observation systématique des échantillons par comparaison de l'état de surface entre l'échantillon qui a été attaqué par (1M) HCl et celle traitée (**figure IV.9**) :

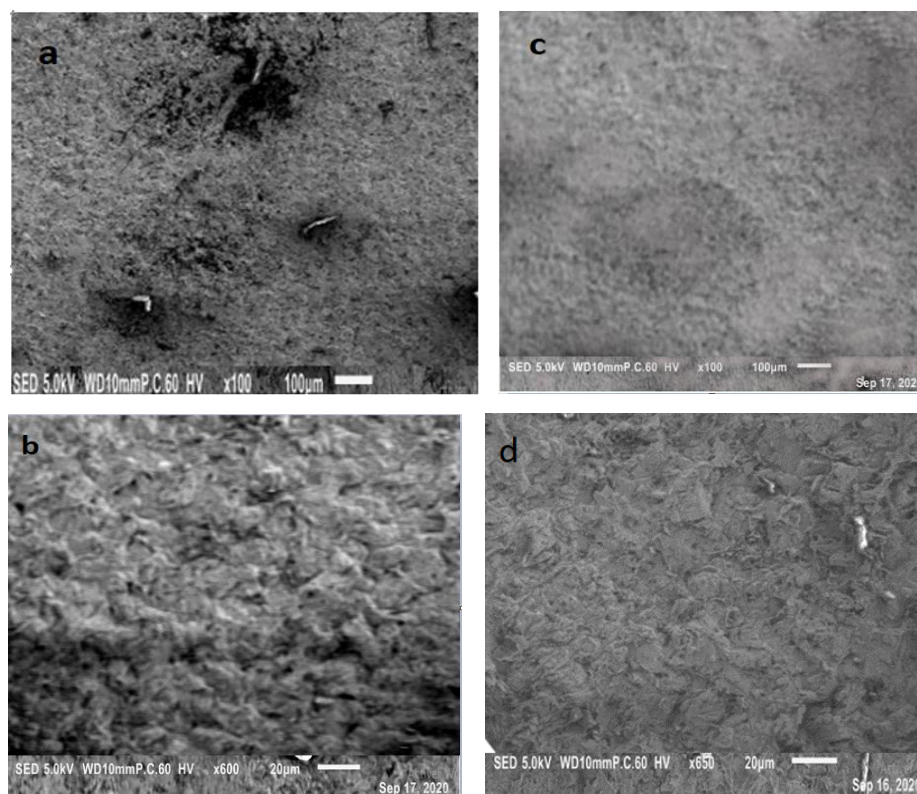


Figure IV. 9: (a, b) La morphologie de la surface de l'acier immergée dans (1M) HCl pendant 24h d'immersion, (c, d) l'acier en présence de l'inhibiteur (HE des feuilles).

L'examen de la morphologie de surface des échantillons d'acier par MEB nous a permis la mise en évidence de la formation des creux sur la surface de l'acier non protégé (**figure IV. 9**), en présence de l'inhibiteur nous remarquons une diminution des creux et une surface relativement plus lisse, ce qui indique la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier en limitant l'accès de l'électrolyte. Ce résultat confirme ceux obtenus précédemment lors de l'étude gravimétrique.

IV.2.3.2. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX)

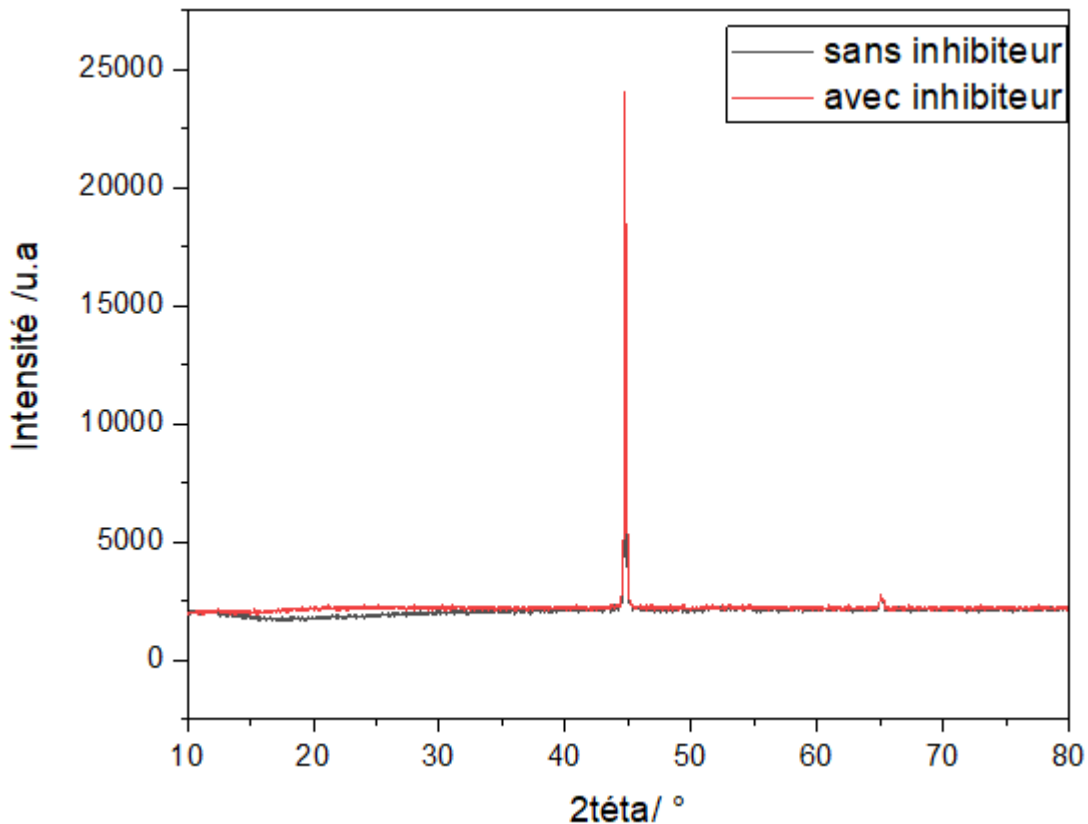


Figure IV. 10 : Diffractogrammes de RX des aciers sans et avec inhibiteur.

Les diffractogrammes, enregistrés dans l'intervalle angulaire en 2θ [10° - 80°] des échantillons de l'acier sans et avec inhibiteur, sont montrés dans la **figure IV. 10**. Ce résultat montre une augmentation de la cristallinité de l'échantillon protégé par l'HE des feuilles de *cupressus sempervirens*. Ceci suppose que la taille des cristallites dans l'échantillon protégé est plus élevée que celle de l'échantillon non protégé.

Cette différence remarquée à l'intervalle [10° - 30°] dans les diffractogrammes pourrait être due à la perte de masse dans l'échantillon immergé dans 1M HCl.

Une question reste néanmoins posée, si l'inhibiteur est effectivement adsorbé, aucun pic relatif à celui-ci n'est détecté.

En conclusion de cette partie de notre étude portant sur l'application de l'HE de *Cupressus Sempervirens. L* comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux en milieu HCL, et à la lumière des résultats préliminaires obtenus, on peut dire que cette huile a démontré son efficacité comme inhibiteur de corrosion mais il faut néanmoins des investigations plus poussées pour confirmer nos résultats.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Depuis quelques années, un intérêt particulier est porté à l'activité anticorrosive des huiles essentielles du fait de leur caractère non toxique et de leur bonne biodégradabilité. Les pouvoirs inhibiteurs de ces HE ont été très souvent déterminés en présence d'acide chlorhydrique comme solution corrosive.

Les HEs des rameaux du *cupressus sempervirens.L* ont des vertus médicales tous comme les cônes qui sont riches en flavonoïde. En conséquence, plusieurs recherches scientifiques se sont intéressées au caractère antioxydant de ces huiles et leurs efficacités dans le domaine médical. Mais à notre connaissance, peu de travaux ont été réalisés sur l'étude de l'activité anticorrosive de l'huile essentielle extraite des *Cupressus Sempervirens. L.*

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 doux en milieu acide.

Le déroulement de ce travail a été mené de la manière suivante : au premier lieu l'extraction de l'huile essentielle par hydrodistillation des deux parties (rameaux et cônes) sèches et fraîches du cyprès, de notre région de Guelma, et la préparation des échantillons d'acier doux n°14 pour étudier l'effet inhibiteur de l'HE à l'aide de diverses techniques de mesure et méthodes de caractérisation : on a effectué :

- ✓ Une détermination des propriétés physicochimique (densité relative, pH, indice de réfraction, indice d'acide) de notre huile ;
 - ✓ Une caractérisation de l'HE par chromatographie sur couche mince CCM, UV-visible et par spectroscopie IRTF ;
 - ✓ Etude gravimétrique ou perte de masse pour mettre en évidence l'effet inhibiteur de notre HE sur la corrosion de l'acier doux n°14 dans un électrolyte 1M HCl.
 - ✓ Caractérisation de nos échantillons après le test de corrosion par microscopie MEB et par DRX. L'ensemble des résultats qui découlent de ce travail sont les suivants :
- L'extraction des huiles essentielles à partir des parties fraîches a permis de récupérer une quantité assez importante par rapport à l'extraction des parties sèches. Le taux optimal est enregistré pour les feuilles fraîches avec un rendement de 0.42%, qui a été utilisé pour réaliser la suite de cette étude.

- En comparant les paramètres organoleptiques et physico-chimiques de notre HE *Cupressus sempervirens* avec les résultats des autres études, on a constaté beaucoup de similitudes et quelques différences qui peuvent être attribuées aussi bien aux facteurs extrinsèques qu'aux facteurs intrinsèques.
- L'analyse par la CCM a montré une variété des composants dans les huiles essentielles des feuilles et des cônes de notre *cupressus sempervirens. L.*
- L'utilisation des deux méthodes spectroscopiques IRTF et UV-visible nous a permis de connaître les différents groupements fonctionnels et le type de liaisons dans notre huile.
- 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 1g d'HE avec un pourcentage de 81%.
- Cette efficacité inhibitrice est traduite par l'adsorption de l'extrait sur la surface de l'acier en milieu acide chlorhydrique qui a été révélée par l'étude des isothermes de Langmuir qui affiche une valeur de R^2 proche à 1.
- La microscopie électronique à balayage MEB confirme la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier.
- L'exploitation des diffractogrammes DRX dans la limite des conditions utilisées dans notre étude n'a pas permis de donner des résultats concluants.

A partir des résultats satisfaisants obtenus lors de notre étude *in vitro* qui ne constituent qu'une étape préliminaire pour l'étude de l'activité anticorrosion des HEs, ces dernières peuvent être des candidats prometteurs pour des études plus approfondies. Comme perspectives, nous proposons de :

- ✓ Améliorer les méthodes d'extraction des huiles essentielles dans le but d'assurer un meilleur rendement.
- ✓ Analyser la composition chimique des deux huiles essentielles par la technique CG/MS qui est la carte d'identité d'une huile essentielle.
- ✓ Evaluer l'efficacité inhibitrice par les méthodes électrochimiques.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] R. Chibah, A. Labandji. « Extraction et caractérisation des huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis* et l'étude de quelques activités biologiques ». Mémoire de Master. Université de Bouira (Algérie), **2017**.
- [2] W. Abdelli. « Caractérisation chimique et étude de quelques activités biologiques des huiles essentielles de *Juniperus phoenicea* et de *Thymus vulgaris* ». Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem (Algérie), **2018**.
- [3] A. Kaddouri. « Ecologie de *Gonaspidotus minimus* (Homoptera : Diaspididae) sur le cyprès vert *Cupressus sempervirens* dans l'arbretum d'el Merdja (W. Blida) ». Thèse de Magister. Institut National Agronomique EL-harrach. Alger, **2009**.
- [4] M. Bazizi. « Extraction d'huile essentielles de l'espèce végétale *SALLVIA OFFICINALIS* L. par hydrodistillation : caractérisation physicochimique et modélisation paramétrique ». Mémoire de Master. Université de Annaba (Algérie), **2017**.
- [5] 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**.
- [6] B. Hireche, H. Ferhat. « Etude de l'effet inhibiteur des huiles essentielles de Cyprès (*Cupressus Sempervirens*. L) sur la corrosion de l'acier X70 (sans et avec soudure) ». Mémoire de Master. Université de Biskra (Algérie), **2019**.
- [7] L. Hamouy, F. Neggar. « Isolement, purification et caractérisation partielle des lectines à partir des cônes fructifères du Cyprès méditerranéen (*Cupressus sempervirens*) ». Mémoire de Master. Université de Constantine (Algérie), **2017**.
- [8] C. Riom. « Le *Cupressus sempervirens* et approche du concept du pollinier sentielle Nantais ». Thèse de Doctorat. Université de Nantes (France), **2010**.
- [9] M. Nichane. « Contribution à l'étude du dépérissement du Cyprès vert (*Cupressus sempervirens* L.) Dans les monts des Traras Occidentaux (Wilaya de Tlemcen) ». Thèse de Doctorat. Université de Tlemcen (Algérie), **2015**.
- [10] K. Rebeix. « Oligomères flavanoliques de *cupressus sempervirens* L., *pinus maritimal* L. et *vitis vinifera* L ». Thèse de Doctorat. Université de Limoges (France), **1999**.
- [11] A. Afocel. « Les cyprès ». Informations-Forêt, n°1, **1985**.

- [12] L. Juana. « Stratégie Mère Porteuse chez *Cupressus dupreziana* A. Camus (cyprès du Tassili) – Analyse, conséquences et perspectives ». Thèse de Doctorat. Université de Marseille III (France), **2008**.
- [13] « La sexualité des Cupressacées : Observations sur la répartition des sexes chez *Actinostrobus pyramidalis* Miq. et chez *Cupressus sempervirens* » Projet de numérisation de la flore de L'Abbé Coste par le réseau Tela botanica. Bulletin de la Société Botanique de France, **2011**.
- [14] Z. Gharbi. « *Cupressus sempervirens* L. in «A guide to medicinal plants in north Algeria»». International Union for Conservation of Nature, **2005**.
- [15] A. Esmail. « Medical importance of *Cupressus sempervirens* ». International Organization of Scientific Research Journal of Pharmacy, **2016**.
- [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] T. Vincent. « Le cyprès de Provence ». Forêt méditerranéenne. N°4, **1999**.
- [18] F. Abdoun, M. Beddiaf. « *Cupressus dupreziana* A. Camus : répartition, dépérissement et régénération au Tassili n'Ajjer ». Sahara Central. Comptes Rendus Biologies, **2002**.
- [19] W. Dhifi, CH. Aouadi, H. Ghazghezi, CH. Ameer. « Chemical Composition, Antioxidant Potential, and Antibacterial Activity of Essential Oil Cones of Tunisian *Cupressus sempervirens* ». Journal of Chemistry Article, **2015**.
- [20] SA. Emmami, MH. Khayat, M. Rahimizadeh, SB. Fazley-bazzaz, J. Assili. « Chemical Constituents of *Cupressus sempervirens* L. cv. *Cereiformis* Rehd ». Essential Oils. J.Pharm (Iran), **2004**.
- [21] I. Nehdi, « *Cupressus sempervirens* var. "horizontalis seed oil: Chemical composition, physicochemical characteristics, and utilizations ». Industrial Crops and Products. 381– 385, **2013**.
- [22] I. Cheraif, H. Ben jannet, M. Hammami, Z. Mighri. « Etude de l'influence de la répartition géographique sur la composition chimique de l'huile essentielle des rameaux du *Cupressus sempervirens* L. Poussant en Tunisie ». Laboratoire de Biochimie. (Tunisie).91-98, **2018**.
- [23] K.G. Ramawat, J.M. Merillon. « Natural products, phytochemistry, botany and metabolism of alkaloids, phenolics and terpenes ». Springer reference, **2013**.

- [24] J. Laurent. « Conseils et utilisation des huiles essentielles les plus courantes en officine » Thèse de Doctorat. Université de Toulouse III(France), **2017**.
- [25] F.X. Garneaux. « Le matériel végétal et les huiles essentielles. Manuel pratique. Huiles essentielles : de la plante à la commercialisation », **2004**.
- [26] R. Yaacoub, I. Tlidjane. « Caractérisation physico-chimiques et analyses biologiques de l'huile essentielle des grains de *Cuminum cyminum* L. et de *Foeniculum vulgare* mull extraire par hydrodistillation et CO₂ supercritique : étude comparative ». Mémoire de Master. Université de Oum El Bouaghi(Algérie), **2018**.
- [27] CH. Pierron. « Les huiles essentielles et leurs expérimentations dans les services hospitaliers de France : exemples d'applications en gériatrie-gérontologie et soins palliatifs ». Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (France), **2014**.
- [28] 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**.
- [29] M. Lamamra. « Contribution à l'étude de la composition chimique et de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles de *Tinguarra sicula* (L.) Parl. et de *Filipendula hexapetala* Gibb ». Mémoire de Magister. Université de Sétif (Algérie), **Sans année**
- [30] H. Ghazghazi. « Caractérisation phénologique, multiplication et Valorisation de deux espèces autochtones de la Kroumirie (nord-ouest tunisien) : *Rosa canina* L. et *Rosa sempervirens* L ». Thèse de Doctorat. Institut National Agronomique de Tunisie, **2012**.
- [31] M. Piochon. « Étude des huiles essentielles d'espèces végétales de la flore laurentienne : composition chimiques, activités pharmacologiques et héli-synthèse ». Mémoire de Master. Université du Québec à Chicoutimi (Canada), **2008**.
- [32] D. Benouali. « Extraction et identification des huiles essentielles ». Mémoire de Master. Université d'Oran (Algérie), **2016**.
- [33] N. Bousbia. « Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires ». Thèse de Doctorat. Ecole Nationale Supérieure Agronomique (Ex – INA El Harrach – Alger), **2011**.
- [34] N. Amara, Y. Bougherara. « Activité Antimicrobienne de l'Huile Essentielle du Cyprès Vert (*Cupressus Sempervirens* . L) » Algerian Journal of Natural Product. 2353-0391, **2017**.
- [35] F. Kassem, F.F. Harraz, N. El-sebakhy. « Composition of the Essential Oil of Egyptian *Cupressus semperuirens* L. Cones ». Flavour and Fragrance Journal. Vol: 6, **1991**.

- [36] M. Jahani, M. Akaberi, M. H. Khayyat, S.A. Emami. «Chemical Composition and Antioxidant Activity of Essential Oils from *Cupressus sempervirens*. var. *sempervirens*, *C. sempervirens*. cv. *Cereiformis* and *C. sempervirens* var. *horizontalis*». *Journal of Essential Oil Bearing Plants*. 0976-5026, **2019**.
- [37] G. Sachetti, S. Maietti, M. Muzzoli, M. Scaglianti, S. Manferdini, M. Radice, R. Bruni. « Comparative evaluation of 11 essential oils of different origin as functional antioxidants, antiradicals and antimicrobials in foods ». *Food Chem*, **2005**.
- [38] A. Loukis, E. Tsitsa-tzardi, M. Kouladi, M. Yeumei. « Composition of the Essential Oil of *Cupressus sempervirens* L. cones from Greece », **1991**.
- [39] N. Changriha, A. Baaliouamer, BY. Meklati, J. Favre-bonvin, S. Alamercery. « Chemical composition of Algerian cypress essential oil », **1993**.
- [40] N. Changriha, A. Baaliouamer, BY. Meklati, JR. Chretien, G. Keravis. « GC and GC/MS leaf oil analysis of four Algerian cypress species », **1997**.
- [41] K. Mazari, N. Bendimerad, C. Bekhechi, X. Fernade. « Chemical composition and antimicrobial activity of essential oils isolated from Algerian *Juniperus phoenicea* L. and *Cupressus sempervirens* L », **2010**.
- [42] I. Amri L. Hamrouni, M. Hanana, S.Gargouri, B. Jamoussi. «Chemical composition, bio-herbicidal and antifungal activities of essential oils isolated from Tunisian common cypress (*Cupressus sempervirens* L.) ». *Journal of Medicinal Plants Research*. 1070-1080, **2013**.
- [43] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/alpha-Pinene>.
- [44] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3-Carene>
- [45] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cedrol>
- [46] N. Abdulwali. « Inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique par les composés thiazoles et benzimidazoles ». Thèse de Doctorat. Université de Rabat(Maroc), **2016**.
- [47] F. Ziani, M. Benyahia. « L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique ». Mémoire de Master. Université de Saida(Algérie), **2014**.
- [48] A. Zaabar. « Utilisation de l'extrait de la plante d'ortie (*urtica dioica* L) comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCL 0.5M et NaCl 3% ». Mémoire de Magister. Université de Bejaïa(Algérie), **2010**.

- [49] I. Khelfaoui. « Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion organique en milieu HCl ». Mémoire de Master. Université de Biskra(Algérie), **2019**.
- [50] A. Bencheham, S. Hamrouni. « Etude de l'Effet Inhibiteur de corrosion des extraits aqueux de quelques plantes ». Mémoire de Master. Université de Ouargla(Algérie), **2007**.
- [51] F. Suedile. « Extraction, caractérisation et étude électrochimique de molécules actives issues de la forêt amazonienne pour la protection du zinc contre la corrosion ». Thèse de Doctorat. Université des Antilles et de la Guyane Institut d'Enseignement Supérieur de la Guyane(France), **2014**.
- [52] A.F. Makhlof. « Efficacité inhibitrice de la molécule Benzotriazole sur la corrosion de l'acier X-70 dans un milieu acide ». Mémoire de Master. Université de Guelma(Algérie), **2016**.
- [53] S. Djouadi, F. Mebarki. « Étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu 0.5M HCL par l'acide diphosphonate ». Mémoire de Master. Université de Bejaia, **2018**.
- [54] I. Bouali. « Etude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications ». Thèse de Doctorat. Université de Lorraine – NANCY(France), **2018**.
- [55] P. Bommersbach. « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques ». Thèse de Doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon(France), **2005**.
- [56] F. Milcars. « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) ». Université des Antilles et de la Guyane. Institut de l'Enseignement Supérieur de la Guyane, **2013**.
- [57] O. Sebaoui, M.S. benmesmoudi. « Étude comparative de l'inhibition de corrosion d'un acier par deux types de produits chimiques par la méthode de perte de masse : influence de la température ». Mémoire de Master. Université de Tlemcen(Algérie), **2017**.
- [58] D. Benmessaoud, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi. « Revue: Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. (Review: oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium) ». 855-866, **2013**.

- [59] S. Sadam. « Caractérisation physico-chimique et biologique de l'huile essentielle extraite des feuilles D'Helichrysum ibityense (Asteraceae) ». Mémoire de Master. Université d'Antananarivo Madagascar, **2017**.
- [60] 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**.
- [61] D. Anamaria, S. Paula, S. Zoltan. « Organic Compounds FT-IR». Spectroscopy National Institute for Research and Development in Electrochemistry and Condensed Matter Timisoara (INCEMC-Timisoara). Romania.
- [62] R. Bettahar. « Extraction des huiles essentielles Analyse par FT-IR et UV-Visible ». Mémoire de Master. Université de Mostaganem(Algérie), **2015**.
- [63] L. Sail, A. Ghomari, A. Khelidj, A. Bezzar, O. Benali. « La perte de masse dans l'inhibition de la corrosion d'un acier ». Lebanese Science Journal. Vol. 14, **2013**.
- [64] AFNOR. « Recueil de normes » : les huiles essentielles Tome 2. Monographies relatives aux huiles essentielles. AFNOR. Paris (France). 661-663, **2000**.
- [65] H. Smain. « Méthode d'analyse spectroscopique en chimie organique UV-Visible, IR, RMN Spectroscopie de masse ». Université de Tizi Ouzou, **2017**.

Sites web sources des images

[1]<https://www.google.com/search?q=les+cypr%C3%A9s&oq=les+cypr%C3%A9s&aqs=chrome.69i57j0j46l2j0l4.4422j0j1&sourceid=chrome&ie=UTF-8>

[2]<https://www.google.com/search?ei=GZqBX8Cic3TgwepjpqoAQ&q=les+fruits+de+cypr%C3%A9s>

[3]https://www.google.com/search?q=hydrodistillation&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiRovm19qnsAhWSHhQKHSuPBGQQ_AUoAXoECCAQAw&biw=1517&bih=7