

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 de Projet de Fin d'Etudes**

*2<sup>ème</sup> Année Master*

---

---

**Etude de l'inhibition de la corrosion du titane par  
l'huile essentielle de Pistacia Lentiscus L. dans un  
milieu salin (NaCl 3%)**

---

---

**Filière: Génie des Procédés**

**Spécialité: Génie chimique**

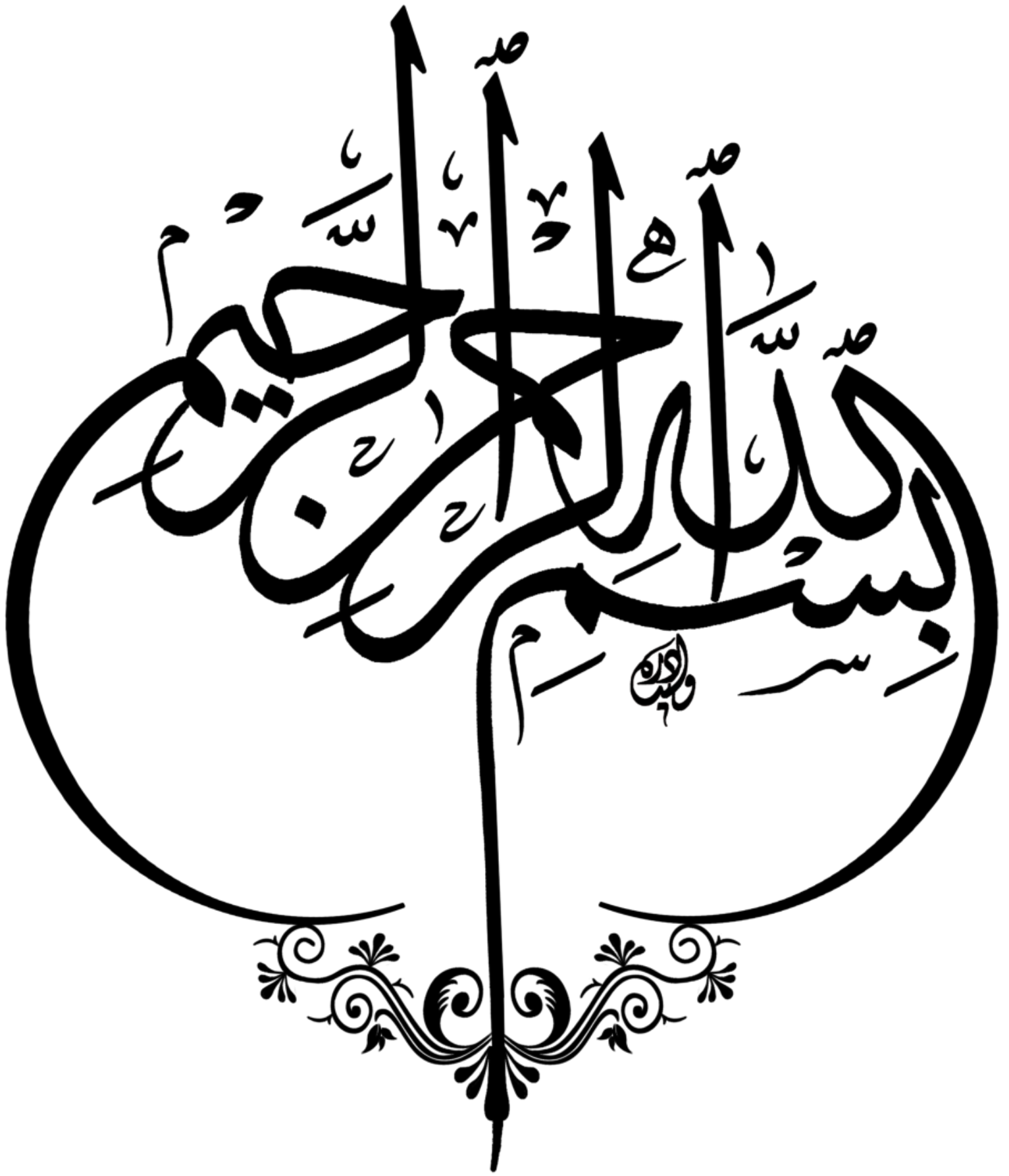
**Présenté par:**

**SARSAR Chayma**

**Sous la Direction de:**

**Dr. BAHLOUL Abida**

**2020 - 2021**



# Dédicace

Je remercie Dieu qui m'a donné la foi et la volonté d'étudier et m'a orienté  
dans le droit sentier.

Je remercie Dieu qui m'a aidé à élaborer ce modeste travail, que je dédie à:

Mes très chers parents pour leur amour, leurs sacrifices et leur soutien

Qu'Allah leur procure bonne santé et longue vie

A mes frères: Mehdi et Abd Arahman

A mes sœurs: Somia et Roumayssa

A mes cousines: Bouchra et Bouthayna

A toute ma famille

Je tiens aussi à remercier mes amis spéciales surtout: Safa, Safia, Zineb,  
Djaza, Bouthayna et Youssra., avec qui j'ai accompli ce travail grâce à leur  
présence et aide sincère et très précieuse.

Je n'oublierais pas de remercier tous mes collègues (les étudiants de master  
de génie chimique) de l'Université 8 mai 1945 de Guelma.

A tous ceux que j'aime

# REMERCIEMENTS

*Mes remerciements vont en premier lieu à Allah le tout Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant ce travail.*

Ce travail a été réalisé au laboratoire pédagogique de la faculté des sciences et de la technologie, Département de Génie des Procédés de l'Université 8 Mai 1945.

*Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude à madame **BAHLOUL Abida**, maître de conférence à l'université de Guelma pour diriger ce travail, je remercie infiniment pour sa disponibilité, ses conseils, et ses discussions scientifiques, ainsi que pour sa gentillesse et sa grande patience jusqu'à la fin de ce mémoire.*

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

*Un grand merci à monsieur **M.H.BENHAMZA**, directeur du laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM), pour m'avoir autorisé à accéder au laboratoire pour faire d'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).*

Je tiens à adresser mes profonds remerciements à **Mr CHERAITIA. A**, pour son aide précieuse afin de réaliser l'analyse *par spectroscopie UV-VIS* malgré ses occupations.

*Sans oublier tous les professeurs du département de génie des procédés, à qui l'on doit tous le respect.*

Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



## *Table des matières*

<b>LISTE DES FIGURES</b> -----	<b>I</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> -----	<b>IV</b>
<b>LISTE DES ABREVIATIONS</b> -----	<b>V</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> -----	<b>1</b>
<b><i>CHAPITRE I: ASPECTS THEORIQUES ET REVUE BIBLIOGRAPHIQUES</i></b>	
<b>I.1. INTRODUCTION</b> -----	<b>3</b>
<b>I.2. NOTIONS DE CORROSION DES METAUX</b> -----	<b>3</b>
<b>I.3. DIFFERENTS TYPES DE CORROSION</b> -----	<b>4</b>
<b>I.3.1. Corrosion uniforme</b> -----	<b>4</b>
<b>I.3. 2. Corrosion localisée</b> -----	<b>5</b>
<b>I.4. CLASSIFICATION DES DIFFERENTS TYPES DE CORROSION</b> -----	<b>10</b>
<b>I.4.1. Corrosion chimique</b> -----	<b>10</b>
<b>I.4.2. Corrosion biochimique</b> -----	<b>10</b>
<b>I.4.3. Corrosion électrochimique</b> -----	<b>11</b>
<b>I.5. FACTEURS DE CORROSION</b> -----	<b>11</b>
<b>I.6. PARAMETRES INFLUENÇANT LA CORROSION</b> -----	<b>12</b>
<b>I.6.1. Effet de la température</b> -----	<b>12</b>
<b>I.6.2. Effet de l'acidité</b> -----	<b>12</b>
<b>I.6.3. Régime hydrodynamique</b> -----	<b>12</b>
<b>I.6.4. La salinité</b> -----	<b>12</b>
<b>I.7. PROTECTION CONTRE LA CORROSION</b> -----	<b>12</b>
<b>I.7.1. Protection par revêtements</b> -----	<b>12</b>
<b>I.7.2. La protection électrochimique</b> -----	<b>13</b>
<b>I.7.3. Protection par inhibition</b> -----	<b>13</b>
<b>I.8. GENERALITES SUR LE TITANE</b> -----	<b>14</b>
<b>I.8.1. Les domaines d'application du titane</b> -----	<b>14</b>
<b>I.8.2. Caractéristiques générales du titane</b> -----	<b>15</b>
<b>I.8.3. Propriétés physiques du titane</b> -----	<b>15</b>
<b>I.8.4. Nature de la couche d'oxyde formée sur la surface du titane</b> -----	<b>16</b>
<b>I.9. CONDITIONS D'OBTENTION D'OXYDE DES COUCHES PROTECTRICES</b> -----	<b>16</b>
<b>I.10. DIAGRAMME DE POURBAIX</b> -----	<b>17</b>

## **CHAPITRE II: LES HUILES ESSENTIELLES ET LES INHIBITEURS VERTS**

<b>II.1. GENERALITE SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION</b> -----	<b>19</b>
<b>II.2. PROPRIETES DES INHIBITEURS</b> -----	<b>19</b>
<b>II. 3. LES CLASSES D'INHIBITEURS</b> -----	<b>19</b>
<b>II.3.1. Classification par domaine d'application</b> -----	<b>19</b>
<b>II.3.1.1. Inhibition en milieu acide</b> -----	<b>19</b>
<b>II.3.1.2. Inhibition en milieu neutre</b> -----	<b>20</b>
<b>II.3.1.3. Inhibition par passivation</b> -----	<b>20</b>
<b>II.3.1.4. Inhibition par précipitation</b> -----	<b>20</b>
<b>II.3.2. Classement selon la nature de la molécule inhibitrice</b> -----	<b>21</b>
<b>II.3.2.1. Les inhibiteurs organiques</b> -----	<b>21</b>
<b>II.3.2.2. Les inhibiteurs minéraux</b> -----	<b>22</b>
<b>II.3.3. Classement selon le mode d'action</b> -----	<b>22</b>
<b>II.4. LES FACTEURS AFFECTANT LA PERFORMANCE DES INHIBITEURS</b> ----	<b>23</b>
<b>II.4.1. Effet de la température</b> -----	<b>23</b>
<b>II.4.2. Effet de la concentration d'inhibiteur</b> -----	<b>23</b>
<b>II.4.3. Vitesse d'écoulement</b> -----	<b>26</b>
<b>II.4.4. La nature de métal</b> -----	<b>26</b>
<b>II.4.5. L'électrolytes</b> -----	<b>26</b>
<b>II.4.6. Le pH</b> -----	<b>26</b>
<b>II.5. L'INHIBITION DE LA CORROSION PAR LES SUBSTANCES NATURELLES</b> -----	<b>26</b>
<b>II.6.GENERALITE SUR LA PLANTE PISTACIA LENTISCUS L.</b> -----	<b>27</b>
<b>II.7. DESCRIPTION BOTANIQUE DE LA PLANTE PISTACIA LENTISCUS L</b> ----	<b>27</b>
<b>II.8. PRODUITS ET DERIVES A BASE DE P. LENTISCUS</b> -----	<b>30</b>
<b>II.9. Répartition géographique de Pistacia Lentiscus L.</b> -----	<b>31</b>
<b>II.10.UTILISATION DE PISTACIA LENTISCUS L. EN MEDECINE ET EN PHARMACOLOGIE</b> -----	<b>33</b>
<b>II.11. GENERALITES SUR LES HUILES ESSENTIELLES</b> -----	<b>33</b>
<b>II.11.1. Les huiles essentielles de la plante Pistacia Lentiscus L.</b> -----	<b>34</b>
<b>II.11.2. Utilisations des huiles essentielles</b> -----	<b>34</b>
<b>II.11.3. Propriétés physiques des huiles essentielles</b> -----	<b>35</b>
<b>II.11.4. Composition chimique</b> -----	<b>36</b>
<b>II.12. LES METHODES D'EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES</b> -----	<b>37</b>

II.12.1. Méthode d'entraînement à la vapeur d'eau .....	37
II.12.2. Technique d'hydrodistillation.....	39
II.12.3. Expression à froid .....	40
II.12.4. Distillation sèche .....	40
II.12.5. L'extraction par solvants .....	40
II.12.6. Extraction par fluide à l'état supercritique.....	41
II.12.7. Macération dans l'huile .....	42
II.13. CONSERVATION DES HUILES ESSENTIELLES .....	42
<i>CHAPITRE III: MATERIAUX ET TECHNIQUE EXPERIMENTALES</i>	
III.1. INTRODUCTION .....	43
III.2. MATERIAUX ETUDIES .....	43
III.3. METHODES EXPERIMENTALES .....	43
III.3.1. Extraction de l'inhibiteur par hydrodistillation .....	43
III.3.2. Détermination du rendement en huile essentielle .....	47
III.4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	48
III.4.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible .....	48
III.4.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	49
III.4.3. Etude gravimétrique .....	52
III.4.3.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice .....	52
III.4.3.2. Mesure du taux et de la vitesse de corrosion .....	53
III.4.3.3. Isothermes d'adsorption de Langmuir .....	53
III.4.4. Etude électrochimique .....	54
III.4.4.1. Montage expérimental.....	54
III.4.4.1.1. Les électrodes utilisées.....	54
III.4.4.1.2. La cellule électrochimique .....	55
III.4.4.2. Méthodes d'évaluation de la résistance à la corrosion .....	57
III.4.4.2.1. Mesure du potentiel de corrosion.....	57
III.4.4.2.2. Courbes intensité-potentiel .....	58
<i>CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS</i>	
IV.1. INTRODUCTION .....	61
IV.2. MATERIAUX ETUDIES.....	61
IV.2.1. Le titane .....	61
IV.2.2. Milieu d'essai .....	62
IV.2.2.1. Préparation de la solution corrosive (NaCl 3%).....	62

IV.2.2.2. Préparation de l'inhibiteur-----	62
<b>IV.3. METHODES DE CARACTERISATION DE L'HUILE ESSENTIELLE OBTENUE -----</b>	<b>62</b>
IV.3.1. Criblage phytochimique de l'huile essentielle -----	62
IV.3.1.1. Test des flavonoïdes -----	63
IV.3.1.2. Test des tanins-----	63
IV.3.1.3. Test des terpènes-----	64
IV.3.1.4. Test des anthocyanes -----	64
IV.3.1.5. Test des leucoanthocyanes -----	65
IV.3.1.6. Test des saponosides-----	65
IV.3.1.7. Test des mucilages -----	66
IV.3.1.8. Test des alcaloïdes -----	66
IV.3.2. Caractérisation de l'huile essentielle par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) -----	67
IV.3.3. Caractérisation de l'huile essentielle par spectroscopie UV- visible-----	69
<b>IV.4. METHODES D'ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE L'HUILE ESSENTIELLE SUR LA CORROSION DU TITANE -----</b>	<b>70</b>
IV.4.1. Méthode gravimétrique-----	70
IV.4.1.1. Effet de la concentration -----	72
IV.4.1.2. Isotherme d'adsorption -----	74
IV.4.1.3. Effet de la température -----	75
<b>IV.5. METHODES ELECTROCHIMIQUES -----</b>	<b>78</b>
IV.5. 1. Courbes de polarisation potentiodynamique-----	79
IV.5. 2. Evolution du potentiel d'équilibre en fonction du temps -----	80
<b>CONCLUSION GENERALE-----</b>	<b>82</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES -----</b>	<b>83</b>
<b>RESUME -----</b>	<b>92</b>
<b>ABSTRACT-----</b>	<b>93</b>
<b>ملخص-----</b>	<b>94</b>



Liste des figures

**Figure I.1** : Représentation de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion ..... 4

**Figure I.2:** a) La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme, b) Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier ..... 4

**Figure I.3:** Représentation schématique d'une corrosion localisée ..... 5

**Figure I.4:** Corrosion par piqûres..... 6

**Figure I.5:** Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité caverneuse (c) hémisphérique .. 6

**Figure I.6:** Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn) ..... 7

**Figure I.7:** Étapes de développement du phénomène de corrosion par érosion ..... 8

**Figure I.8:** Corrosion galvanique ..... 8

**Figure I. 9:** Corrosion sous contrainte..... 9

**Figure I.10:** Corrosion intergranulaire ..... 9

**Figure I.11:** Corrosion filiforme ..... 10

**Figure I.12:** Diagramme d'équilibre E-pH du système titane-eau, à 25° C (concentration totale de 10<sup>-6</sup> M)..... 18

**Figure II.1:** Représentation du processus d'inhibition cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur..... 23

**Figure II.2:** Modèle de la double couche interfaciale métal/solution..... 25

**Figure II.3:** Feuilles de Pistacia Lentiscus L. .... 29

**Figure II.4:** Fleurs de Pistacia lentiscus L., a) Fleurs femelles, b) Fleurs mâles..... 29

**Figure II.5:** Fruits de Pistacia lentiscus L. .... 30

**Figure II.6** : Aire de répartition du Pistacia lentiscus dans le bassin méditerranéenne ..... 32

**Figure II.7:** Aire de répartition du Pistacia lentiscus en Algérie ..... 32

**Figure II.8:** Schéma Représentant les différents constituants d'une goutte d'huile essentielle. .... 34

**Figure II.9:** Montage d'entraînement à la vapeur d'eau ..... 38

**Figure II.10:** Montage d'hydrodiffusion ..... 38

**Figure II.11** : Montage d'hydrodistillation ..... 40

**Figure II.12:** Montage d'extraction par solvant ..... 41

**Figure III.1:** Schéma représentant les étapes de préparation de la poudre de la plante Pistacia Lentiscus L..... 44

**Figure III.2:** Montage utilisé pour l'extraction des huiles essentielles du Pistacia Lentiscus L. par la méthode d'hydrodistillation. .... 46

<b>Figure. III.3:</b> Les étapes d'extraction de l'huile essentielle de la solution aqueuse .....	47
<b>Figure III.4:</b> Spectrophotomètre UV-Visible de type LANGE DR 6000.....	49
<b>Figure III.5:</b> Spectromètre à transformée de Fourier (IR-TF) marque Perkin Elmer Spectrum one.....	50
<b>Figure III.6:</b> Schéma d'une électrode au calomel saturé .....	55
<b>Figure III.7:</b> Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes .....	56
<b>Figure III.8:</b> Variation du potentiel de corrosion avec le temps .....	58
<b>Figure III.9:</b> Mesure du courant de corrosion par extrapolation des droites de Tafel.....	60
<b>Figure. IV.1:</b> Préparation de la solution corrosive NaCl 3%.....	62
<b>Figure. IV.2:</b> Test des flavonoïdes.....	63
<b>Figure. IV.3:</b> Test des tanins. ....	63
<b>Figure. IV.4:</b> Test des terpènes.....	64
<b>Figure. IV.5:</b> Test des anthocyanes.....	64
<b>Figure. IV.6:</b> Test des leucoanthocyanes. ....	65
<b>Figure. IV.7:</b> Test des saponosides. ....	65
<b>Figure. IV.8:</b> Test des mucilages .....	66
<b>Figure. IV.9:</b> Test des alcaloïdes. ....	66
<b>Figure. IV.10:</b> Spectre infrarouge (IR-TF) de d'huile essentielle de Pistacia Lentiscus L. ..	69
<b>Figure IV.11:</b> Spectre UV- visible de l'huile essentielle des feuilles de Pistacia Lentiscus L. .....	70
<b>Figure. IV.12:</b> Schéma représentant les étapes de préparation des substrats, a) La machine polisseuse, b) Les échantillons de titane (Ti-CP) obtenus après polissage. ....	71
<b>Figure IV.13:</b> Schéma montrant l'essai de corrosion.....	72
<b>Figure IV. 14:</b> Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur. ....	73
<b>Figure IV.15:</b> Effet de la concentration d'huile essentielle de Pistacia Lentiscus L. sur l'efficacité inhibitrice (E) de la corrosion du titane dans la solution NaCl 3% aérée. ....	74
<b>Figure IV.16:</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir de Pistacia Lentiscus L., du titane dans la solution NaCl 3% aérée .....	75
<b>Figure IV.17:</b> Droites d'Arrhenius de $\ln V$ en fonction de la température sans et avec inhibiteur.....	77
<b>Figure IV.18:</b> Montage expérimental pour la réalisation des essais de corrosion au laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM), a) cellule électrochimique, b) Chaîne électrochimique. ....	79

**Figure IV.19:** Courbes de polarisation potentiodynamique du titane (Ti-CP) dans NaCl 3% sans et avec addition d'huile essentielle de Pistacia Lentiscus L. .... 80

**Figure IV.20:** Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps de (Ti- CP) dans NaCl 3% sans et avec addition d'huile essentielle de Pistacia Lentiscus L. .... 81

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Les principaux facteurs de corrosion .....	11
<b>Tableau I.2:</b> Propriétés physiques du titane .....	15
<b>Tableau I.3:</b> Potentiels normaux $E^\circ$ à 25° C/ ECS .....	18
<b>Tableau II.1:</b> Taxonomie de Pistachier L. ( <i>Pistacia lentiscus</i> ) .....	28
<b>Tableau III.1:</b> Absorptions infrarouge (IR) caractéristiques des groupes fonctionnels .....	51
<b>Tableau IV.1:</b> Composition élémentaire en fraction molaire du titane commercialement pur (Ti-CP).....	61
<b>Tableau IV.2:</b> Résultats des tests phytochimiques de la plante <i>Pistacia Lentiscus</i> L. ....	67
<b>Tableau IV.3:</b> Vitesse de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement en absence et en présence de l'huile essentielle des feuilles de <i>Pistacia Lentiscus</i> L .....	73
<b>Tableau IV.4:</b> Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température dans le milieu salin NaCl 3%. ....	76
<b>Tableau IV.5:</b> Variation de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) de l'huile essentielle sur la surface du titane à différentes températures pour $t_{im} = 1$ heure .....	77

## Liste des abréviations

**$\beta_a$** : coefficients de Tafel anodique.

**$\beta_c$** : coefficients de Tafel cathodique.

**(GC-MS)**: chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

**$\Delta m$** : perte de masse.

**°C**: Degré Celsius.

**AFNOR**: Agence française de normalisation.

**$C_{inh}$** : Concentration en inhibiteur.

**DMAPP**: diméthylallyl pyrophosphate.

**$E^\circ$** : Potentiel normal.

**$E_a$** : énergie d'activation.

**$E_{corr}$** : potentiel de corrosion.

**ECS**: électrode au calomel saturé.

**H.E.C.T**: Huiles Essentielles ChemoTypées.

**HE**: Huile Essentielle.

**HPLC**: chromatographie en phase liquide à haute performance.

**$i$** : densité de courant totale mesurée.

**$i_a$** : courant anodique.

**$i_c$** : courant cathodique.

**$I_{corr}$** : courant de corrosion.

**IPP**: isopentényle pyrophosphate.

**IRM**: Imagerie par Résonance Magnétique.

**IR-TF**: infra-rouge à transformée de Fourier.

**K**: coefficient d'adsorption.

**$K_{ads}$** : constante d'adsorption.

**$K_{des}$** : constante désorption.

**$K_p$** : Constante croissance parabolique.

**$M_s$** : masse.

**$\eta$** : Surtension.

**NACE**: National Association of Corrosion Engineers.

**pH**: Potentiel d'hydrogène.

**R:** constante des gaz Parfaits.

**RMN:** résonance magnétique nucléaire.

**RPB:** Rapport de Pilling et Bedworth.

**S:** Surface.

**SFE:** Extraction par fluide supercritique.

**T:** Temperature.

**t:** Temps.

**T<sub>HE</sub>:** teneur en huile essentielle.

**Ti-CP:** titane commercialement pur.

**UV-VISIBLE:** ultraviolet-visible.

**V:** Vitesse.

**V<sub>corr</sub>'**: vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

**V<sub>ads</sub>:** vitesse d'adsorption.

**V<sub>corr</sub>:** vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

**V<sub>des</sub>:** vitesse de désorption.

**V<sub>HE</sub>:** Volume d'huile essentielle.

**x:** Epaisseur.

**θ:** taux de recouvrement de la surface.

# *Introduction générale*



## **Introduction générale**

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et leurs alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions etc.

Le titane et ses alliages sont largement utilisés, en raison de leurs propriétés intéressantes, ils ont un bon compromis entre leurs propriétés mécaniques et leurs densités.

Les caractéristiques du titane permettent son utilisation dans le milieu d'eau de mer, pour les échangeurs des centrales nucléaires de bord de mer, les usines de dessalement d'eau de mer et plus généralement pour le matériel embarqué sur bateau et plate-forme off-shore. Par conséquent, les risques de corrosion apparaissent dans ces milieux.

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à des faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement. L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue.

La majorité des inhibiteurs synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents au système d'organes tels que les reins ou le foie, ou de perturber le système enzymatique dans le corps humain.

En raison des préoccupations environnementales, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts. Ils sont utilisés pour la protection des métaux dans l'environnement salin, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement.

Le premier objectif de ce travail a consisté à obtenir l'huile essentielle de la plante de *Pistacia Lentiscus* L.

Le deuxième objectif était d'étudier les propriétés inhibitrices de l'huile essentielle obtenue sur le titane dans une solution saline (NaCl 3%) aérée.

Ce manuscrit est constitué de quatre (04) chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale relative à la corrosion.



Le second chapitre se focalise autour d'une étude bibliographique exhaustive sur la plante *Pistacia Lentiscus L.* et les inhibiteurs verts.

Le troisième chapitre présente les conditions expérimentales de cette étude ainsi que les différentes méthodes d'évaluation de l'inhibition de corrosion.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le quatrième chapitre, dans lequel, nous avons mis en évidence l'efficacité de l'inhibition de l'huile essentielle de la plante *Pistacia Lentiscus L.* vis-à-vis de la corrosion du titane dans la solution NaCl 3% aérée.

Enfin, l'ensemble de ce travail se résume par une conclusion générale.

*Chapitre I: Aspects théoriques et revue  
bibliographiques*



## I.1. Introduction

La corrosion métallique est un phénomène de dégradation spontanée d'un matériau dans un environnement. Le phénomène de corrosion est essentiellement un phénomène électrochimique.

On observe différents types de corrosion : sèche, atmosphérique, sous contrainte, humide et biocorrosion. On se limite à la corrosion métallique en solution. Elle se traduit simultanément par réaction d'oxydation du métal et une réaction de réduction de l'agent corrosif ou oxydant [1,2].

## I.2. Notions de corrosion des métaux

Le terme de corrosion provient du latin corroder, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion affecte tous les métaux. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau et son environnement entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.).

Comme toute réaction, une réaction électrochimique n'est possible sur le plan thermodynamique que lorsque le passage d'un état initial à un état final entraîne une diminution de l'enthalpie libre du système, si cette condition est nécessaire, elle n'est pas suffisante. La vitesse de la réaction doit être appréciable, autrement dit, sa cinétique ne doit pas être nulle. En milieu neutre et aéré (en eau salée par exemple), le produit de corrosion du fer est la rouille,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [3,4].

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. C'est pourquoi, la corrosion est définie généralement comme une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement comme illustré dans la figure I.1 [5].



**Figure I.1** : Représentation de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion [2].

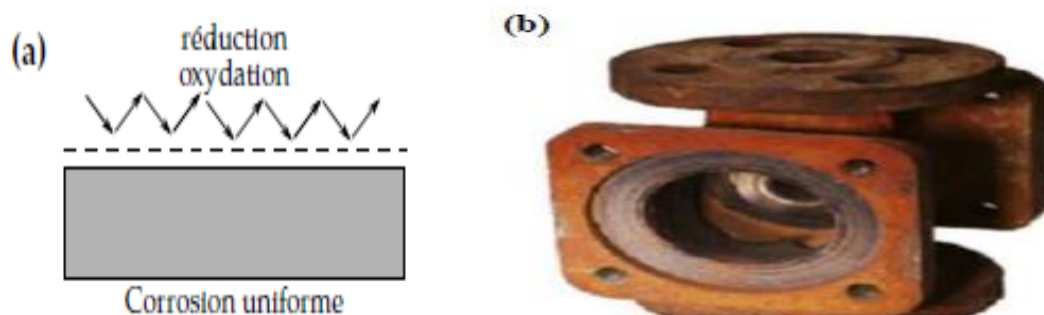
### I.3. Différents types de corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend de nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée [6]:

- La corrosion uniforme,
- La corrosion localisée [7].

#### I.3.1. Corrosion uniforme

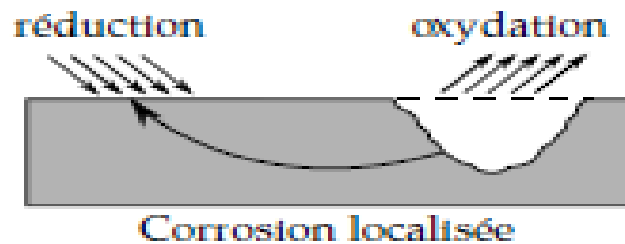
La corrosion uniforme ou généralisée est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface (Figure I.2), Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion est relativement facile à quantifier par des mesures de perte de masse ou d'épaisseur et sa progression sur une structure en service peut être suivie par des contrôles périodiques. Les concepteurs d'appareillages peuvent en tenir compte en prévoyant des surépaisseurs consommables par la corrosion. Ce type de corrosion est donc souvent peu dangereux même s'il peut être très coûteux [2].



**Figure I.2:** a) La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme, b) Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [8,9].

### I.3. 2. Corrosion localisée

La corrosion localisée survient sur une partie du métal à un taux bien supérieur au reste de la surface (Figure I.3), elle peut avoir plusieurs formes. De façon globale, Si la progression de la corrosion s'accomplit à une vitesse uniforme en tout point de la surface, on parle de corrosion uniforme. Si la progression des vitesses de corrosion est non homogène, on parle de corrosion localisée [2].



**Figure I.3:** Représentation schématique d'une corrosion localisée [8].

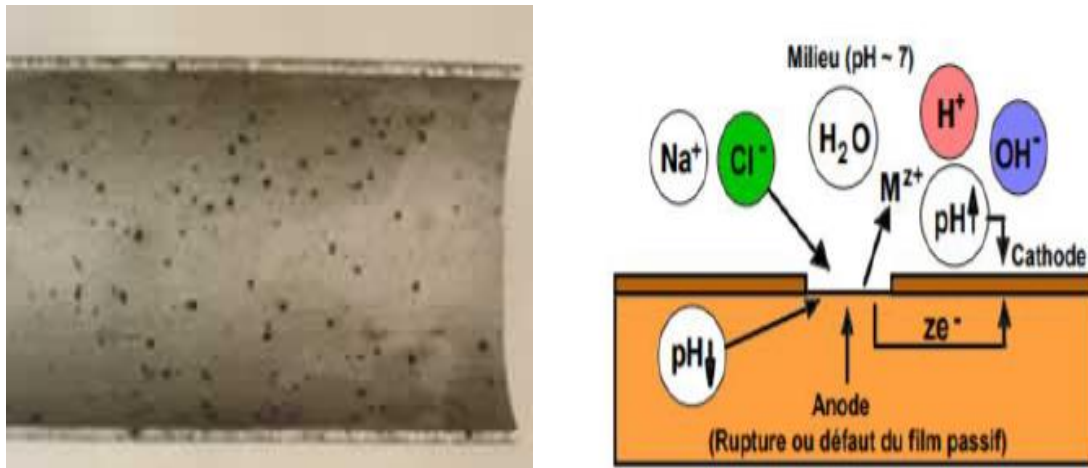
Les différentes formes de la corrosion localisée sont:

#### a) Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres se traduit par la formation, sur la surface du métal, de cavités aux formes irrégulières dont le diamètre et la profondeur varient suivant plusieurs paramètres propres au métal, au milieu et conditions de service (Figure I.4) [10]. Elle est produite généralement par la présence d'anions agressifs notamment les halogénures et plus particulièrement les chlorures, sur des métaux protégés par des films d'oxyde très minces. Le phénomène de piqûration est souvent difficile à prédire. Sa cinétique peut être élevée. La corrosion par piqûre représente donc un danger important pour le métal et sa fonctionnalité, d'où le grand nombre d'études qui lui sont consacrées [2].

La corrosion par piqûres est un phénomène très répandu qui concerne une grande variété de matériaux comme les aciers, les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre.

Dans la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable selon le schéma de la Figure I.5, on distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation [11].



**Figure I.4:** Corrosion par piqûres [1].

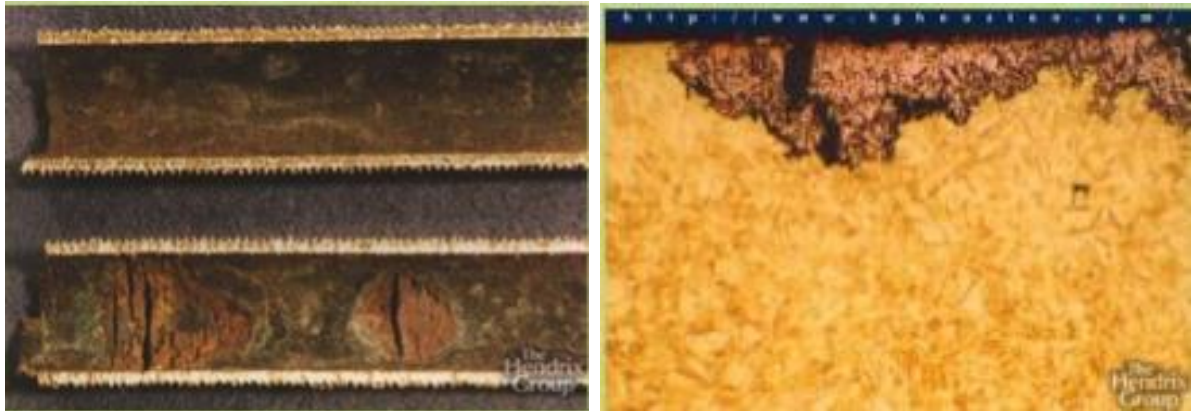
Une piqûre peut avoir des formes différentes selon les conditions expérimentales. Ces formes sont représentées de façon schématique sur la figure I.5. Il existe des formes étroites et profondes figure I.5 (a), des piqûres cavernieuses figure I.5 (b) ou des formes hémisphériques figure I.6(c), souvent décrites dans la littérature [2].



**Figure I.5:** Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité cavernieuse (c) hémisphérique [2].

### b) Corrosion sélective

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [6]. Cette corrosion ne se produit que si la teneur en éléments préférentiellement soluble (qui s'oxyde) dépasse un certain seuil. Le cas le plus connu sous cette forme de corrosion est le cas de la dézincification des laitons [12].



**Figure I.6:** Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn) [2].

### c) Corrosion caverneuse

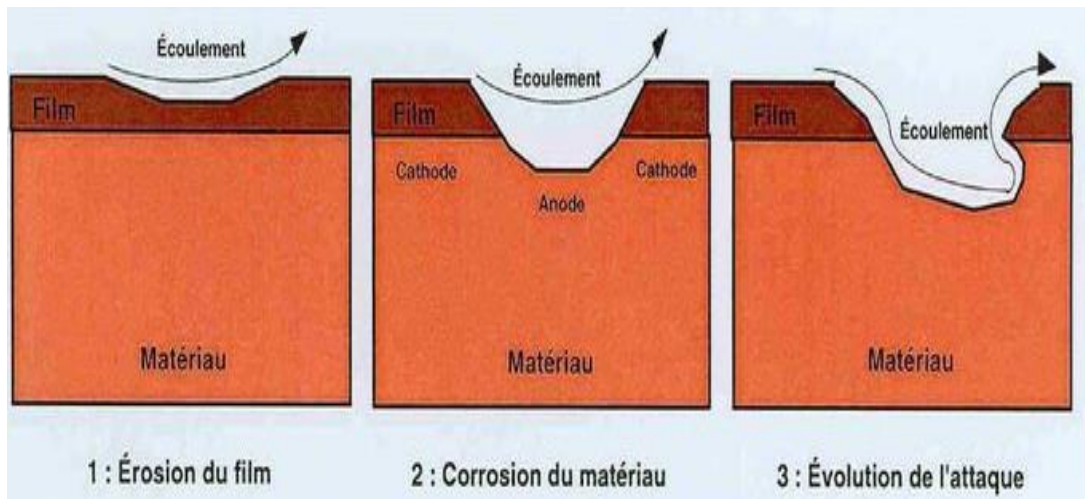
La corrosion caverneuse ou corrosion par crevasses est une forme de corrosion par aération différentielle (différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure) créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autre endroits peu accessibles à l'oxygène [13]. La première recommandation pour éviter la corrosion caverneuse est d'optimiser la conception de votre pièce de façon à éviter toute caverne artificielle. Une caverne artificielle peut être créée par un joint mal fixé, une soudure non abrasée ou mauvaise, des dépôts, des interstices entre deux tôles etc [14].

### d) Corrosion par érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) [6], Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière.

Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide et se développe progressivement selon trois étapes (Figure I.7) [6].

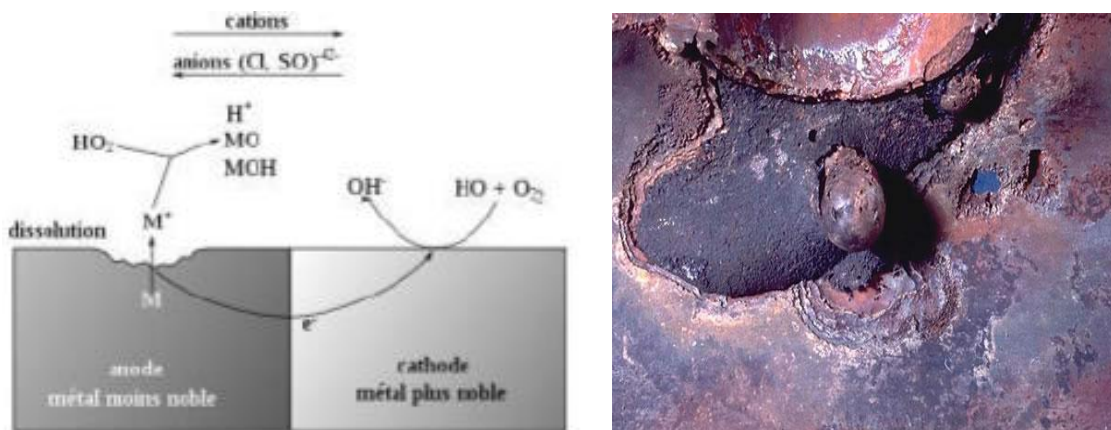




**Figure I.7:** Étapes de développement du phénomène de corrosion par érosion [9].

### e) Corrosion galvanique

La corrosion galvanique, appelée également corrosion bimétallique, est l'une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [9] (Figure I.8). Cette forme de corrosion est souvent liée à une mauvaise conception des installations. Par exemple, des erreurs de montage de la statue de la liberté occasionne l'accès d'eau à des dispositifs constitués d'alliages cuivreux et d'acier au carbone dont la corrosion s'est trouvée accélérée de façon importante par contact avec les alliages cuivreux [2].



**Figure I.8:** Corrosion galvanique [13].



### f) Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contraintes est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [2].

Ce phénomène, particulièrement dangereux, se produit par effets combinés de 3 paramètres:

- ✓ La température : la corrosion sous contrainte se développant rarement en dessous de 50°C ;
- ✓ Les contraintes appliquées ou résiduelles subies localement par la pièce ;
- ✓ La corrosivité du milieu : présence de Cl<sup>-</sup>, de H<sub>2</sub>S ou des milieux caustiques NaOH et des milieux chlorurés [14].

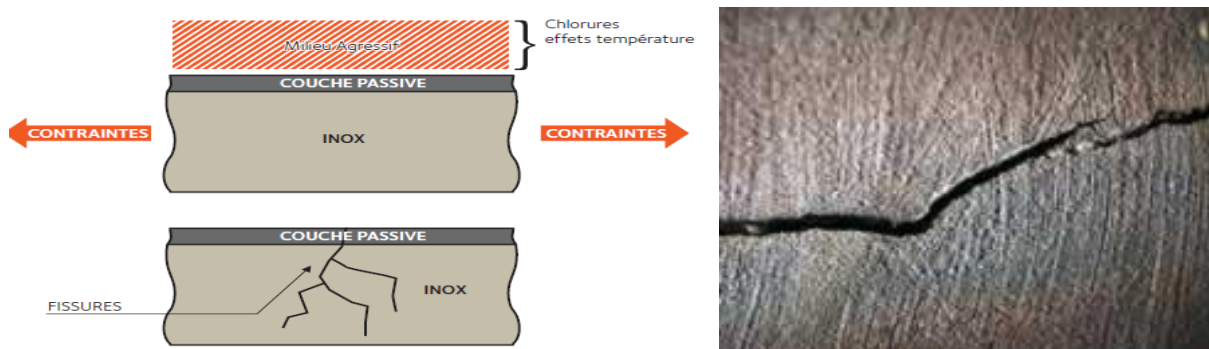


Figure I. 9: Corrosion sous contrainte [2].

### g) Corrosion intergranulaire

C'est une forme de corrosion qui se propage dans le métal en consommant uniquement les zones associées aux joints de grains. Elle peut être liée à la structure atomique et à la composition des joints de grains en absence de précipitation (corrosion intergranulaire hors précipitation) ou à la décoration des joints de grains par une précipitation (corrosion intergranulaire liée à la précipitation d'une seconde phase) [15].

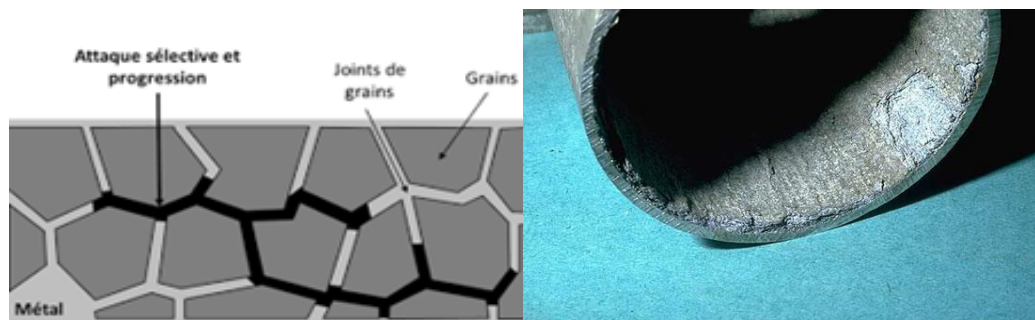


Figure I.10: Corrosion intergranulaire [2].

## h) La corrosion filiforme

Généralement ce type de corrosion se produit dans certains revêtements sous forme de filaments distribués aléatoirement comme la peinture (Figure I.11) [2].



**Figure I.11:** Corrosion filiforme [2].

## I.4. Classification des différents types de corrosion

### I.4.1. Corrosion chimique

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase liquide ou gazeuse. 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.

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 [16,17].

### I.4.2. Corrosion biochimique

L'existence des organismes vivants dans la nature peut modifier localement les milieux et les rendre très agressifs, ce type de corrosion correspond à l'attaque directe ou indirecte des métaux par des bactéries. L'attaque bactérienne apparaît en particulier dans les canalisations enterrées, les structures immergées et les pipelines pétroliers [18,19].

### I.4.3. 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 [18].

### I.5. Facteurs de corrosion

La tenue à la corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système métal / environnement. Vu la diversité des facteurs de la corrosion on peut les résumer dans le tableau I.1.

**Tableau I.1** : Les principaux facteurs de corrosion.

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

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres.

La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production).

Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO<sub>2</sub> [20,21].

## **I.6. Paramètres influençant la corrosion**

### **I.6.1. 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 [22].

### **I.6.2. 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 [23].

### **I.6.3. Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [24].

### **I.6.4. La salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [22].

## **I.7. Protection contre la corrosion**

### **I.7.1. Protection par revêtements**

Les peintures sont des mélanges de pigment insoluble en suspension dans un véhicule organique continu. Les pigments se composent généralement d'oxydes métalliques, par exemple  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou d'autres composés tels que :  $\text{ZnCrO}_4$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ , etc. Une bonne peinture doit remplir les conditions suivantes [1]:

1. Inhiber la corrosion : les pigments incorporés dans le revêtement initial (revêtement immédiatement adjacent au métal) doivent être de bons inhibiteurs de corrosion.

2. Assurer une bonne barrière de diffusion à la vapeur.
3. Durer longtemps et coûter peu.

### **I.7.2. La protection électrochimique**

Pour effectuer la protection électrochimique d'un métal, on modifie son potentiel de dissolution. On parle alors de protection cathodique ou anodique [1].

#### **a) Protection cathodique**

La protection cathodique est également une technique pour contrôler la corrosion d'une surface métallique en transformant cette surface en la cathode d'une cellule électrochimique. La protection cathodique est utilisée pour protéger les structures métalliques de la corrosion, notamment l'acier, les gazoducs, les oléoducs, les canalisations d'eau, les réservoirs, les piliers métalliques des jetées, les navires, les plateformes pétrolières ou encore les structures en béton armé.

#### **b) Protection anodique**

Certains métaux tels que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégés efficacement en les plaçant en anode et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique.

La protection anodique a trouvé une application dans la protection des réservoirs contenant en particulier de l'acide sulfurique, la méthode est applicable aussi à d'autres acides.

#### **c) Protection par anode sacrificielle**

Un métal plus corrodable (Al, Mg, Zn....) est intégré dans la structure en contact électrique avec le métal à protéger. Le courant  $I_{\text{protec}}$  est fixé par l'intersection des droites cathodiques du métal et anodiques de l'anode. L'anode se consomme et se change régulièrement (coques de bateaux, chauffe-eau....) [25].

### **I.7.3. Protection par inhibition**

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, ajoutées en très faible quantité dans le milieu corrosif, diminuent la vitesse de corrosion en modifiant la nature de l'interface : substrat métallique/électrolyte [26].

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons :

- Par domaine d'application,
- Par réaction partielle,
- Par mécanisme réactionnel.

## I.8. Généralités sur le titane

Le titane et ses alliages sont largement utilisés, en raison de leurs propriétés intéressantes, en particulier leur résistance à la corrosion du fait d'une grande inertie chimique, associée à une faible densité comparativement à l'acier (45% plus légers que les aciers inoxydables). Ils possèdent de plus de bonnes caractéristiques mécaniques ainsi que des températures de fusion relativement élevées [27].

### I.8.1. Les domaines d'application du titane

Le titane est un matériau encore relativement peu employé à ce jour. En effet, sa consommation mondiale en 2000 est estimée à environ 50 à 60 000 tonnes, maximum 100 000 tonnes son prix moyen est assez élevé. Il est d'environ 18 euros/Kg, soit 2 fois celui du nickel, 8 fois celui de l'aluminium et 12 fois celui de l'acier inoxydable. Malgré cela, ses applications sont relativement diversifiées et concernent de nombreux secteurs dont les principaux sont [28]:

- Domaine de pétrochimie (environ 48 %), les usines de dessalement de l'eau de mer et de production de chlore, de chlorate et d'urée, les échangeurs de chaleur, les papeteries, les vannes, les pompes, la robinetterie, etc.
- L'aéronautique civile (environ 35 %) et l'aéronautique militaire (environ 7 %) : pièces de moteur, turbines d'hélicoptère, pièces de structure d'aéronef, éléments de train d'atterrissage, boulonnerie.
- Les sports et loisirs (environ 5,5 %) : les équipements de golf, queues de billard, raquettes de tennis, turbines de jet-ski et pièces de cycles.
- Le médical (environ 1,5 %) : les prothèses de hanches, de rachis, de genoux, articulaires, buccales et dentaires, les tiges fémorales, agrafes, vis, crochets, pivots, plaques, etc.
- Le bâtiment (environ 1 %) : matériau de surface.
- Divers (environ 2 %) : la lunetterie (monture), l'horlogerie (boîtier), pièces de voiture de compétition (soupape, ressort, culbuteur, bielle, axe de transmission), le militaire (blindage, canon léger, fusil d'assaut), les machines à très grande cadence (éléments de

manutention), coutellerie, instruments de musique (flûte), l'industrie navale (éléments de bateaux, de sous-marins), etc.

### I.8.2. Caractéristiques générales du titane

Les principales caractéristiques remarquables du titane et de ses alliages sont les suivantes:

- Faible masse volumique ( $4,5 \text{ g/cm}^3$ ), soit environ 60 % de celle de l'acier,
- Caractéristiques mécaniques élevées jusqu'à  $600 \text{ °C}$  et jusqu'aux températures cryogéniques,
- Mise en œuvre et transformation à partir des techniques existantes de moulage; mise en forme et d'usinage, bien que nécessitant parfois des précautions particulières,
- A magnétisme (pas d'interférence par les implants lors d'examen IRM et RMN) [28].

### I.8.3. Propriétés physiques du titane

Les propriétés physiques du titane sont résumées dans le Tableau I.2.

**Tableau I.2:** Propriétés physiques du titane.

État ordinaire	Solide
Couleur	blanc argenté
Température de fusion	$1720 \text{ °C}$
Volume molaire	$10,64 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Densité	$4,47 \text{ g/cm}^3$
Conductivité électrique	$2,34 \cdot 10^6 \text{ S/m}$
Conductivité thermique	$21,9 \text{ W/(m} \cdot \text{°K)}$
Coefficient de dilatation thermique	$8,5 \cdot 10^{-6}/\text{°C}$

#### I.8.4. Nature de la couche d'oxyde formée sur la surface du titane

Trois degrés d'oxydation du titane sont principalement rencontrés : +II (TiO), +III (Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et +IV (TiO<sub>2</sub>). L'oxyde le plus stable est néanmoins TiO<sub>2</sub> sous forme rutil. En effet, il existe plusieurs formes de TiO<sub>2</sub> : le rutil, l'anatase et la brookite [29].

Tant dans l'eau de mer que dans le corps humain et la plupart des acides et composés organiques, la tenue à la corrosion du titane et ses alliages est due à la formation d'une couche naturelle autopassivante d'oxyde de titane [30,31].

#### I.9. Conditions d'obtention d'oxyde des couches protectrices

Plusieurs conditions fondamentales sont nécessaires pour qu'une couche d'oxyde à la surface d'un matériau métallique soit protectrice : la stabilité thermodynamique de l'oxyde, une faible vitesse de croissance de la couche, une bonne adhérence de la couche avec le substrat, la possibilité de recouvrir totalement la surface et la possibilité que l'oxyde se régénère en cas d'écaillage. Les principaux points sont brièvement discutés ci-après [29]:

##### - *Stabilité thermodynamique*

Une bonne stabilité thermodynamique signifie que l'oxyde doit avoir une énergie libre de formation la plus basse possible et une très faible pression de vapeur. Les oxydes de titane et d'aluminium remplissent très bien ces deux conditions [28].

##### - *Faible vitesse de croissance*

Une couche protectrice est caractérisée par une croissance lente. Un type de croissance lente recherché est la croissance parabolique ; l'épaisseur  $x$  de la couche d'oxyde varie alors au cours du temps suivant la loi :  $x^2 = k_p \cdot t$ , où  $k_p$  est la constante de croissance parabolique et  $t$  le temps. Dans le cas d'une croissance parabolique, la croissance de l'oxyde est limitée par la diffusion des espèces dans la couche d'oxyde.

##### - *Recouvrement de la surface et risque d'écaillage*

Afin que la couche soit protectrice, elle doit recouvrir l'ensemble de la surface et adhérer à celle-ci. Le rapport de Pilling et Bedworth (RPB) mesure le rapport des volumes molaires de l'oxyde et du substrat. S'il vaut 1, le recouvrement est optimum. Si  $RPB > 1$ , l'oxyde est plus volumineux que le substrat et il y a risque d'écaillage. Si  $RPB < 1$ , l'oxyde est moins volumineux que le substrat et il risque de ne pas recouvrir entièrement la surface. Dans le cas du couple oxyde/substrat (TiO<sub>2</sub>/TiAl), ce rapport est égal à 0.99 [29].



## I.10. Diagramme de Pourbaix

Les diagrammes de Pourbaix sont des diagrammes d'équilibres tension-pH des systèmes métal-eau à 25°C. Le diagramme (Figure I.12) renseigne sur les circonstances de stabilité thermodynamique du titane et de ses dérivés qui peuvent exister en présence d'eau et de solutions aqueuses, exemptes de corps pouvant former avec le titane des complexes solubles ou des sels insolubles. Les lignes a et b tracées en pointillé (rouge) sur le diagramme délimitent le domaine de stabilité de l'eau [32].

Le titane est un métal extrêmement réactif ( $E^\circ (\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}) = -1,63 \text{ V/ECS}$ , à 25°C). Il n'est donc pas un métal noble, son domaine de stabilité thermodynamique ne présente, en effet, aucune partie commune avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et est situé fortement en dessous de ce dernier (Figure I.12). Sa grande réactivité lui confère l'aptitude à se passiver facilement, par formation d'un film protecteur de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  qui le protège contre une altération plus profonde.

La figure I.12 représente le diagramme d'équilibre E-pH du système titane - eau, à 25°C. Il est tracé pour une concentration totale des formes solubles du titane de  $10^{-6} \text{ mol/L}$  et pour les formes hydratées de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}$ , à 25°C.

Les potentiels normaux  $E^\circ$ , correspondant aux valeurs du potentiel à courant nul, permettent de distinguer deux types de métaux (Tableau I.3) :

- Les métaux de transition susceptibles de s'oxyder spontanément car leurs potentiels  $E^\circ$  sont négatifs et inférieurs à ceux des couples  $\text{H}_2/\text{H}^+$  ou  $\text{O}_2/\text{OH}^-$ ,
- Les métaux nobles qui ne s'oxydent pas en présence des couples précités ( $E^\circ \gg 0$ ) [32].

Tableau I.3: Potentiels normaux  $E^\circ$  à 25° C/ ECS.

Couples	Potentiels normaux $E^\circ$ (V/ECS)
Ti/Ti <sup>4+</sup>	-1,63
Cr/Cr <sup>3+</sup>	-0,74
Co/Co <sup>2+</sup>	-0,277
Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0,250
Ag/Ag <sup>+</sup>	0,7991
Pt/Pt <sup>+</sup>	1,2
Au/Au <sup>+</sup>	1,7

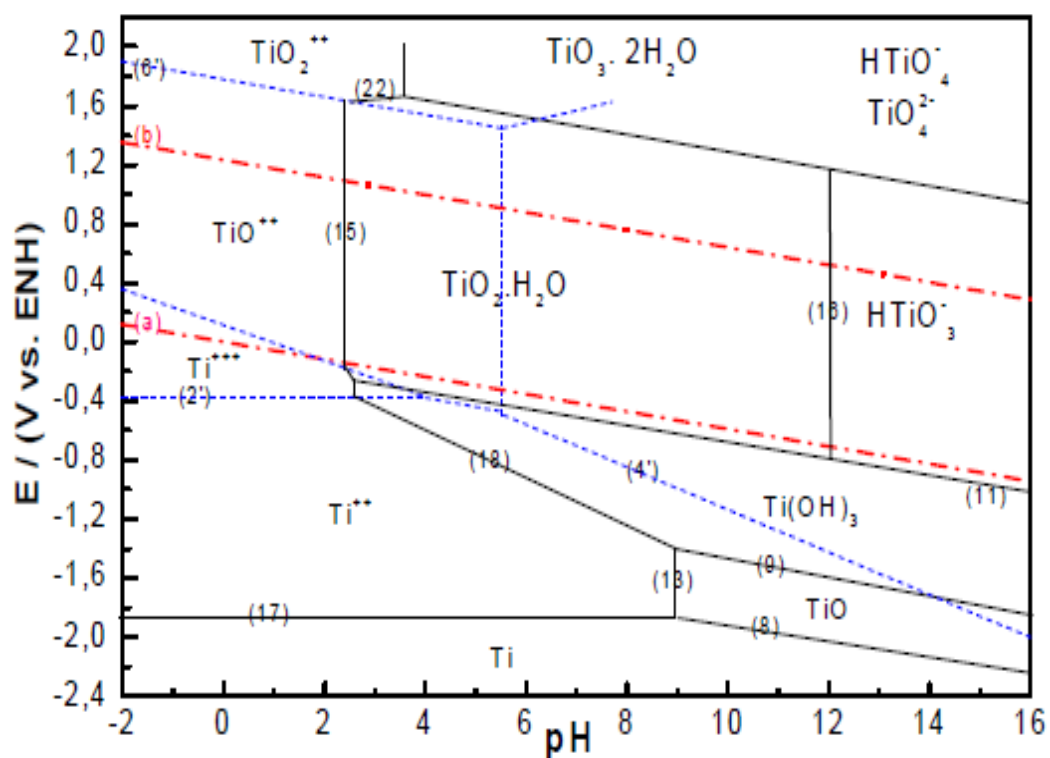


Figure I.12: Diagramme d'équilibre E-pH du système titane-eau, à 25° C (concentration totale de 10<sup>-6</sup> M) [32].

*Chapitre II: Les huiles essentielles  
et les inhibiteurs verts*



## II.1. Généralité sur l’Inhibition de la corrosion

D’après “National Association of Corrosion Engineers (NACE)” : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu’elle est ajoutée à un environnement en faible concentration.

Il s’agit d’un moyen original de lutte contre la corrosion ; on ne traite pas directement le métal, mais on intervient par l’intermédiaire du milieu. Les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui modifient les réactions électrochimiques sans toutefois y participer eux-mêmes.

## II.2. Propriétés des inhibiteurs

D’une manière générale un inhibiteur doit :

- 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 compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Être peu onéreux [33].

## II. 3. Les classes d’inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières.

### II.3.1. Classification par domaine d'application

#### II.3.1.1. Inhibition en milieu acide

Les inhibiteurs en milieu acide sont employés pour éviter l’attaque de l’acier lors du décapage acide. Dans l’industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique [34]. Ces molécules

s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Elles contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels  $-NH_2$  (amine),  $-SH$  (mercaptan),  $-OH$  (hydroxyle),  $-COOH$  (carboxyle),  $-PO_3$  (phosphate), et leurs dérivés. La molécule se lie (par adsorption) à la surface du métal avec son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire bloque partiellement la surface active.

D'autres inhibiteurs forment des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Ces complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles ralentissant ainsi la dissolution du métal [35].

### II.3.1.2. Inhibition en milieu neutre

La corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (inhibition cathodique). Alternativement, on peut diminuer la vitesse de la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances, telles que les benzoates, les tartrates ou les salicylates etc. qui s'adsorbent à la surface et bloquent les sites de réaction. [36].

### II.3.1.3. Inhibition par passivation

Elle sert notamment à protéger l'acier dans les circuits d'eau de refroidissement. Ce type d'inhibition peut être obtenu par les inhibiteurs oxydants et les agents tampons qui maintiennent le pH élevé au voisinage de la surface du métal [36].

### II.3.1.4. Inhibition par précipitation

En milieux neutres, de nombreux inhibiteurs forment des couches superficielles par précipitation, tels que les polyphosphates ( $NaPO_3$ ) et les organo-phosphates. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène [36].

### *Inhibition en phase gazeuse*

Les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage tels les instruments de précision, les composants électroniques, les machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique [37].

### *Inhibiteurs pour peintures*

L'utilisation de ce type d'inhibiteurs permet la formation d'une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les peintures contiennent des pigments inorganiques ou des tanins qui agissent comme inhibiteur de corrosion [36].

## **II.3.2. Classement selon la nature de la molécule inhibitrice**

### **II.3.2.1. Les inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont de plus en plus utilisées pour le développement des inhibiteurs de corrosion: leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- Le radical aminé (-NH<sub>2</sub>),
- Le radical mercapto (-SH),
- Le radical hydroxyle (-OH),
- Le radical carboxyle (-COOH) [38].

Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption)

d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ce mécanisme d'action sera développé plus en détail par la suite. L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

### II.3.2.2. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  cations) [39]. Les cations inhibiteurs sont essentiellement ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) [38].

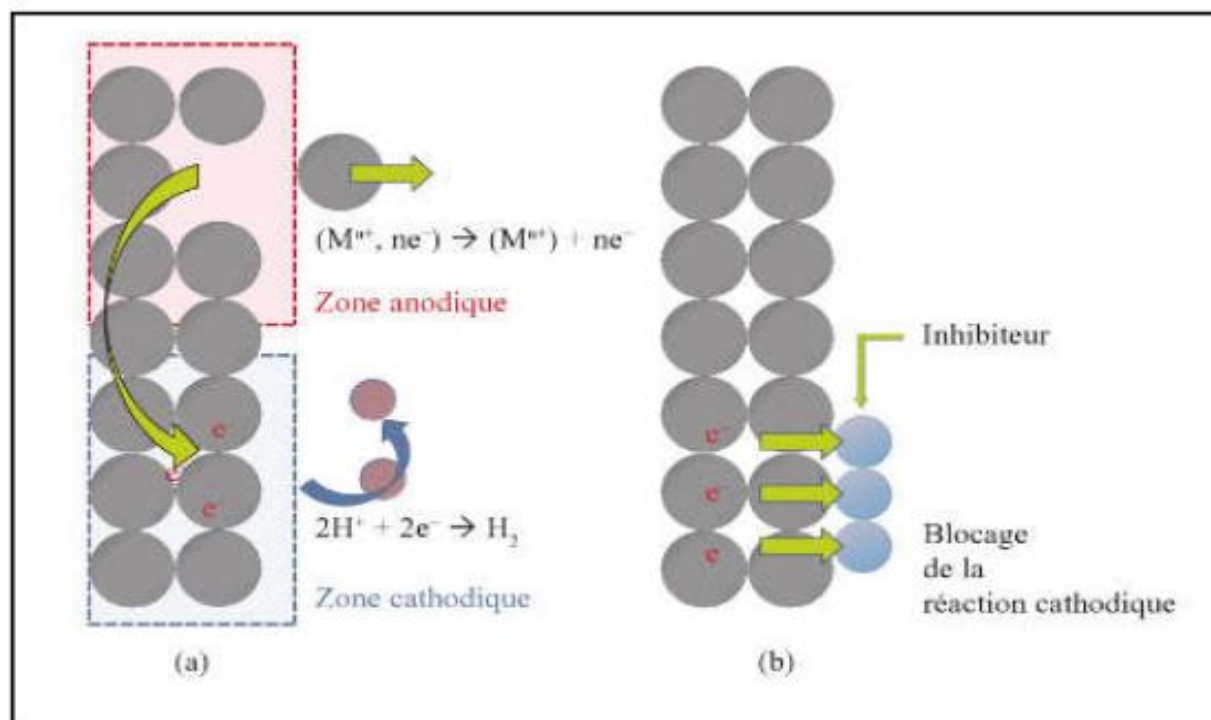
Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $\text{XO}_4$  tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates [2].

### II.3.3. Classement selon le mode d'action

Il n'existe pas un mode d'action unique pour les inhibiteurs de corrosion. Un même composé, peut avoir différents mécanismes d'action. Ces derniers sont imposés par le milieu corrosif et la nature du métal à protéger [40].

La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides et transfert de charges électroniques) (Figure II .1.) [40].

L'intervention de l'inhibiteur de corrosion dans le processus de transport des espèces électro-actives (oxygène, protons, produits de réactions) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface du métal (au contact du métal) [41].



**Figure II.1:** Représentation du processus d'inhibition cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur [42].

## II.4. Les facteurs affectant la performance des inhibiteurs

### II.4.1. Effet de la température

Avec l'augmentation de la température, la vitesse de corrosion des métaux augmente et l'efficacité de la plupart des inhibiteurs diminue à cause de diminution de recouvrement de la surface de métal par les inhibiteurs adsorbés. Mais, en présence de certains inhibiteurs, par exemple, sulfure de dibenzyle, le dibenzyl-sulfoxyde, l'aniline et la gélatine, la vitesse de corrosion est réduite [43].

Une courbe de type Arrhenius ( $\ln$  (vitesse de corrosion) en fonction de  $1/T$ ) est souvent linéaire en présence d'inhibiteurs, comme dans le système désinhibé.

### II.4.2. Effet de la concentration d'inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par les isothermes classiques suivantes:



- **Isotherme d'adsorption de Langmuir:**

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [44]. Dans notre cas, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1-\theta)$ .

$$V_{ads} = k_{ads} (1-\theta) C_{inh} \quad I.1$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

$$V_{des} = k_{des} \theta \quad I.2$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$k_{ads} (1-\theta) C_{inh} = k_{des} \theta \quad I.3$$

Un réarrangement donne la fraction de sites occupés, aussi appelée taux de recouvrement de la surface :

$$\theta = \frac{K C_{inh}}{1 + K C_{inh}} \quad I.4$$

Dans cette équation, K désigne le coefficient d'adsorption.

- **Isotherme d'adsorption de Temkin :**

$$\theta = -\frac{\ln K}{2a} - \frac{\ln C}{2a} \quad I.5$$

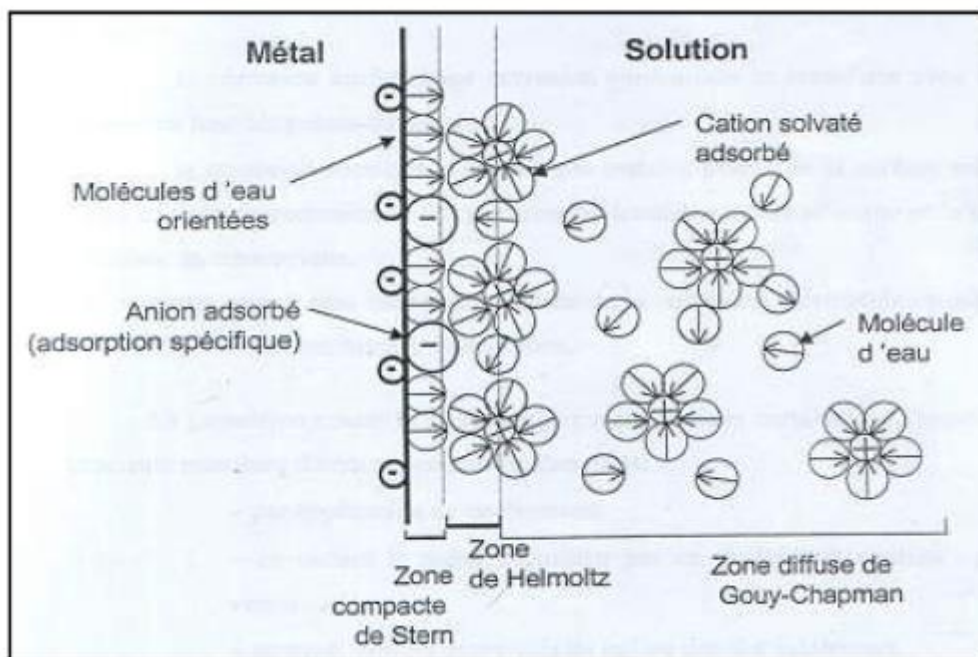
- **Isotherme d'adsorption de Frumkin :**

$$\ln \left[ \frac{\theta}{C(\theta - 1)} \right] = \ln(K) + 2a\theta \quad I.6$$

Où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées.

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges. La distribution des charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs: propriétés électroniques du solide, adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés et chimisorption d'anions. On appelle double couche électrique, ou simplement double couche, la zone d'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable.

La figure II.2 montre le schéma d'une telle région, dans un cas où l'excès de charges négatives se trouve dans le métal [45].



**Figure II.2:** Modèle de la double couche interfaciale métal/solution [33].

Par définition, la double couche correspond à la région interfaciale où il se produit une séparation des charges. Sa neutralité électrique exige qu'en valeur absolue la charge du métal par unité de surface équivaut à celle de l'électrolyte adjacent et que leur signe soit opposé. Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte s'apparente ainsi à une capacité branchée en parallèle avec une résistance appelée résistance de transfert de charges [33].

### II.4.3. Vitesse d'écoulement

La performance d'inhibiteurs est généralement affectée par une forte agitation. La vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement.

Une relation linéaire a été observée entre la vitesse du fluide et la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl en présence des inhibiteurs commerciaux [43].

### II.4.4. La nature de métal

L'action des inhibiteurs est sélective et dépend de la nature de métal à protéger, sa composition et son traitement métallurgique. Un inhibiteur qui est très efficace pour un métal peut ne pas être satisfaisant pour un autre. De nombreux inhibiteurs pour les métaux ferreux sont inefficaces pour les métaux non ferreux comme le zinc et l'aluminium. Toutefois, certains inhibiteurs ou leurs mélanges protègent plus d'un métal [43].

### II.4.5. L'électrolytes

La nature de l'électrolyte a un effet considérable sur la protection des inhibiteurs. Par exemple, la quinoléine et les amines retardent la vitesse de corrosion des aciers en milieu acide chlorhydrique beaucoup plus fortement que dans l'acide sulfurique [43].

### II.4.6. Le pH

De nombreux inhibiteurs deviennent satisfaisants à un pH inférieur ou supérieur à pH optimum. Par exemple, le benzoate de sodium n'est pas efficace dans des électrolytes avec pH inférieur à 5,5 [43].

## II.5. L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosive sont toxiques vis à vis des êtres humains et de l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme [46]. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En

conséquence, ces lacunes ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages.

L'utilisation d'extraits de plantes, comme inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année.

En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins...) écologiques, aisément disponibles et renouvelables.

## II.6. Généralité sur la plante *Pistacia lentiscus* L.

Le *Pistacia Lentiscus* L. est une espèce appartenant à la famille des Anacardiaceae qui regroupe des plantes dicotylédones. La composition de cette famille en genres et espèces diffère selon les auteurs. D'après la littérature les genres les plus connues sont :

- Anacardium, avec l'anacardier qui fournit la noix de cajoux.
- Mangifera, avec le manguier qui produit des fruits comestibles ; les mangues.
- Pistacia, parfois considéré comme une famille à part, les pistacés genre auquel appartient le pistachier, arbre méditerranéen qui donne les pistaches.
- Rhus, genre auquel appartiennent les Sumacs.

## II.7. Description botanique de la plante *Pistacia lentiscus* L.

Le *Pistacia lentiscus* L., Darou en arabe local, Pistachier lentisque, arbre au mastic [47]. On l'appelle aussi arbre à mastic car sa sève est utilisée pour la réalisation d'une gomme à odeur prononcée (Tableau II.1). Le nom pistachier vient du grec pistakê. Le nom lentisque vient du latin lentus (visqueux). *Pistacia lentiscus* synonyme : *Lentiscus vulgaris cupani* [48,49].

Tableau II.1 : Taxonomie de Pistachier L. (*Pistacia lentiscus*).

Embranchement	Phanérogames
Sous-embranchement	Angiospermes
Classe	Eudicots
Sous-classe	Dialypétales
Série	Disciflores
Sous-série	Diplostémones
Ordre	Térébinthales ou Sapindales
Famille	Térébinthacées Juss. (1789) ou Anacardiacees R.Br. (1818) ou Pistaciacees Martin (1820)
Genre	<i>Pistacia</i>
Genre-espèce	<i>Pistacia lentiscus</i>
Noms communs espèce	
Nom arabe	Au-mastic. Edhrou, Derou
Nom en espagnol	Lentisco, Charneca
Nom en France	Arbre au mastic, Pistachier lentisque
Nom en Anglais	Mastic Tree, Lentiskn, Cyprus Sumac
Nom en Italien	Lentischio, Lentisco, Sondro, Stinco
Nom en Algérie	Darou, Derou
Nom en Algérie (Jijel)	tro ou troo
Nom en Algérie (kabyle)	Amadagh

Le *Pistacia lentiscus* L. est un arbuste ou un arbre de 1 à 5 m de haut avec des feuilles qui sont persistantes, paripennées, avec 4 à 10 folioles elliptiques, coriaces et luisantes et le pétiole est nettement ailé (Figure II.3) [50].

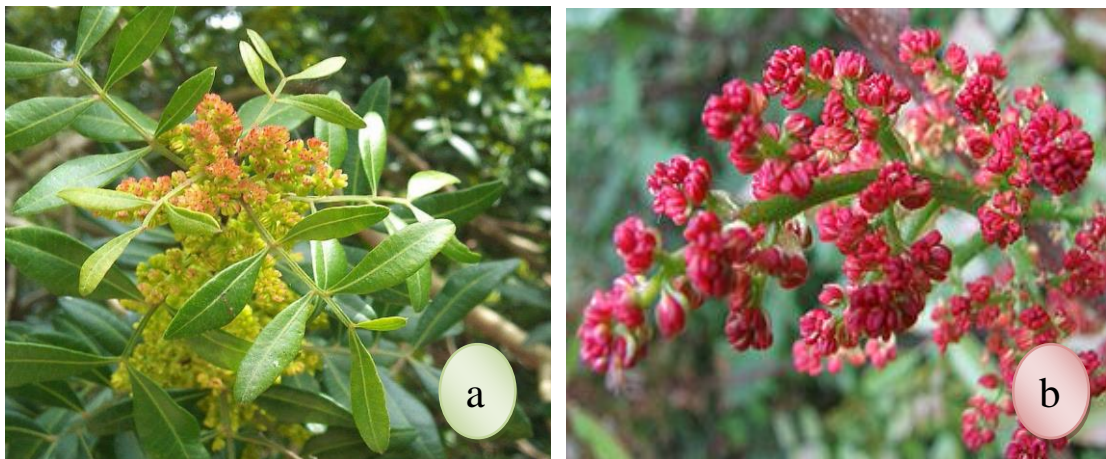


**Figure II.3:** Feuilles de Pistacia Lentiscus L. [51].

Les fleurs sont brunâtres, constituent des denses grappes spiciformes, elles sont à l'origine de petites drupes rouges, puis noires à maturité, subglobuleuses [52].

On différencie les fleurs femelles (Figure.II.4,a) des fleurs mâles (Figure.II.4 , b) grâce à leur couleur, vert jaunâtre pour les femelles et rouge foncé pour les mâles.

Les fleurs mâles et femelles poussent sur des arbustes différents, les mâles ont 5 petits sépales dont émergent 5 étamines rougeâtres reposant sur un disque nectarifère. Les fleurs femelles, à 3 ou 4 sépales à un ovaire supère avec un style court à 3 stigmates. La floraison de lentisque s'étend du mois de Mars jusqu'au mois de Mai [53].



**Figure II.4:** Fleurs de Pistacia lentiscus L., a) Fleurs femelles, b) Fleurs mâles [51].



Le fruit est une baie globuleuse (de 2 à 3 mm), d'abord rouge puis brunâtre à sa maturité. L'écorce est rougeâtre sur les jeunes branches et vire au gris avec le temps quand on l'incise il laisse s'écouler une résine irritante non colorée à odeur forte nommé mastic [54].



**Figure II.5:** Fruits de *Pistacia lentiscus* L. [51].

## II.8. Produits et dérivés à base de *Pistacia lentiscus* L.

Les principaux produits dérivés du *P. lentiscus* et leur utilisation sont décrites [55].

- **Bois :** pour sa robustesse et la finesse de sa texture, le bois de cette espèce est très apprécié en ébénisterie.
- **Résine :** Des branches et du tronc exsude naturellement ou par incision une résine jaune claire fortement aromatique qui durcit au contact de l'air qui est appelée mastic ou gomme mastic d'où son nom commun d'arbre à mastic, généralement la production est d'environ 4 à 5 kilos par arbuste. Cette résine est produite à grande échelle dans de vastes plantations dans la région d'Emporio et Mesta, qui est d'ailleurs appelée mastihohoria qui se traduit par villages à mastic, d'où le nom commercial répandu de « Mastic de Chio ». Ce dernier entrait dans la confection d'eau-de-vie et de liqueurs, aromatiser certaines confitures, confectionner des pâte ou des gommes à mâcher parfumées ou pastilles qui furent les douceurs favorites des sultans de l'empire ottoman et des femmes du Moyen-Orient. Cette pâte à mâcher au parfum subtil était aussi consommée telle quelle car elle avait entre autre la propriété de purifier l'haleine, blanchir les dents et traiter les problèmes de gingivites. Aujourd'hui encore le mastic est employé dans l'industrie agro-alimentaire évidemment comme agent masticatoire, dans l'industrie photographique et dans les soins dentaires

(dans les amalgames). Depuis la plus haute antiquité le Mastic de Chio était réputé dans toute la méditerranée orientale pour traiter les affections pulmonaires [56].

- **Essence de Mastic:** après distillation du mastic, une essence est récupérée qui entre dans la confection de parfums, produits cosmétologiques et pharmaceutiques, de vernis de grande qualité recherché par les peintres œuvrant à la peinture à l'huile et aussi dans l'industrie photographique.
- **Essence des feuilles et rameaux :** de ces parties est extraite une huile essentielle qui est utilisée en aromathérapie et phytothérapie pour ses propriétés décongestionnantes, prescrite aussi pour traiter les problèmes veineux dont les hémorroïdes.
- **Huile de Pistacia lentiscus L.:** du fruit comestible est extraite une huile qui autrefois était couramment utilisée pour l'alimentation, l'éclairage et elle entrait aussi dans la confection de savons. L'huile est produite à l'Est de l'Algérie, dans les zones notamment côtière (El Milia, Skikda), où l'espèce est abonde. Les fruits atteignent leur maturité vers la fin d'été début de l'automne. Les baies prennent alors une coloration noire au lieu du rouge [55].

## II.9. Répartition géographique de Pistacia Lentiscus L.

Les espèces de cette famille sont des arbres, des arbustes résistant à la chaleur, au froid et à la salinité puisqu'elles existent en abondance sur les bords de la mer méditerranée [52]. On les rencontre surtout dans les régions tropicales à subtropicales et dans les régions tempérées de l'hémisphère Nord. Elles occupent une répartition géographique de distribution tropicale ou subtropicale, qui compte quatre régions phytogéographiques : méditerranéenne, iranotouranienne, sino-japonaise et mexicaine (Figure II.6).

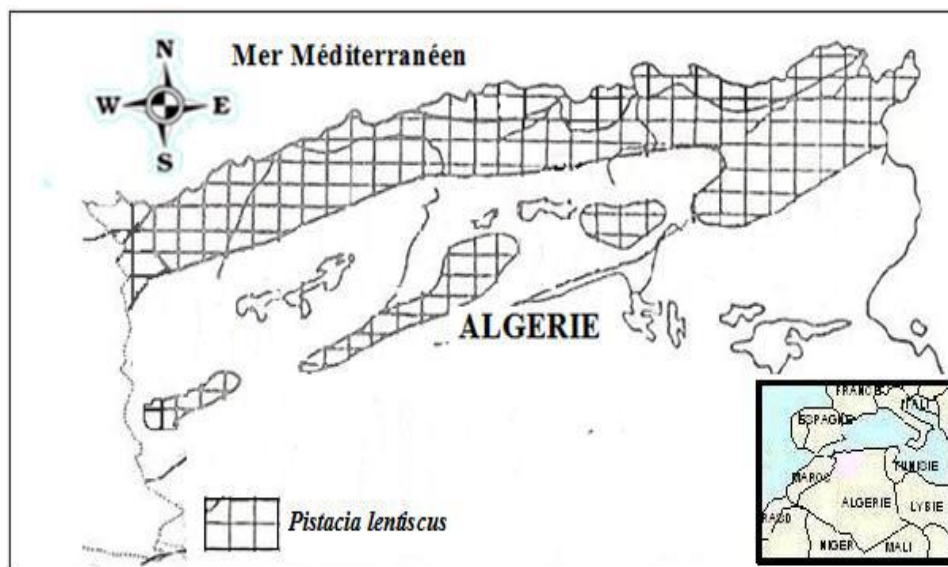
Le Pistacia lentiscus L. est un arbrisseau que l'on trouve couramment en sites subhumide, semi-aride et arides sur le pourtour méditerranéen de l'Europe, d'Afrique et d'Asie, jusqu'aux Canaries et au Portugal. On le trouve en Corse, et en Charente maritime [57,58]. (Figure II.6).





**Figure II.6 :** Aire de répartition de *Pistacia lentiscus* L. dans le bassin méditerranéen [58].

En Algérie, le *Pistacia lentiscus* L. occupe l'étage thermo-méditerranéen. Sa limite méridionale se situe aux environs de Saida, sa présence au sud de l'Atlas saharien n'est pas signalée. On le retrouve sur tout type de sol, dans l'Algérie subhumide et semi-aride plus précisément dans le bassin du Soummam en association avec le pin d'Alep, le chêne vert et le chêne liège (Figure II.7) [59].



**Figure II.7:** Aire de répartition de *Pistacia lentiscus* L. en Algérie [60].

Dans les zones humides, cette espèce est plus abondante dans les plaines que sur les hauteurs, contrairement aux zones semi-arides où elle pousse plutôt sur les hauteurs. Le lentisque assure la protection du sol contre l'érosion et crée les conditions favorables pour l'humification de la matière organique et l'enrichissement de ses propriétés biologiques.

## II.10. Utilisation de *Pistacia Lentiscus L.* en médecine et en pharmacologie

Les intérêts de *Pistacia Lentiscus L.* sont nombreux, cette plante est exploitée pour la résine qu'elle secrète dans ses tiges, ses feuilles, son bois et ses fruits pour des usages alimentaires, domestiques ou médicinaux.

En médecine, le mastic est utilisé comme antidiarrhéique pour les enfants, antiscorbutique ainsi que sous forme de cataplasme ou pour faire des fumigations et pour le traitement dentaire pour l'occlusion des dents cariées. La margarine de ses fruits est efficace pour chasser les gaz de l'hémoglobine [61].

Les feuilles sont utilisées comme anti-inflammatoire, antibactérienne, antifongique, antipyrétique, hépato protective, expectorante et cicatrisant. Egalement, les fruits mûrs du lentisque sont très efficaces pour le traitement des maladies de l'estomac et les infections respiratoires [62]. La gomme est utilisée pour la fabrication des parfums et l'huile essentielle est utilisée dans la fabrication du savon et la préparation des produits de beauté. Tandis que l'huile embaumée est utilisée à l'éclairage.

## II.11. Généralités sur les huiles essentielles

Une huile essentielle ou essence végétale est l'essence volatile extraite de la plante par distillation. Il s'agit d'une substance complexe qui contient des molécules aromatiques dont l'action bénéfique sur la santé est étudiée et mise en pratique par l'aromathérapie [63].

Les huiles essentielles peuvent être extraites de différentes parties de la plante: Fleurs, écorces de fruits, graines, feuilles, baies, boutons floraux, fruits et bois.

Les huiles essentielles combinent des molécules très variées (en moyenne une centaine de molécules différentes pour une seule essence : terpènes, cétones, alcools, esters, aldéhydes...) [63].



**Figure II.8:** Schéma représentant les différents constituants d'une goutte d'huile essentielle.

Les huiles essentielles sont obtenues par distillation à la vapeur d'eau ou distillation à sec ou extraction mécanique. Dans ce dernier cas, une certaine ambiguïté existe sur la dénomination d'huile essentielle. La Pharmacopée française et la européenne utilisent le terme d'huile essentielle. Le terme d'huile essentielle a été retenu par les spécialistes en pharmacognosie [64].

### II.11.1. Les huiles essentielles de la plante *Pistacia Lentiscus L.*

L'huile de *Pistacia Lentiscus L.* (dont les baies peuvent fournir 38,8 % du poids des fruits, elle contient 53% d'acide gras mono insaturé) est de couleur verte foncée; elle n'est entièrement liquide qu'à la température de 32 et 34 °C; au-dessous elle laisse déposer une matière blanche, susceptible de cristallisation, qui bientôt envahit la totalité de l'huile et la solidifie complètement. Le principal acide gras est l'acide oléique (50 -72 %), suivie de l'acide palmitique (23,2 %) et l'acide linoléique (21,7 %), les autres acides gras sont retrouvés en faibles quantités acide palmitoléique (1,3 %), stéarique (1,1%), linoléique (0,8 %), gadoléique (0,2%) et arachidique (trace)]. Quatre stérols ont été trouvés dans l'huile fixe, le sitostérol (90 %), le camestérol, les stérols et le stigmastérol [64].

### II.11.2. Utilisations des huiles essentielles

Elles sont utilisées dans certains médicaments, en parfumerie, en phytothérapie ou comme agent de saveur dans l'alimentation. Il faut distinguer l'activité de l'huile essentielle et celle de la plante infusée. Il existe souvent un seuil, au-delà duquel, elles peuvent devenir toxiques. L'utilisation des plantes et des huiles est contrôlée par le code de la santé publique.

Depuis plusieurs années les huiles essentielles ont envahi de nombreux produits de la vie courante. On les retrouve de plus en plus en tant qu'arômes alimentaires comme exhausteur de goûts (cafés, thés, tabacs, vins, yaourts, plats cuisinés,..) [64]. La cosmétique et principalement la cosmétique-bio est également un secteur qui utilise de plus en plus d'huiles essentielles on les retrouve dans de nombreux produits comme : savons, shampoings, gel-douches, crèmes,...

Les huiles essentielles servent par exemple comme produits phyto-sanitaires pour combattre dans les cultures végétales les infections fongiques ou bactériennes ou virales. Elles apportent des solutions en agriculture biologique, réduisant les effets néfastes des pesticides de synthèse comme la pollution ou le développement de résistances [65].

### II.11.3. Propriétés physiques des huiles essentielles

#### ➤ La densité

La majorité des huiles essentielles ont une densité inférieure à celle de l'eau (c'est cette propriété qui est mise à profit au niveau de l'essencier pour séparer les deux phases). Il existe toutefois des exceptions comme par exemple l'huile essentielle d'écorce de cannelle de Ceylan (*Cinnamomum verum* L.) et l'huile essentielle de clous de girofle (*Syzygium aromaticum* (L.)). Plus la différence de densité entre l'eau et l'huile essentielle sera importante plus il sera simple de les séparer au niveau de l'essencier [66].

#### ➤ La solubilité

Les huiles essentielles sont insolubles dans l'eau (cette propriété permet également leur séparation dans l'essencier). En revanche elles sont solubles dans les huiles grasses comme les huiles végétales qui sont souvent utilisées en aromathérapie pour diluer les huiles essentielles avant leur utilisation. Les solvants organiques et les alcools sont également de bons solvants pour les huiles essentielles [66].

#### ➤ L'état physique

A température ambiante, les huiles essentielles sont, pour la plupart, liquides. Certaines d'entre elles comme l'huile essentielle d'Arbre à myrrhe (*Commiphora myrrha* (Nees) Engl.) sont visqueuses. D'autres comme l'huile essentielle de Camphrier (*Cinnamomum camphora* (L.) J.Presl) sont sous forme cristallisée [66].

➤ **La volatilité**

A la différence des huiles dites, « grasses » ou « fixes », les huiles végétales, les huiles essentielles sont particulièrement volatiles. Cette propriété leur confère leur caractère fortement odorant et permet de les extraire facilement par entraînement à la vapeur d'eau [66].

➤ **La couleur**

La plupart du temps les huiles essentielles sont translucides et légèrement jaunes mais on peut en trouver de toutes les couleurs que ce soit dans le spectre visible ou ultra-violet.

#### II.11.4. Composition chimique

Les huiles essentielles sont des mélanges de nombreux constituants à proportions très différentes. Leur composition chimique est très complexe [67].

Ce sont des mixtures naturelles d'hydrocarbures et d'oxygène (alcools, aldéhydes, cétones, carboxyles, acides, esters et lactones). Elles sont susceptibles de s'oxyder rapidement, donc leur composition peut évoluer après extraction selon leur condition de stockage [68]. Connaître avec exactitude les constituants d'une huile essentielle est fondamentale, à la fois pour vérifier sa qualité, expliquer ses propriétés et prévoir sa toxicité potentielle [67].

La plupart des huiles essentielles sont constitués de 20 à 60 composés, dans de nombreux cas, un petit nombre de ces composés (1 à 5) sont majoritaires et représentent de 70 à 90 % du mélange. Elles ne contiennent ni protéines, ni lipides, ni glucides, ne renferment pas de minéraux ni de vitamines, elles n'ont donc aucune valeur nutritionnelle [67], leurs constituants moléculaires appartiennent exclusivement à deux familles chimiques: les terpénoïdes et les composés aromatiques dérivés du phénylpropane [69].

➤ **Les composés terpéniques**

Une huile essentielle renferme majoritairement des terpénoïdes ou terpènes volatils, issus de la condensation d'unités isopréniques. Seuls les monoterpènes en C<sub>10</sub> et les sesquiterpènes en C<sub>15</sub> peuvent être extraits par distillation contrairement aux autres terpènes (diterpènes en C<sub>20</sub> et triterpènes en C<sub>30</sub>) [67]. Ces derniers sont de formule générale (C<sub>5</sub> H<sub>8</sub>)<sub>n</sub>.

Ils sont classés selon :

- Leur fonction : Alcools, aldéhyde, ester, etc.
- Leur structure : Linéaire, monocycliques, bicyclique ou tricyclique.

### ➤ Les monoterpènes

Ils constituent parfois plus de 90 % de l'huile essentielle [70] et sont surtout présents chez les Conifères [67]. Les monoterpènes sont issus de la condensation de l'isopentényle pyrophosphate (IPP) et le diméthylallyl pyrophosphate (DMAPP), si la condensation s'effectue entre 2 molécules DMAPP, on parlera de monoterpènes irréguliers par opposition à ceux dits réguliers obtenus par condensation entre l'IPP et le DMAPP [70]. Ils ne contribuent pas seulement à donner leurs odeurs et leurs arômes aux plantes aromatiques, mais se révèlent également actifs dans le contrôle des insectes phytophages et sont considérés comme des composés anti-infectieux; bactéricides, virucides et fongicides [69].

### ➤ Les sesquiterpènes

Ils sont issus de l'élongation des monoterpènes avec de l'isopentényle pyrophosphate (IPP) [70]. Les sesquiterpènes et lactones sesquiterpéniques représentent un groupe numériquement important impliqué dans la défense des plantes et peuvent être synthétisés en réponse d'un éliciteur fongique.

### ➤ Composés aromatiques

Dérivés du phénylpropane ( $C_6-C_3$ ), ils sont beaucoup moins fréquents dans les huiles essentielles que les monoterpènes et les sesquiterpènes. Ils appartiennent aux différentes classes de la chimie organique : hydrocarbures, alcools, aldéhydes.

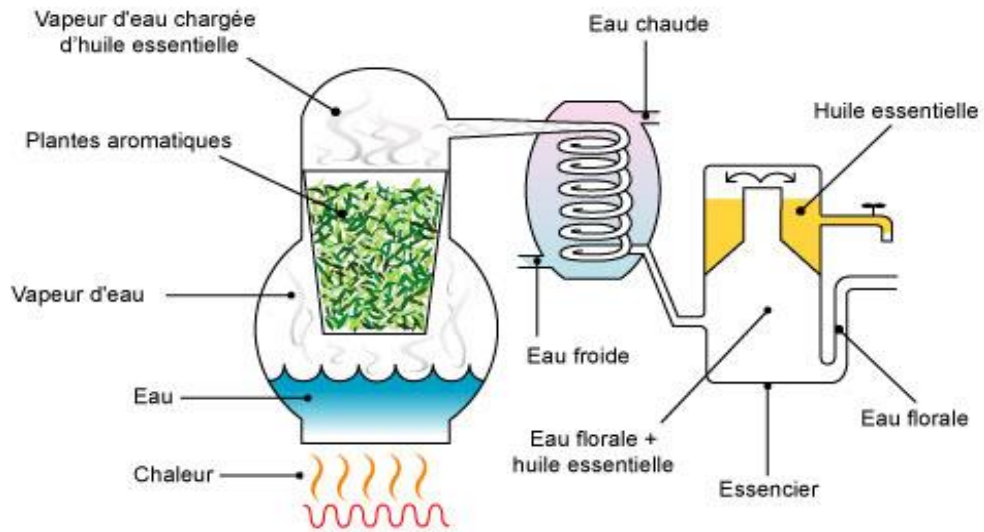
### ➤ Notion du chémotype

Il est également appelé type ou race chimique de la plante, indique le composant biochimique majoritaire et distinctif présent dans l'huile essentielle. Cet élément permet de distinguer les huiles essentielles extraites d'une même espèce ou variété botanique, ce dernier est repéré grâce à une analyse chromatographique et spectrométrique [67].

## II.12. Les méthodes d'extraction des huiles essentielles

### II.12.1. Méthode d'entraînement à la vapeur d'eau

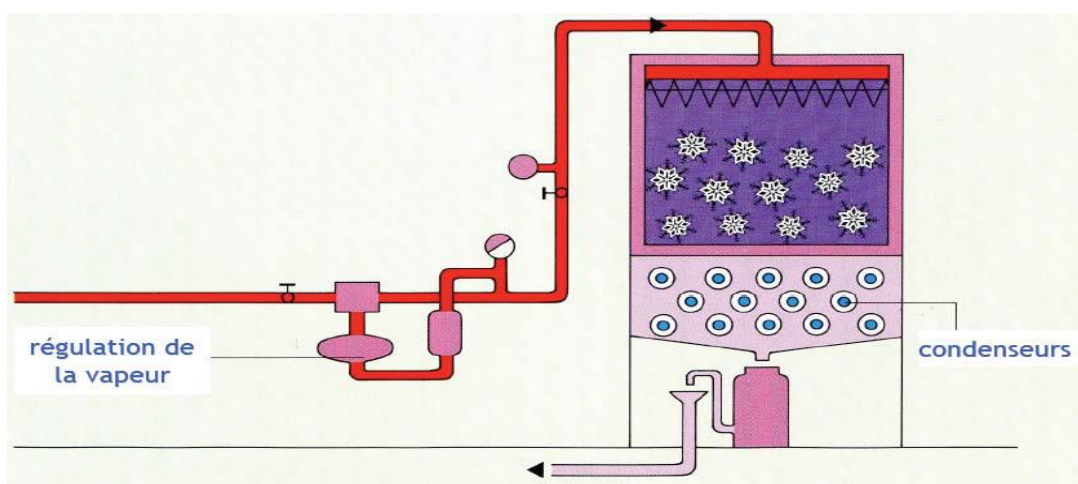
L'entraînement à la vapeur d'eau est l'une des méthodes officielles pour l'obtention des huiles essentielles. A la différence de l'hydrodistillation, cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale à traiter [71].



**Figure II.9:** Montage d’entraînement à la vapeur d’eau [72].

La vapeur d’eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au-dessus d’une grille. Durant le passage de la vapeur à travers le matériel, les cellules éclatent et libèrent l’huile essentielle qui est vaporisée sous l’action de la chaleur pour former un mélange « eau + huile essentielle ». Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur et l’essencier avant d’être séparé en une phase aqueuse et une phase organique [73].

L’hydrodiffusion est une variante de l’entraînement à la vapeur (Figure II.10).



**Figure II.10:** Montage d’hydrodiffusion [74].



Dans le cas de l'hydrodiffusion, le flux de vapeur n'est pas ascendant mais descendant. Comme pour l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodiffusion présente l'avantage de ne pas mettre en contact le matériel végétal et l'eau. De plus, l'hydrodiffusion permet une économie d'énergie due à la réduction de la durée de la distillation et donc à la réduction de la consommation de vapeur [65].

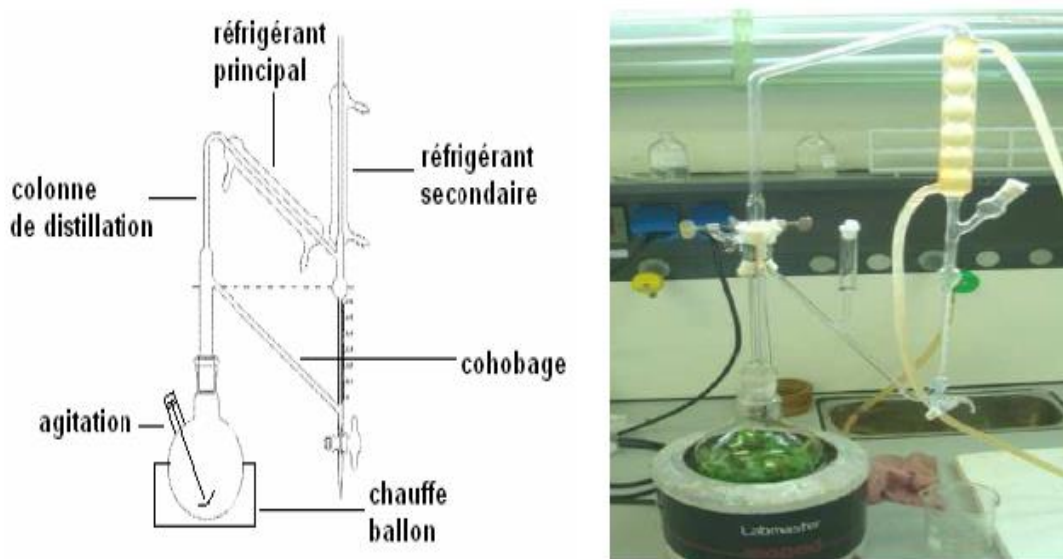
### II.12.2. Technique d'hydrodistillation

L'hydrodistillation proprement dite, est la méthode normée pour l'extraction d'une huile essentielle, ainsi que pour le contrôle de qualité [73]. Le principe de l'hydrodistillation correspond à une distillation hétérogène. Le procédé consiste à immerger la matière première végétale dans un bain d'eau. L'ensemble est ensuite porté à ébullition généralement à pression atmosphérique [71] (Figure II.11).

La chaleur permet l'éclatement et la libération des molécules odorantes contenues dans les cellules végétales. Ces molécules aromatiques forment avec la vapeur d'eau, un mélange azéotropique [65].

- La distillation peut s'effectuer avec ou sans recyclage (cohobage) de la phase aqueuse obtenue lors de la décantation [65].
- La durée d'une hydrodistillation peut considérablement varier, pouvant atteindre plusieurs heures selon le matériel utilisé et la matière végétale à traiter [73].
- Afin de traiter des matières premières pour lesquelles il est difficile d'extraire l'huile essentielle ou pour les essences difficilement entraînaibles, l'hydrodistillation à pression réduite représente une bonne alternative [65].





**Figure II.11** : Montage d'hydrodistillation [75].

### II.12.3. Expression à froid

Les huiles essentielles de fruits d'hespéridés ou encore d'agrumes ont une très grande importance dans l'industrie des parfums et des cosmétiques. Cependant ce sont des produits fragiles en raison de leur composition en terpènes et aldéhydes. C'est pourquoi, spécifiquement pour cette catégorie de matière première, est utilisé un procédé totalement différent d'une distillation classique, qui est l'expression à froid. Le principe de cette technique est basé sur la rupture ou la dilacération des parois des sacs oléifères contenues dans l'écorce des fruits et sur la pression du contenu de ces sacs sur les parois.

### II.12.4. Distillation sèche

La distillation sèche, aussi appelée distillation destructive, est utilisée pour la séparation des produits chimiques liquides contenus dans des matériaux solides. On peut ainsi obtenir, à partir du bois, par calcination, de la créosote (mélange de phénols), de l'alcool méthylique et de nombreux autres produits [65].

### II.12.5. L'extraction par solvant

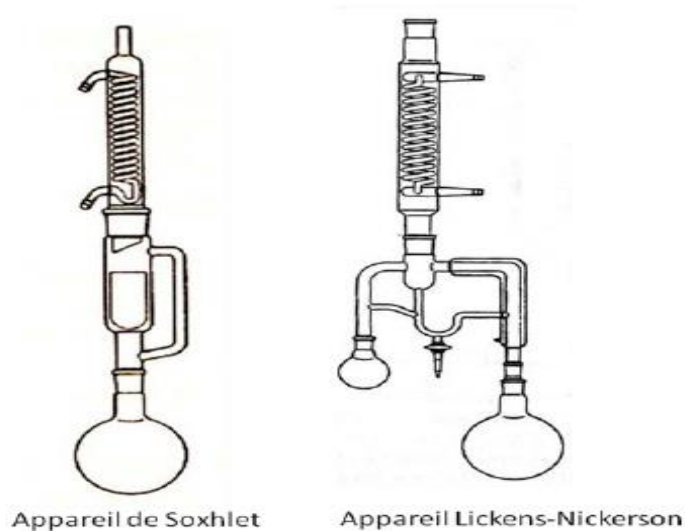
La technique d'extraction par solvant, consiste à placer dans un extracteur un solvant volatil et la matière végétale à traiter. Grâce à des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules aromatiques, avant d'être envoyé au concentrateur pour y être distillé à pression atmosphérique. Le produit ainsi obtenu est 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 ».

- Les rendements sont généralement plus importants par rapport à la distillation [73].
- L'intervention de solvants organiques qui peut entraîner des risques d'artéfacts et de possibilités de contamination de l'échantillon par des impuretés parfois difficile à éliminer.

Cette technique d'extraction a été récemment combinée aux micro-ondes et aux ultra-sons.

L'extraction par solvant organique volatil reste très pratiquée. Les solvants les plus utilisés à l'heure actuelle sont l'hexane, cyclohexane, l'éthanol moins fréquemment le dichlorométhane et l'acétone.



**Figure II.12:** Montage d'extraction par solvant [76].

### II.12.6. Extraction par fluide à l'état supercritique

L'originalité de la technique d'extraction par fluide supercritique, dite SFE, provient de l'utilisation de solvants dans leur état supercritique, c'est-à-dire dans des conditions de températures et de pressions où le solvant se trouve dans un état intermédiaire aux phases liquide et gazeuse et présente des propriétés physico-chimiques différentes, notamment un pouvoir de solvation accru. Si, en pratique, de nombreux solvants peuvent être employés, 90% des SFE sont réalisées avec le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), principalement pour des raisons pratiques. En plus de sa facilité d'obtention due à ses pression et température critiques relativement basses, le  $\text{CO}_2$  est relativement non toxique, disponible à haute pureté et à faible prix, et il possède l'avantage d'être éliminé aisément de l'extrait [77].

La SFE est une technique dite « verte » n'utilisant pas ou peu de solvant organique et présentant l'avantage d'être bien plus rapide que les méthodes traditionnelles. Les compositions chimiques des HE ainsi obtenues peuvent présenter des différences, qualitatives et quantitatives, avec celles issues de l'hydrodistillation [78,79].

#### **II.12.7. Macération dans l'huile**

La macération dans l'huile, technique connue depuis l'Antiquité, consiste à faire infuser les fleurs (ou autres éléments odorants) dans des matières grasses (huiles végétales ou graisses). Ce procédé de macération ne permet d'extraire que des substances lipophiles. Le mélange obtenu est filtré à travers des tissus ou d'un tamis, afin d'obtenir ce qu'on appelle communément les « huiles florales ». Une extraction du gras de ces huiles florales par l'alcool, suivie d'une concentration sous pression réduite, permet d'obtenir « l'absolue » [80].

#### **II.13. Conservation des huiles essentielles**

Les huiles essentielles de bonne qualité peuvent se conserver plusieurs années sous certaines conditions, jusque cinq ans pour les H.E.C.T (Huiles Essentielles ChemoTypées) par exemple. Seules les essences de Citrus se gardent un peu moins longtemps (trois ans). Les huiles essentielles sont volatiles, il ne faut donc pas oublier de bien fermer les flacons. Il est préférable de les conserver dans un flacon en aluminium ou en verre teinté (brun, vert, ou bleu) et de les garder à l'abri de la lumière à une température ambiante jusque vingt degrés. Il existe des normes spécifiques sur l'emballage, le conditionnement et le stockage des huiles essentielles (norme AFNOR NF T 75-001, 1996) ainsi que sur le marquage des récipients contenant des HE (norme NF 75-002, 1996) [81].

*Chapitre III: Matériaux et techniques  
expérimentales*



### III.1. Introduction

Ce chapitre présente une description générale des différentes techniques et conditions expérimentales employées dans le cadre de cette étude.

Le but de notre travail est d'étudier l'effet inhibiteur de l'huile essentielle de *Pistacia Lentiscus L.* sur le titane (Ti-CP). Nous avons choisi d'extraire cette huile à partir des feuilles de la plante par la méthode d'hydrodistillation.

### III.2. Matériaux étudié

Le matériau utilisé dans notre travail est le titane commercialement pur (Ti-CP) grade 4, sous forme de plaque, découpé ensuite aux dimensions souhaitées. La préparation des échantillons sera abordée dans la partie de caractérisation.

### III.3. Méthodes expérimentales

#### III.3.1. Extraction de l'inhibiteur par hydrodistillation

L'inhibiteur utilisé lors de cette investigation est une huile essentielle de la plante *Pistacia lentiscus L.*

Le choix de cette plante est guidé par plusieurs facteurs :

- La disponibilité de cette plante,
- Leur utilisation dans la médecine traditionnelle,
- La non toxicité,
- Son prix (non couteux),
- Produit naturel.

#### a) Matériel Végétal

Les feuilles de la plante étudiée ont été récoltées au mois de février à la commune de Hammam Debagh de la wilaya de Guelma (Algérie). Les feuilles de la plante ont été rincées avec l'eau afin de leur enlever toutes traces d'impuretés telles que : terre, poussière, souillure, infections fongiques, contaminations animales, résidus d'insecticides etc. Le séchage s'est fait à l'ombre et en plein air à température ambiante. Les feuilles, branches et autres parties des plantes ont été séparées.

Les feuilles séchées ont été broyées à l'aide d'un mixeur. La poudre obtenue est conservée à température ambiante.



**Figure III.1:** Schéma représentant les étapes de préparation de la poudre de Pistacia Lentiscus L.

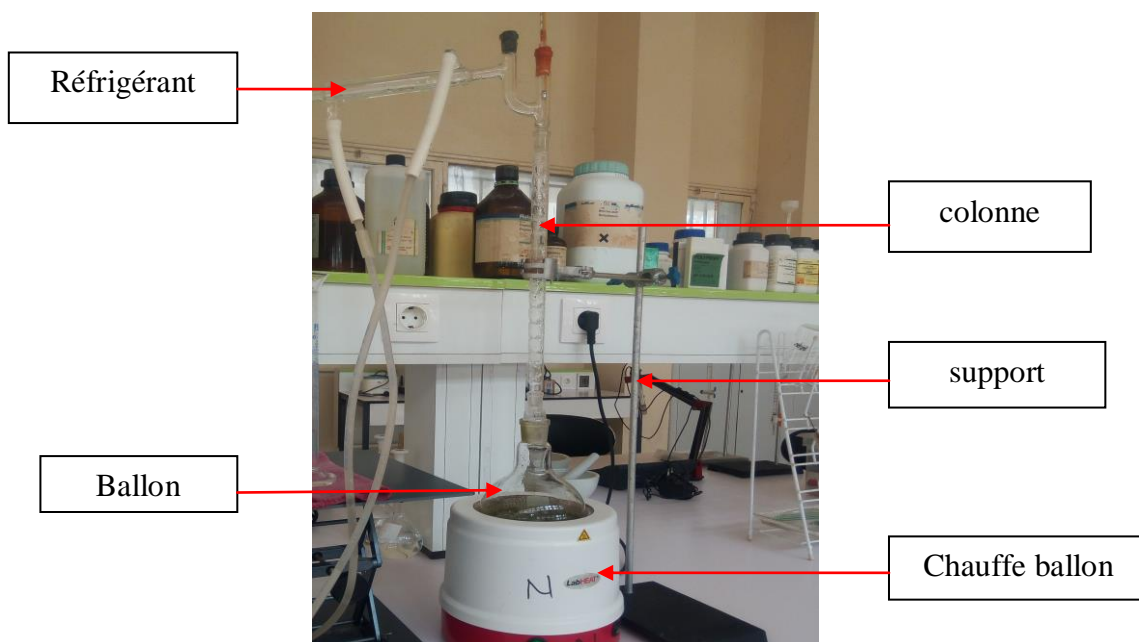
**b) Produits et matériels utilisés**

- L'eau distillée
- Le cyclohexane
- Un élévateur
- Un thermomètre
- Un ballon
- Un réfrigérant à eau
- Un chauffe-ballon
- Deux béchers de récupération
- Un support
- Ampoule à décanter

**c) Extraction de l'huile essentielle**

L'extraction d'huile essentielle de la plante *Pistacia Lentiscus L.* a été effectuée par hydrodistillation dans un appareil de type Clevenger, au laboratoire de Génie chimique, Faculté des sciences et de la Technologie, université de Guelma.

Cette étape consiste à immerger directement 50 g du matériel végétal à traiter avec un 500 mL d'eau l'eau distillée dans un ballon de 1 litre placé au-dessus d'une plaque chauffante, ce montage est surmonté d'une colonne à distiller en verre qui est lui-même reliée à un réfrigérant. Ce dernier condense les vapeurs d'eau et les gouttelettes d'huiles essentielles en les recueillant dans une ampoule à décanter sous forme de distillat. Le dispositif expérimental utilisé est représenté par la figure III.2.



**Figure III.2:** Montage utilisé pour l'extraction des huiles essentielles de *Pistacia Lentiscus L.* par la méthode d'hydrodistillation.

#### d) Extraction liquide-liquide

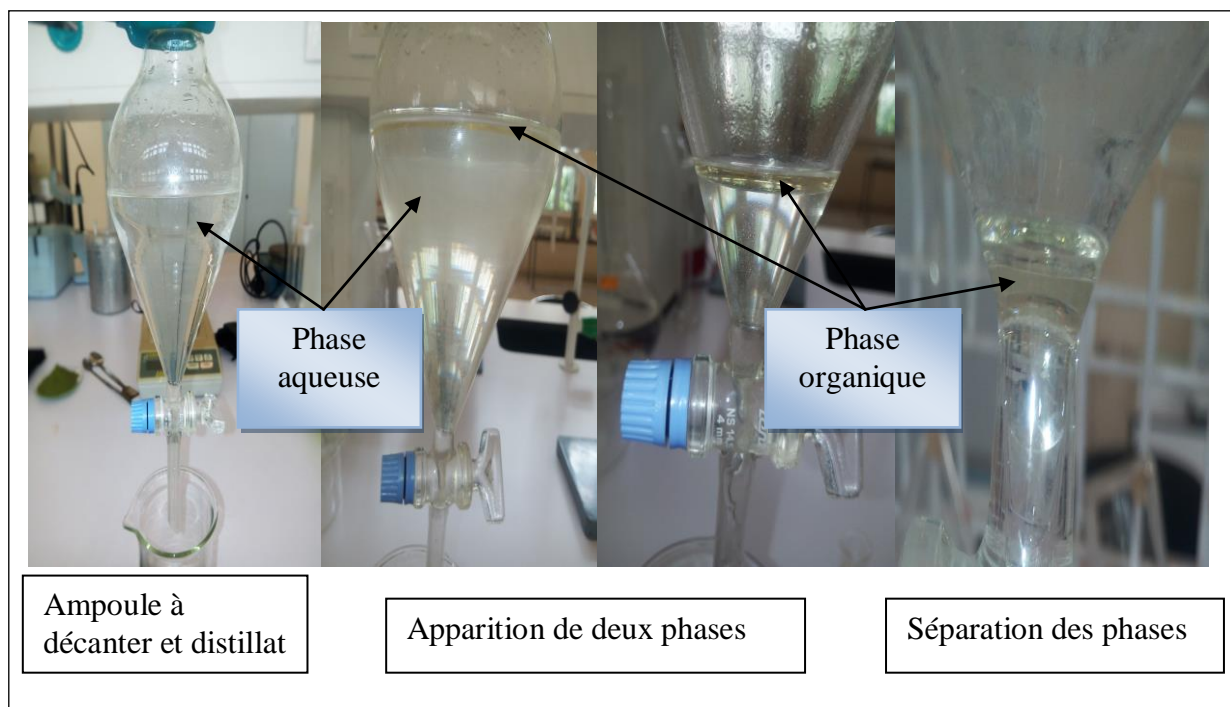
L'extraction liquide-liquide repose sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles. Ce procédé est réalisé par le contact intime du solvant avec la solution à traiter dans des appareils destinés à mélanger les deux phases; il s'agit de l'ampoule à décanter.

Le protocole d'extraction est le suivant:

- ✓ On fixe un anneau à l'aide d'une noix sur un support et on place l'ampoule à décanter;
- ✓ On introduit la solution à extraire et le solvant d'extraction dans l'ampoule à l'aide d'un entonnoir. On signale par ailleurs que le solvant utilisé dans cette étude est le cyclohexane;
- ✓ Après avoir bouché l'ampoule, On l'agite énergiquement avec un dégazage de temps en temps;
- ✓ On doit ensuite laisser décanter les deux liquides qui sont non miscibles jusqu'à la séparation des deux phases;
- ✓ On récupère ensuite les deux phases séparément; la phase aqueuse est en générale plus dense que la phase organique;



- ✓ On recommence l'extraction de la phase aqueuse avec une nouvelle fraction de phase organique. A la fin de l'extraction, on réunit toutes les phases organiques récupérées pour les sécher (Figure III.3). On note que l'extraction liquide –liquide a été faite la première fois par le cyclohexane, vu le faible rendement obtenu par ce solvant, nous avons fait ensuite tous les essais d'extraction sans ajout de solvant; En effet, le rendement obtenu est plus élevé en le comparant par l'extraction avec solvant.



**Figure. III.3:** Les étapes d'extraction de l'huile essentielle de la solution aqueuse.

#### e). Séchage

Dans cette étape, on ajoute quelques grammes de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dans la phase organique pour éliminer toutes les traces d'eau, puis on filtre cette phase qui ne contient finalement que l'huile essentielle.

#### III.3.2. Détermination du rendement en huile essentielle

La teneur en huile essentielle exprimée en millilitre par rapport à 100g de la matière sèche du Pistachier lentisque L. est calculée par la relation suivante :

$$T_{HE} = \left[ \frac{V_{HE}}{M_s} \right] \times 100$$

III.1

$T_{HE}$ : teneur en huile essentielle.

$V_{HE}$ : volume d'huile essentielle recueilli (mL).

$M_s$ : masse de la plante du pistachier lentisque en poudre (g).

Le rendement moyen en huile essentielle (HE) sans ajout du solvant est de 0,9 %. Ce rendement est plus important que celui obtenu en utilisant le cyclohexane (0,4 %),

### III.4. Techniques de caractérisation

Les méthodes d'évaluation de la corrosion sont très nombreuses, mais les plus utilisés et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux, comme détaillées précédemment, sont les suivantes :

- La gravimétrie (ou la perte de masse).
- Les techniques de polarisation potentiodynamique.
- Le voltampérométrie cyclique.
- La spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Méthode de dosage.

Ces techniques sont complétées par d'autres qui consistent à analyser et identifier les huiles et extraits de plantes utilisés comme inhibiteur de corrosion tel que :

- La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).
- La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).
- L'infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF).

#### III.4.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible

L'absorption par une espèce chimique donnée est fortement attribuée à la présence d'un chromophore ; c'est-à-dire un groupe fonctionnel auquel on attribue un spectre d'absorption caractéristique dans les régions UV-visibles. Ces chromophores comportent généralement des liaisons doubles ou triples, parmi lesquelles celles des groupes C=C, C.C, nitro ou nitroso, azo, carbonyle ou thiocarbonyle. Unchromophore est conjugué avec d'autres groupes analogues ou différents, d'où l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption de grande longueur d'onde.

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé pour caractériser l'huile essentielle obtenue est de type LANGE DR 6000 (Figure IV.4).

L'analyse a été réalisée dans un solvant organique qui est le cyclohexane dans un domaine entre 254-325 nm à température ambiante.



**Figure III.4:** Spectrophotomètre UV-Visible de type LANGE DR 6000.

#### III.4.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

Le principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules. Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,...) car leur moment dipolaire est nul [82].

Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations le long de l'axe de la liaison, et les déformations occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et ces déformations peuvent être symétriques ou asymétriques.

Un spectrophotomètre infra Rouge à transformée de Fourier (IR-TF) a été utilisé pour assurer plus de détails sur la composition de l'huile essentielle des feuilles de *Pistacia Lentiscus L.* (Figure III.5).



**Figure III.5:** Spectromètre à transformée de Fourier (IR-TF) marque Perkin Elmer Spectrum one.

Les bandes les plus significatives révélées sur les spectres IR sont rapportées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Absorptions infrarouge (IR) caractéristiques des groupes fonctionnels [83].

Groupement	Liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Vibration	Intensité
Alcools et phénols	O-H libre	3650-3590	Elongation	variable et fine
Alcools et phénols	O-H assoc.	3400-3200	Elongation	forte et large
Acides	O-H assoc.	3300-2500	Elongation	forte et très large
Amines primaires	N-H	3500	Elongation asymétrique	Moyenne
		3410	élongation symétrique	Moyenne
Amines secondaires	N-H	3500-3310	Elongation	Moyenne
≡C-H (alcynes)	C-H	≈ 3300	Elongation	moyenne et fine
Aromatiques	C-H	3080-3030	Elongation	Variable
		650-900	Déformation	Variable
HC=CH <sub>2</sub> (vinyl)	C-H	3095-3075	Elongation	Moyenne
		3040-3010	Elongation	Moyenne
=CH <sub>2</sub> (alcènes disubstitués géminés)	C-H	3095-3075	Elongation	Moyenne
		3040-3010	Elongation	Moyenne
HC=CH ou C=CH	C-H	3040-3010	Elongation	Moyenne
-CH <sub>3</sub> (alcanes)	C-H	≈ 2960	élongation asymétrique	Forte
		≈ 2870	élongation symétrique	Forte
		≈ 1380-1370	déformation dans le plan symétrique	Forte
-CH <sub>2</sub> - (alcanes)	C-H	≈ 2925	élongation asymétrique	Forte
		≈ 2850	élongation symétrique	moyenne à forte
-C-H (aliphatiques)	C-H	2890-2880	Elongation	Faible
Aldéhydes	C-H	2900-2800	Elongation	Faible
		2775-2700	Elongation	Moyenne
Nitriles	C≡N	2260-2210	Elongation	moyenne à forte
Alcynes	C≡C	2140-2100	Elongation	Faible
Aldéhydes aliphatiques	C=O	1740-1720	Elongation	Forte
Aldéhydes aromatiques	C=O	1715-1690	Elongation	Forte
Cétones aliphatiques	C=O	1725-1705	Elongation	Forte
Cétones aromatiques	C=O	1700-1670	Elongation	Forte
Acides	C=O	1725-1700	Elongation	Forte
Esters aliphatiques	C=O	1750-1730	Elongation	Forte
Alcènes	C=C	1675-1645	Elongation	Moyenne
Aromatiques	C=C	1600 -1580	élongation ; 4 bandes	Variables

	C-H	<b>1500 - 1450</b> <b>690-900</b>	déformation	
<b>Groupe nitro (aliphatique)</b>	C-NO <sub>2</sub>	<b>1570-1550</b> <b>1380-1370</b>	Elongation élongation ; 2 bandes	Intense
<b>Groupe nitro (aromatique)</b>	C-NO <sub>2</sub>	<b>1570-1500</b> <b>1370-1300</b>	Elongation élongation ; 2 bandes	Intense
<b>Amines aliphatiques</b>	C-N	<b>1220-1020</b>	Elongation	Moyenne
<b>Amines aromatiques</b>	C-N	<b>1360-1180</b>	Elongation	moyenne à forte
<b>Esters</b>	C-O	<b>1300-1050</b>	élongation ; 2 bandes	Fortes
<b>Acides</b>	C-O	<b>1300-1200</b>	Elongation	Forte
<b>Alcools tertiaires</b>	C-O	<b>1200-1125</b>	Elongation	Variable
<b>Alcools secondaires</b>	C-O	<b>1125-1085</b>	Elongation	Variable
<b>Alcools primaires</b>	C-O	<b>1085-1050</b>	Elongation	Variable
<b>Ethers</b>	C-O	<b>1150-1020</b>	Elongation	Forte

### III.4.3. Etude gravimétrique

#### III.4.3.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice

Les mesures de perte de poids sont des premières approches de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important. Les dimensions des échantillons de titane utilisés sont: (1,2 cm × 1 cm × 0,1 cm), (1,6 cm × 0,9 cm × 0,1 cm) et (1,7 cm × 1 cm × 0,1 cm).

Ces échantillons sont immergés dans la solution de NaCl 3 %, sans et avec addition de différentes concentrations d'huile essentielle de Pistacia Lentiscus L. à la température ambiante du laboratoire (25 ± 2°C) et à l'air atmosphérique. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 4 jours (96 heures) d'immersion, La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante:

$$E(\%) = \left[ 1 - \frac{V'_{\text{corr}}}{V_{\text{corr}}} \right] \times 100 \quad \text{III.2}$$

Où  $V_{\text{corr}}$  et  $V'_{\text{corr}}$  représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur [40].

### III.4.3.2. Mesure du taux et de la vitesse de corrosion

Le taux de corrosion, par la méthode de perte de masse, est déterminé par la formule suivante :

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad \text{III.3}$$

$m_0$  (mg): la masse de l'échantillon avant l'essai.

$m_1$  (mg): la masse de l'échantillon après l'essai.

$\Delta m$  (mg): la perte de masse (le taux de corrosion) de l'échantillon.

La vitesse de corrosion ( $V$ ) est déterminée par l'équation suivante [84] :

$$V = \frac{\Delta m}{St} \quad \text{III.4}$$

$S$  : la surface exposée en  $\text{cm}^2$ .

$t$ : le temps d'exposition dans la solution en heure.

### III.4.3.3. Isothermes d'adsorption de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est généralement utilisé pour représenter des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition. L'énergie d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface ( $\theta$ ), ce qui signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites. Dans ce cas, le taux de recouvrement de la surface du métal ( $\theta$ ) est relié à la concentration de l'inhibiteur par la relation :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K C_{inh} \quad \text{III.5}$$

Où  $K$  désigne le coefficient d'adsorption (ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption) et  $C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur dans la solution. Le réaménagement de cette relation donne :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp(-2a\theta) = K C_{inh} \quad (\text{Frumkin}) \quad \text{III.6}$$

$$\exp(-2a\theta) = K C_{inh} \quad (\text{Temkin}) \quad \text{III.7}$$

Où  $a$  une constante d'interaction entre les particules adsorbées [85].



### III.4.4. Etude électrochimique

Les manipulations électrochimiques comme toute autre manipulation chimique nécessitent une exacte préparation des solutions. En plus, elles demandent des protocoles rigoureux quant à l'utilisation du matériel électrochimique.

Cette partie décrit le mode opératoire suivi pour la préparation de l'électrolyte utilisée et la réalisation des manipulations chimiques dans le cadre de ce travail.

#### III.4.4.1. Montage expérimental

Les mesures électrochimiques de nos échantillons ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes.

Les électrodes sont des conducteurs électroniques qui ont la propriété d'échanger des électrons dans un milieu liquide. Le montage à deux électrodes, une électrode de travail appelée également électrode indicatrice et une électrode de référence, est utilisée quand on veut effectuer des mesures à courant non nul. Le passage du courant est assuré par la présence de la troisième électrode, électrode auxiliaire. Le montage à trois électrodes peut éviter, dans la majorité des cas, les inconvénients liés au passage de courant dans un montage à deux électrodes. L'électrode de référence est placée dans l'ouverture centrale du couvercle, alors que l'électrode de travail et l'auxiliaire sont placés de part et d'autre par rapport à l'électrode de référence.

##### III.4.4.1.1. Les électrodes utilisées

Les électrodes utilisées au cours de toutes les manipulations électrochimiques de ce travail sont:

- **Une électrode de référence:** L'électrode de référence doit être stockée de manière appropriée pour éviter sa détérioration. L'électrode de référence choisie dans ce travail est au calomel saturé (ECS)  $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$  (Figure III .6). Ce type d'électrode offre une meilleure stabilité en fonction du temps par rapport à l'électrode d'argent ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), ce qui se traduit par une fidèle reproductibilité des résultats. Le potentiel de l'électrode au calomel par rapport à l'électrode normale à hydrogène est égal à 0,245 V. Toutes les valeurs de potentiel, présentée dans ce mémoire sont exprimées par rapport à l'ECS.



- **Une électrode de travail:** L'électrode de travail est l'électrode où se déroule la réaction ou l'équilibre à explorer. L'électrode de travail c'est l'échantillon qu'on veut le caractériser. Dans le cas de notre étude, l'échantillon à caractériser est le titane Ti-CP. La caractérisation électrochimique se fait en présence d'une seule électrode de travail.
- **Electrode auxiliaire (contre électrode):** Cette électrode assure le passage du courant électrique dans la solution et sa mesure. Au cours des manipulations électrochimiques, la contre électrode utilisée est un fil de platine de 0.5 cm<sup>2</sup>, obtenu de chez Radiometer Analytical.

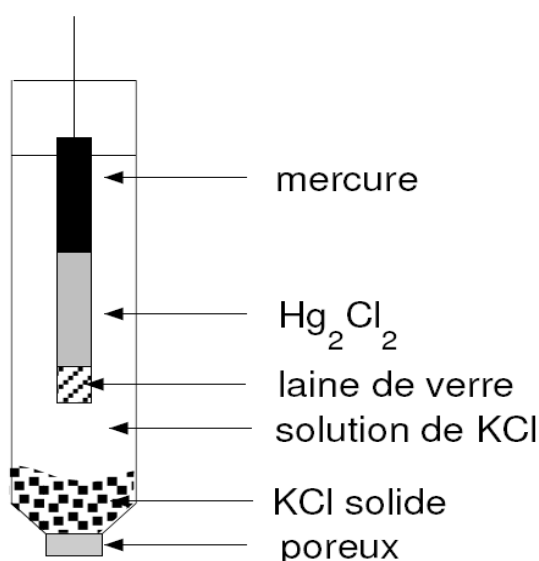


Figure III.6. Schéma d'une électrode au calomel saturé [86].

#### III.4.4.1.2. La cellule électrochimique

Nous avons utilisé dans toutes les manipulations de ce travail une cellule électrochimique d'une capacité de 150 mL. Cette cellule est en verre. Elle est munie d'un couvercle qui contient cinq ouvertures. Trois d'entre elles permettent l'insertion des trois électrodes énumérées ci-dessous.

La cellule, contenant la solution corrosive, est reliée à un potentiostat/galvanostat 273A EG&G PAR de la société Princeton Applied Research, piloté par un micro-ordinateur combiné à un analyseur (Figure III.7).

Les essais ont été réalisés à la température ambiante. La cellule présentée dans la figure III.7, est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode.

Dans le cadre des manipulations liées à ce travail, l'étude électrochimique est évaluée par deux techniques à savoir : les mesures du potentiel d'équilibre en fonction du temps et les courbes de polarisation potentiodynamique linéaire.

La technique du potentiel en fonction du temps a permis d'évaluer l'évolution du potentiel pendant le temps d'immersion.

La technique de polarisation potentiodynamique a été mise à profit pour déterminer le comportement général à la corrosion du titane sans et avec l'ajout d'huile essentielle traité par Les courbes potentiodynamiques sont tracées dans la plage de surtension entre (-1 et 1 V/SCE), avec une vitesse de balayage de 1mV/s. Le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), ont été obtenus par l'extrapolation des droites de Tafel [30].

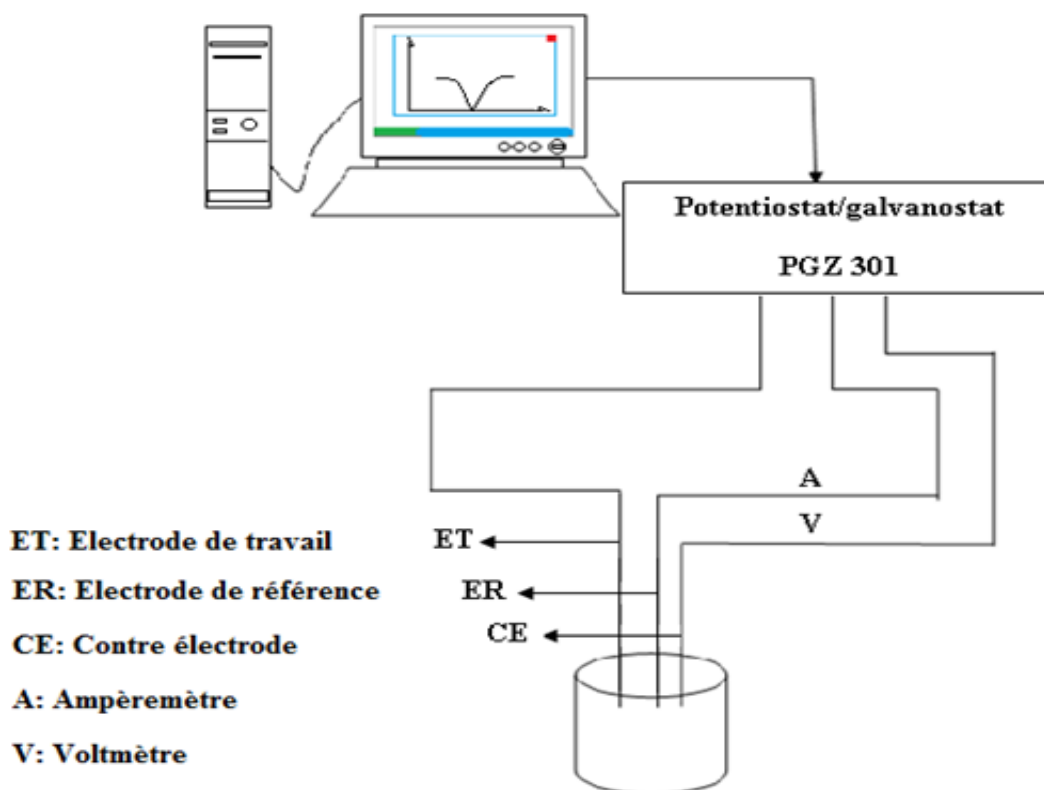


Figure III.7: Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes [30].

### III.4.4.2. Méthodes d'évaluation de la résistance à la corrosion

L'évaluation de la résistance à la corrosion des matériaux est réalisée au moyen de plusieurs méthodes qui apportent des informations complémentaires. Les principales sont les méthodes électrochimiques, elles sont souvent associées à des analyses de surface et à des mesures du relargage ionique dans les milieux.

Il existe différents types de corrosion. Pour les biomatériaux métalliques, la forme la plus commune est la corrosion aqueuse. Il se produit deux réactions :

- une réaction anodique avec oxydation du métal : ainsi le métal se solubilise
- une réaction cathodique où un élément gagne un ou plusieurs électrons.

Les vitesses des deux réactions doivent être égales [87].

#### III.4.4.2.1. Mesure du potentiel de corrosion

Le potentiel de repos ( $E_{\text{corr}}$ ) est une grandeur thermodynamique qui dépend de l'élément métallique et des paramètres du milieu corrosif. Il est aussi appelé potentiel de référence, potentiel en circuit ouvert ou potentiel à l'abandon. Un métal se corrode d'autant plus facilement que son potentiel de corrosion est faible. Cette manipulation permet d'obtenir la courbe du potentiel en fonction du temps ( $E = f(t)$ ) qui renseigne sur les changements se produisant à la surface de l'électrode. Durant l'enregistrement, le potentiel de corrosion n'atteint pas une valeur stationnaire immédiatement. Quatre situations peuvent se produire :

- Le potentiel augmente puis se stabilise (Figure III.8, courbe a).

Ce phénomène peut traduire l'apparition d'un phénomène de passivation d'un métal par une couche protectrice isolant le matériau de l'électrolyte. Ce comportement traduit généralement une évolution favorable.

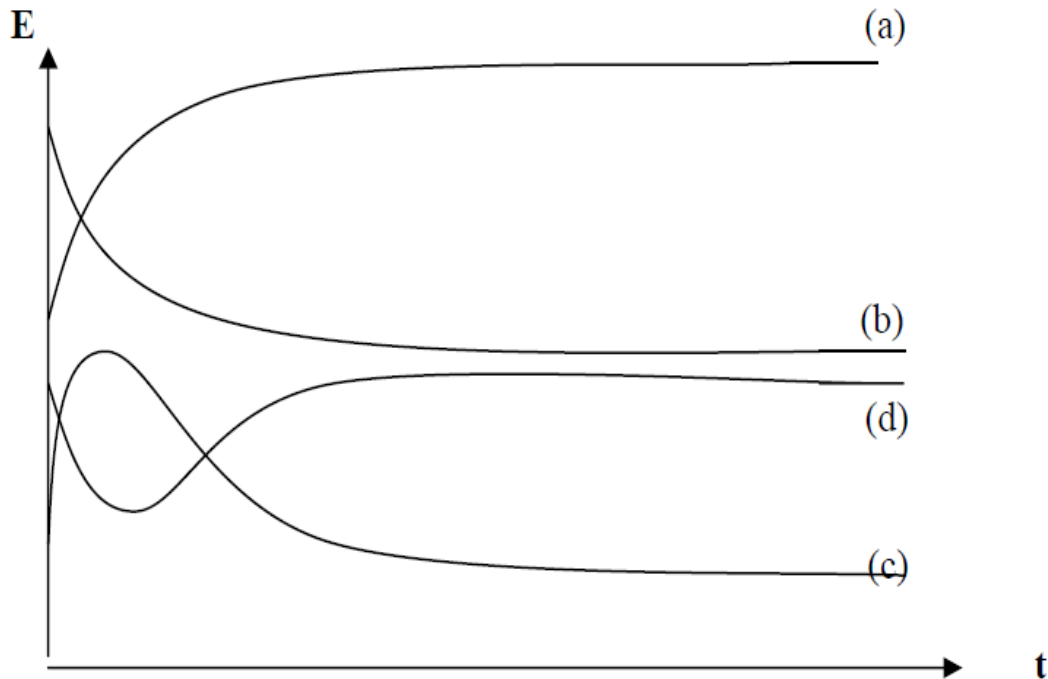
- Le potentiel diminue puis se stabilise (Figure III.8, courbe b). Le potentiel diminue dans un premier temps puis augmente et se stabilise (Figure III.8, courbe c).

Il peut s'agir de la destruction d'une couche de passivation préexistante suivie d'une nouvelle passivation du métal par un agent oxydant de la solution.

- Le potentiel augmente puis diminue et se stabilise (Figure III.8, courbe d).

Dans ce cas, il y a une formation d'une couche protectrice au premier contact de l'électrode suivie d'une destruction de la même couche par un phénomène de piqûre.

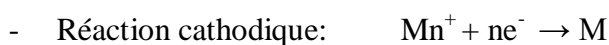
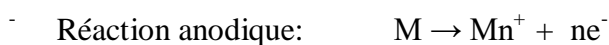
Un dernier cas de la figure théorique est à envisager : si le potentiel reste constant dans le temps et est très élevé, le métal ne subit aucune altération. La valeur de (E) et ses variations dans le temps donne les informations sur l'état électrochimique de l'alliage (état actif ou état passif) et permet l'identification de l'espèce oxydante réactive quand plusieurs espèces oxydantes sont présentes dans l'électrolyte.



**Figure III.8:** Variation du potentiel de corrosion avec le temps [87].

#### III.4.4.2.2. Courbes intensité-potentiel

La variation du potentiel d'un matériau peut traduire une modification de la réactivité de l'interface métal-solution. Pour cela, on peut suivre l'évolution de l'intensité en fonction du potentiel par voltampérométrie linéaire, qui est une méthode stationnaire destructive consistant à balayer une gamme de potentiel et mesurer le courant qui en résulte. Les courbes intensité-potentiel traduisent le comportement électrochimique d'un métal ou d'un alliage dans un électrolyte. Dans le cas d'un métal plongé dans un milieu corrosif et en l'absence d'une forte concentration d'ions dans le milieu, la réaction d'oxydation du métal s'écrit comme suit:



Le tracé de la courbe courant-tension d'un système est appelé courbe de polarisation. Cette courbe permet la détermination du potentiel et courant de corrosion global circulant dans un système de corrosion donné qui découle de la sommation des courants anodiques et cathodiques partiels du système.

La figure III.9 donne l'allure caractéristique de la courbe  $i = f(E)$  d'un système actif, subissant la corrosion généralisée où deux réactions électrochimiques différentes, se déroulent simultanément sur l'électrode (électrode mixte) : une réaction anodique et une réaction cathodique. Un tel système est régi par la relation suivante, déduite de la loi de ButlerVolmer.

$$i = i_a + i_c = i_{\text{corr}} [\exp(\beta_a/\eta_a) - \exp(\beta_c/\eta_c)] \quad \text{III.8}$$

Où  $i$  est la densité de courant totale mesurée,  $i_a$  est le courant anodique,  $i_c$  est le courant cathodique,  $\eta$  est la surtension ( $\eta = E - E_{\text{corr}}$ ) et  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

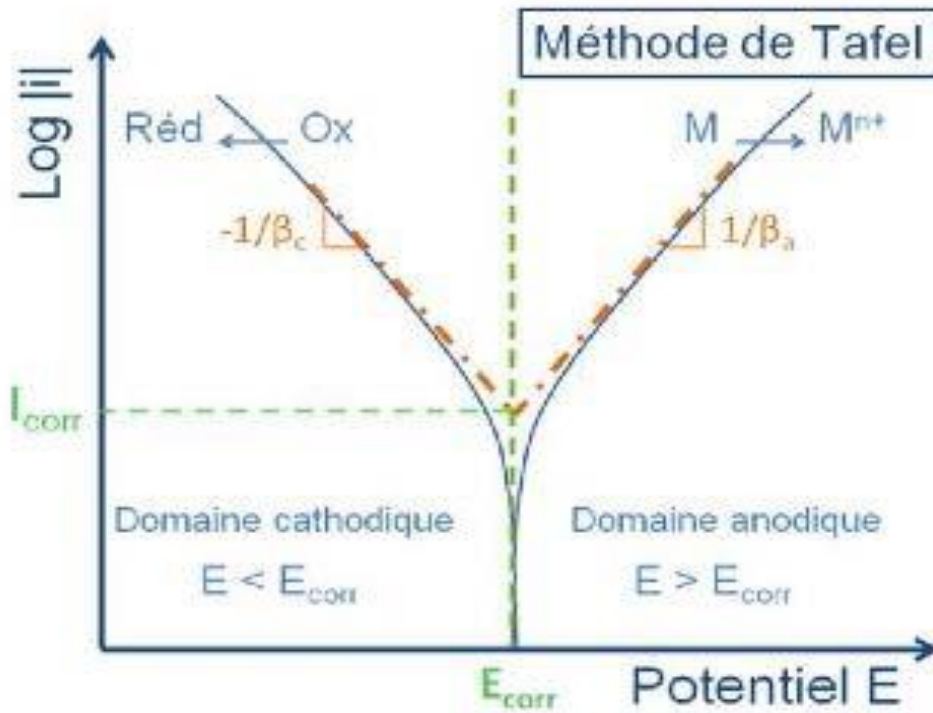
- Pour  $\eta \gg 0$ ,

$$i = i_a = i_{\text{corr}} [\exp(\beta_a/\eta_a)] \quad \text{III.9}$$

- Pour  $\eta \ll 0$ ,

$$i = i_c = i_{\text{corr}} [\exp(\beta_c/\eta_c)] \quad \text{III.10}$$

Les pentes des droites de Tafel sont égales aux coefficients  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , qui sont respectivement reliés aux cinétiques des réactions d'oxydation et de réduction. D'autre part, les deux droites de Tafel, ainsi que la droite de potentiel constant égal au potentiel d'équilibre, se coupent toutes les trois au point de coordonnées  $(E_{\text{corr}}, i_{\text{corr}})$  [88].



**Figure III.9:** Mesure du courant de corrosion par extrapolation des droites de Tafel [31].

Chaque courbe est une droite correspondante aux droites de Tafel. En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et du courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ). Cette loi n'est valide que pour des valeurs de surtensions finies, positives ou négatives

## *Chapitre IV: Résultats et discussions*



## IV.1. Introduction

Le but de notre travail est d'étudier l'efficacité inhibitrice de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* L. sur la corrosion du titane (Ti-CP) dans un milieu salin (NaCl 3%) aéré.

Nous avons choisi d'extraire cette huile à partir des feuilles de la plante par la méthode d'hydrodistillation.

Ensuite, la caractérisation qualitative d'huile essentielle obtenue a été effectuée par un criblage phytochimique, par UV-visible et par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).

L'évaluation de l'effet d'inhibiteur de l'huile essentielle a été étudiée par la méthode gravimétrique et électrochimique.

## IV.2. Matériaux étudiés

### IV.2.1. Le titane

Le matériau utilisé dans ce travail est le titane commercialement pur (Ti-CP) grade 4, sous forme de plaque, découpé ensuite aux dimensions souhaitées. La composition du Ti-CP est indiquée dans le tableau IV.1.

Les échantillons à caractériser sont découpés en forme parallélépipédique. Les dimensions de ces échantillons sont: (1,2 cm × 1 cm × 0,1cm), (1,6 cm × 0,9 cm × 0,1 cm) et (1,7 cm × 1 cm × 0,1 cm). Ils sont ensuite dégraissés au chloroforme, avant d'être polis mécaniquement jusqu'à un papier abrasif de grade 1200 avant de subir un second polissage électrochimique afin d'obtenir une surface polie.

**Tableau IV.1:** Composition élémentaire en fraction molaire du titane commercialement pur (Ti-CP).

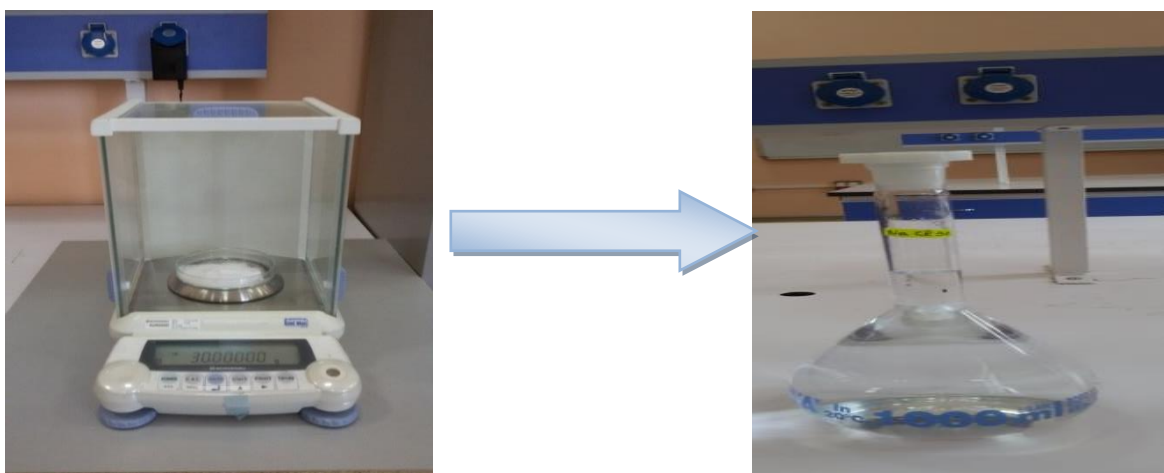
Eléments	Fe	O	C	H	N
% molaire	< 0,25	< 0,15	< 0,08	< 0,0125	< 0,06



## IV.2.2. Milieu d'essai

### IV.2.2.1. Préparation de la solution corrosive (NaCl 3%)

La caractérisation électrochimique a été effectuée dans une solution de chlorure de sodium NaCl 3 % (teneur moyenne en sels de l'eau de mer) préparée au laboratoire par la dissolution de 30 g de NaCl en poudre cristallisé dans un litre d'eau distillée (Figure IV.1).



**Figure. IV.1:** Préparation de la solution corrosive NaCl 3%.

### IV.2.2.2. Préparation de l'inhibiteur

L'inhibiteur utilisé dans cette étude est une huile essentielle de la plante *Pistacia lentiscus* L. qui a été préparée par hydrodistillation comme il a été détaillé dans le chapitre III.

Après la préparation de la solution corrosive (NaCl 3 %), nous avons ajouté l'inhibiteur à différentes concentrations à cette solution.

## IV.3. Méthodes de caractérisation de l'huile essentielle obtenue

### IV.3.1. Criblage phytochimique de l'huile essentielle

La phytochimie qualitative basée sur des réactions colorées ou de précipitation par des réactifs chimiques, génère pour une première estimation des données préliminaires sur les constituants des extraits. Ces tests sont décrits comme suit :

#### IV.3.1.1. Test des flavonoïdes

On mélange 10 g de la poudre de plante avec 150 mL d'une solution d'HCl (1 %). Ce mélange est macéré durant 24 h. Après filtration, on prend 10 ml du filtrat et on lui rajoute une goutte de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . L'apparition d'une couleur jaune claire implique la présence des flavonoïdes [89].

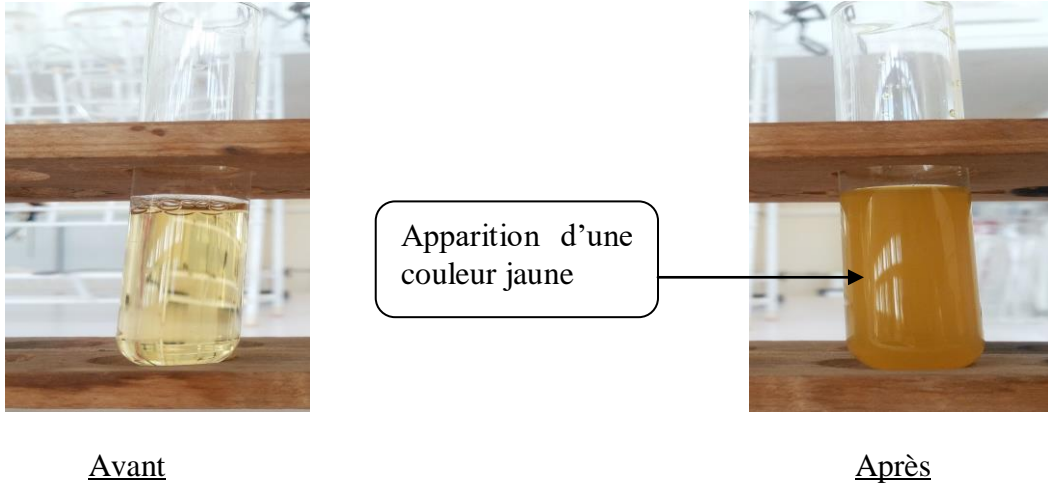


Figure. IV.2: Test des flavonoïdes.

#### IV.3.1.2. Test des tanins

À 10 g de la plante, mise en poudre, on ajoute 200 mL de ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) à 1% puis on filtre. On ajoute au filtrat quelques gouttes de  $\text{FeCl}_3$ . L'apparition d'une couleur vert-noire indique la présence des tanins [89].

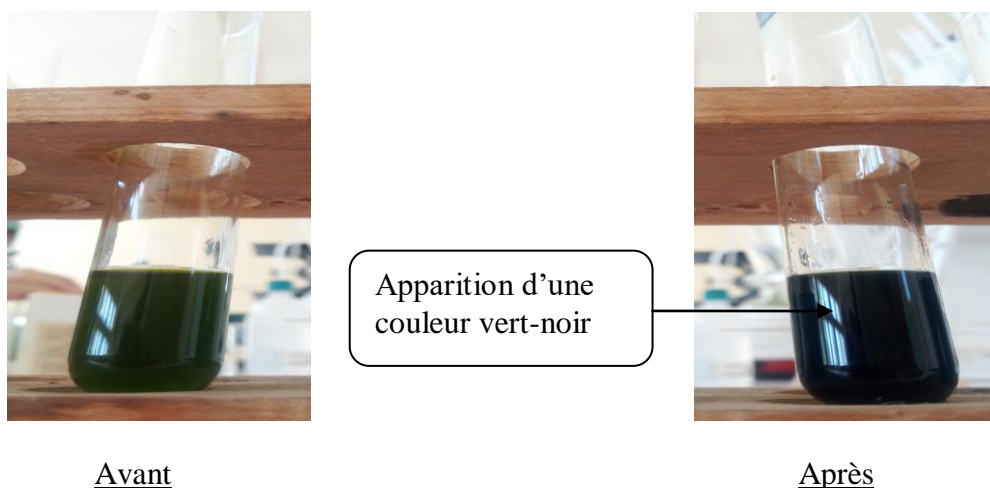


Figure. IV.3: Test des tanins.

#### IV.3.1.3. Test des terpènes

On prend 5g de la poudre séchée, la dissout dans 20 mL de chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ), puis on filtre. On ajoute au filtrat 1ml d'acide sulfurique concentré ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) avec précaution sur les parois du tube à essai. Le point de rencontre entre les deux phases révèle l'apparition d'une couleur violée ou marron claire qui vire le gris, indique la présence des stérols non saturés et des terpènes [90].

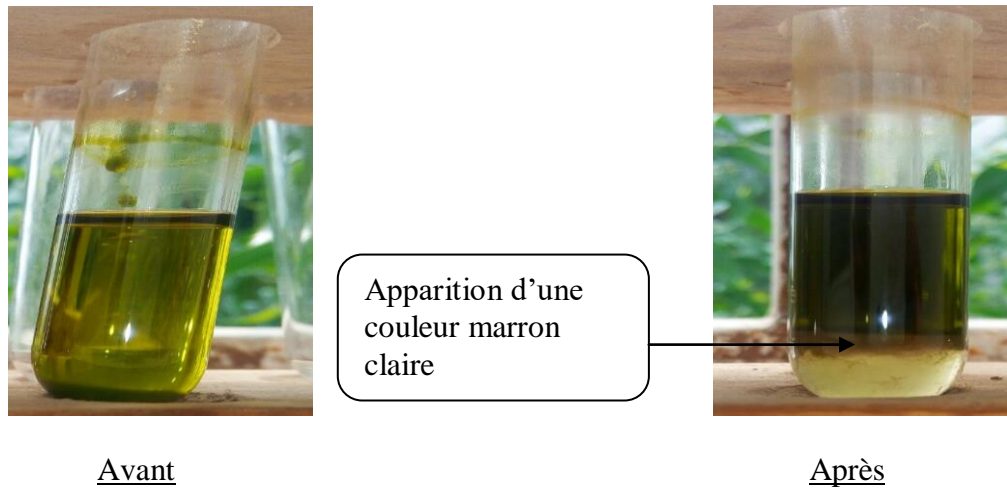


Figure. IV.4: Test des terpènes.

#### IV.3.1.4. Test des anthocyanes

La recherche repose sur le changement de couleur de l'infusé à 10% avec le changement du pH: on ajoute quelques gouttes d'HCl pur à l'infusé puis on observe le changement de la couleur, ensuite on rajoute quelques gouttes de l' $\text{NH}_4\text{OH}$ , le changement de la couleur indique la présence d'anthocyanes [91].

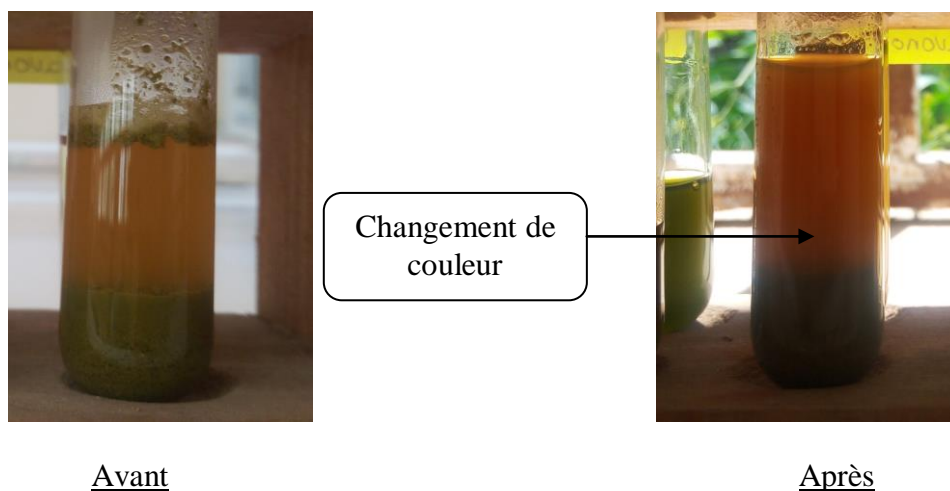
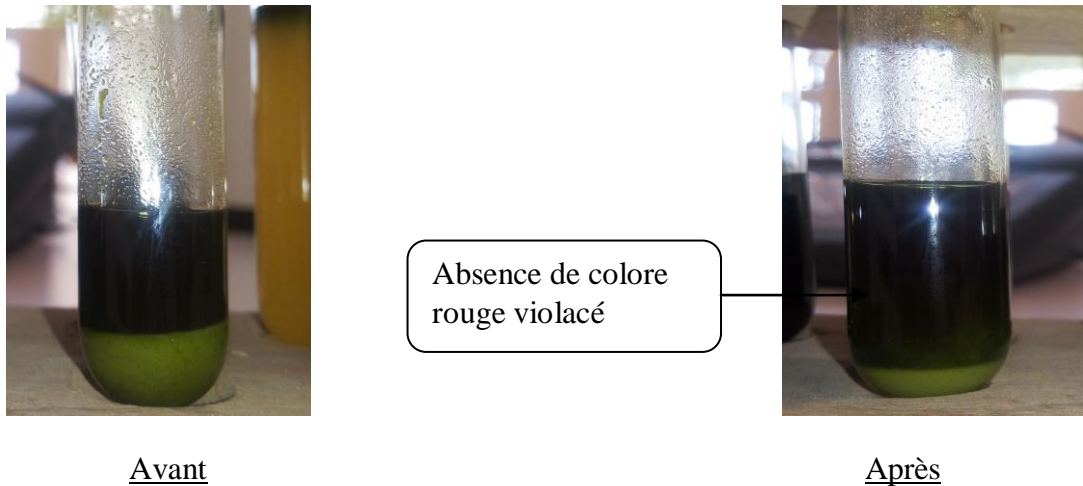


Figure. IV.5: Test des anthocyanes.

#### IV.3.1.5. Test des leucoanthocyanes

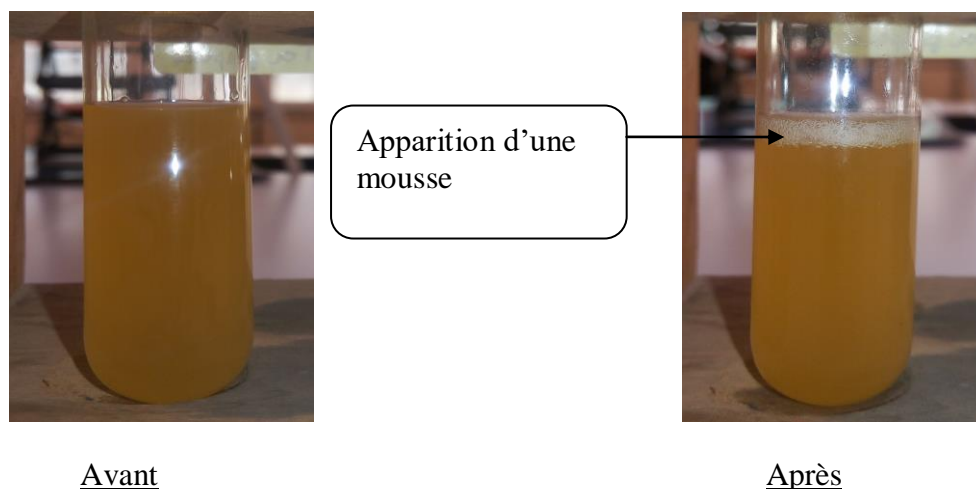
À 1 g de la poudre de plante, on ajoute quelques gouttes de HCl concentré, puis le mélange est placé dans un bain-marie à 100°C pendant 3 à 5 min. L'apparition d'une coloration rouge violacé après refroidissement indique la présence de leucoanthocyanes [35].



**Figure. IV.6:** Test des leucoanthocyanes.

#### IV.3.1.6. Test des saponosides

Nous avons pris 5g de la poudre pulvérisée dans 80 mL d'eau distillée, puis on a mis le mélange dans un bécher sur une plaque chauffante jusqu'à l'ébullition, après on a laissé le filtrat refroidit, quelques mL du filtrat sont mis dans un tube à essai après agitation pendant 15 s, on le laisse au repos durant 15 min. Une hauteur de mousse persistante, supérieure à 0,5 cm indique la présence de saponosides [92].



**Figure. IV.7:** Test des saponosides.

#### IV.3.1.7. Test des mucilages

À 1 mL de la solution aqueuse obtenue du test des saponosides, on ajoute 5 mL d'éthanol à 95%. On estime la présence de mucilages par l'apparition de précipités floconneux [93].

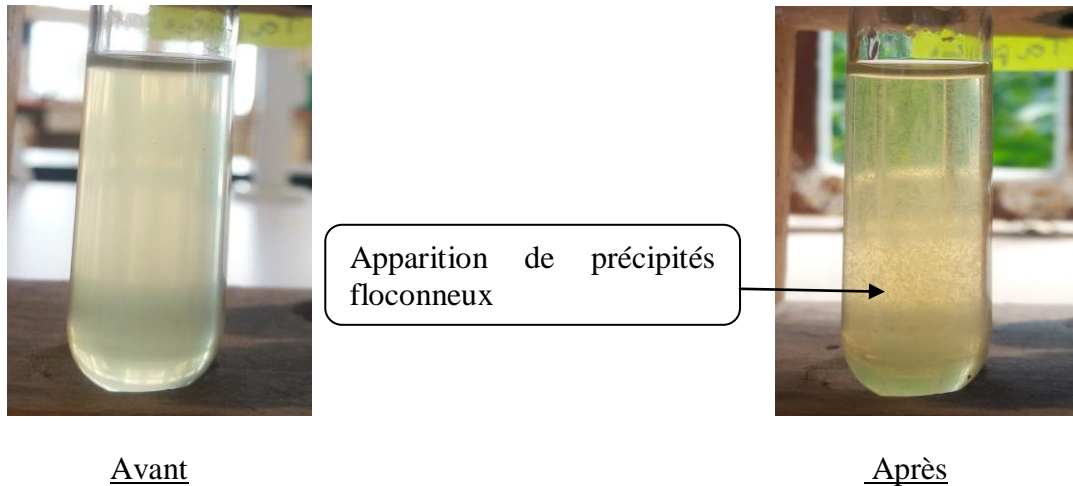


Figure. IV.8: Test des mucilages.

#### IV.3.1.8. Test des alcaloïdes

À 10 g de la poudre de plante, on ajoute 100 mL de HCL à 1%. On laisse le mélange en macération pendant 30 min. Le mélange est alors filtré. On ajoute ensuite, 10 mL du réactif de Mayer (5g de KI+ 1,358 g de HgCl<sub>2</sub> solubilisés dans 100 mL d'eau distillée). L'apparition d'une solution trouble indique la présence des alcaloïdes [93].

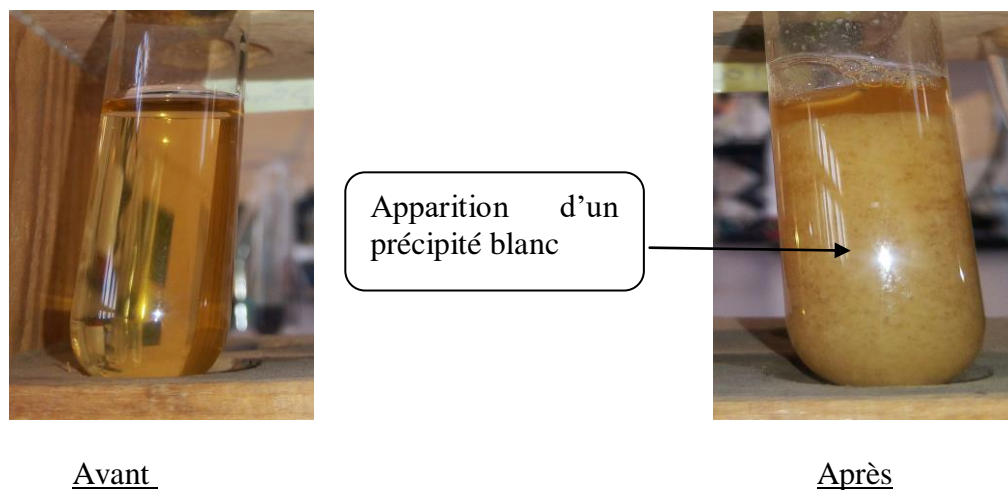


Figure. IV.9: Test des alcaloïdes.

Les résultats des tests phytochimiques, qui ont été menés sur les feuilles de la plante *Pistacia Lentiscus* L. sont résumés dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2:** Résultats des tests phytochimiques de la plante *Pistacia Lentiscus* L.

Composés chimiques	Résultats
Flavonoïdes	+++
Tanins	++
Terpènes	++
Anthocyanes	+
Leucoanthocyanes	-
Saponosides	++
Mucilages	+
Alcaloïdes	+++

+++ : Fortement positif ; ++ : Moyennement positif ; + : Faiblement positif ; - : négatif

Ces résultats reflètent la richesse de l'huile essentielle obtenue en: flavonoïdes, alcaloïdes, saponosides, tanins et aux terpènes. Les résultats obtenus sont confirmés par plusieurs travaux antérieurs [94].

#### IV.3.2. Caractérisation de l'huile essentielle par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) permet d'avoir des informations très intéressantes sur la structure d'une molécule. Elle représente une excellente technique d'analyse qualitative.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) a été réalisée au niveau du laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) de l'université de Guelma.



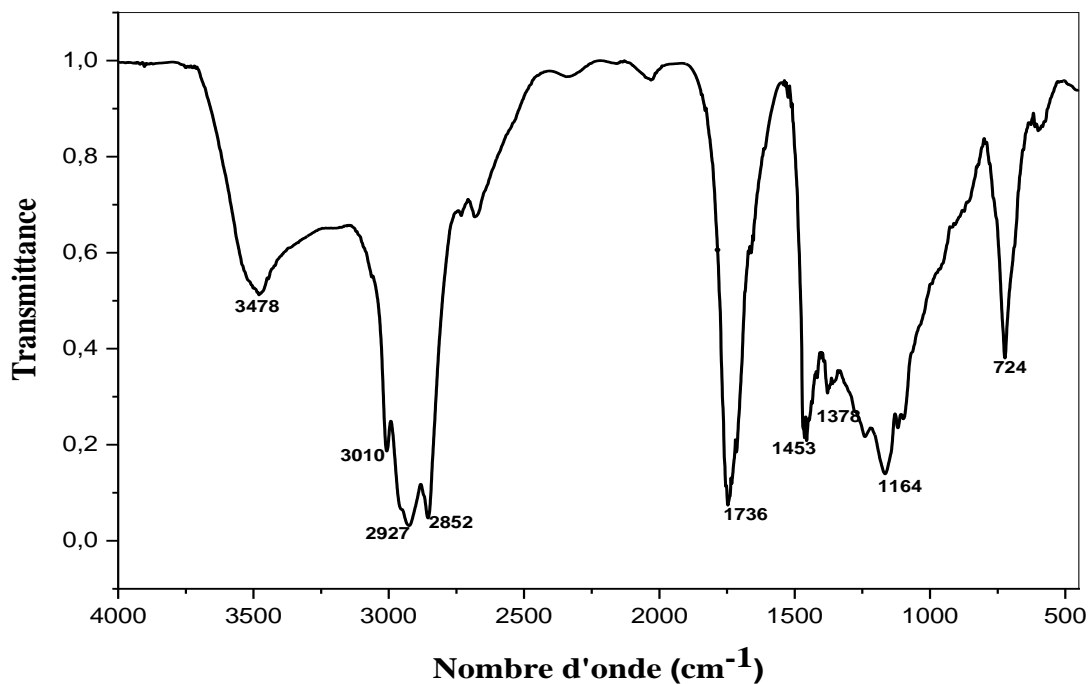
Le spectre infrarouge a été obtenu par un spectromètre, type Perkin Elmer Spectrum One, piloté par un microordinateur menu d'un logiciel d'acquisition des données.

Quelques gouttes d'huile essentielle de *Pistacia Lentiscus* L. sont diluées dans le chloroforme puis déposées entre deux pastilles de NaCl que l'on place sur un support adapté dans le spectromètre. Ces pastilles sont transparentes à la lumière infrarouge et n'introduisent pas de bandes supplémentaires dans le spectre enregistré.

Les principales absorptions caractéristiques de l'huile essentielle de *Pistacia Lentiscus* L. dans l'IR sont:

- Une bande d'absorption dans la gamme  $3010-3500\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation de la liaison (N-H) des amines secondaires.
- Une bande large et forte à  $2927\text{ cm}^{-1}$  correspond probablement à élongation de liaison hydroxyle (O-H) de l'acide carboxylique.
- Elongation symétrique de la liaison (C-H) avec une bande de  $2852\text{ cm}^{-1}$  est approximativement égale à  $2850\text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement ( $-\text{CH}_2-$ ) des alcanes.
- Une autre bande forte à  $1736\text{ cm}^{-1}$  entre  $1730-1750\text{ cm}^{-1}$  attribuée à élongation de liaison du groupement carbonyle (C=O), sont caractéristique aux vibrations de fonction esters aliphatique.
- La bande d'absorption située aux alentours de  $1453\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de l'élongation de la liaison (C=C) de la fonction aromatique.
- La bande observée à  $1378\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la déformation dans le plan symétrique de liaison (C-H) qui correspond groupement ( $-\text{CH}_3$ ) des alcanes.
- La bande d'absorption située aux alentours de  $724\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au vibration de déformation de la liaison (C-H) de la fonction aromatique.

Les constatations préliminaires sont prometteuses du fait que l'huile essentielle étudiée contient des alcaloïdes, des flavonoïdes, des tanins, des anthocyanes et des saponosides. Cette composition chimique apparait souvent dans des inhibiteurs de corrosion organiques [42].



**Figure. IV.10:** Spectre infrarouge (IR-TF) de l'huile essentielle de *Pistacia Lentiscus L.*

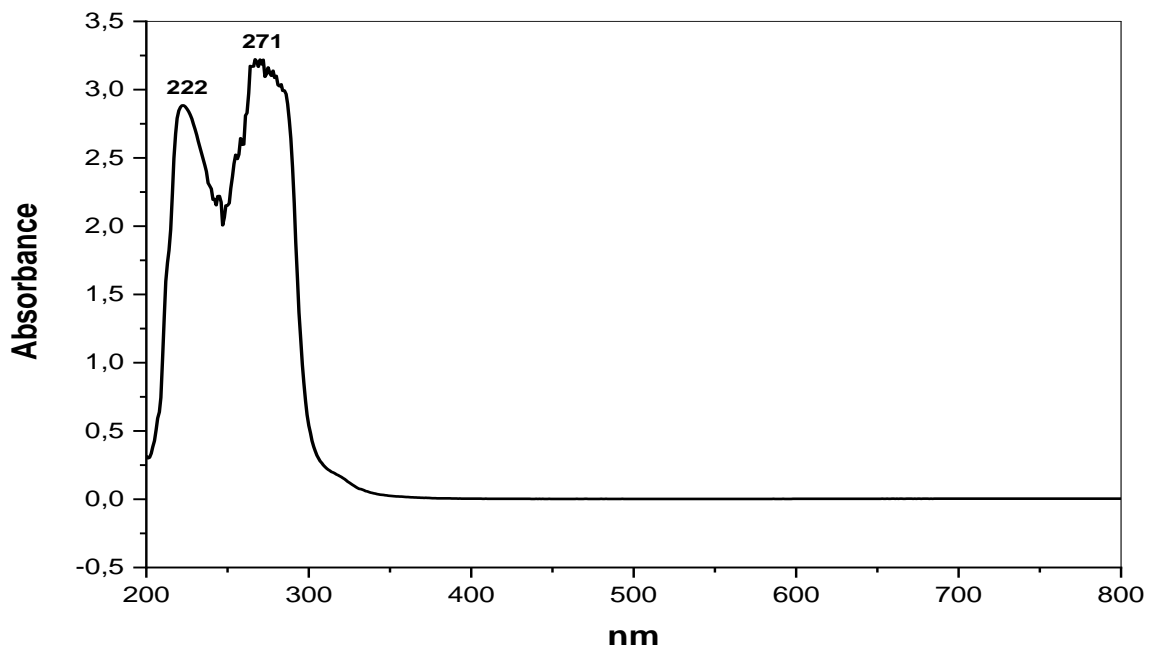
### IV.3.3. Caractérisation de l'huile essentielle par spectroscopie UV- visible

Les mesures par spectroscopie UV- visible sont effectuées au laboratoire pédagogique «Génie des procédés» de l'université de Guelma, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type LANGE DR 6000, équipé d'une cuve en quartz de 1 cm d'épaisseur.

Le spectre UV- visible de l'huile essentielle est illustré par la figure IV.11. On signale par ailleurs, que le solvant utilisé est le cyclohexane.

Les analyses par UV-visible révèlent la présence de 02 pics à 02 longueurs d'ondes différentes, une bande d'absorption à 222 nm et une autre bande d'absorption intense aux alentours de 271 nm. Cette absorption peut être expliquée par la présence de composés benzéniques.





**Figure IV.11:** Spectre UV- visible de l'huile essentielle des feuilles de Pistacia Lentiscus L.

#### **IV.4. Méthodes d'étude de l'effet inhibiteur de l'huile essentielle sur la corrosion du titane**

L'étude de l'efficacité inhibitrice de l'huile essentielle de Pistacia lentiscus L. sur la corrosion du titane (Ti-CP) dans un milieu salin (NaCl 3%) a été évaluée par les deux méthodes suivantes:

- ❖ Méthode gravimétrique (perte de masse).
- ❖ Méthodes électrochimiques.

##### **IV.4.1. Méthode gravimétrique**

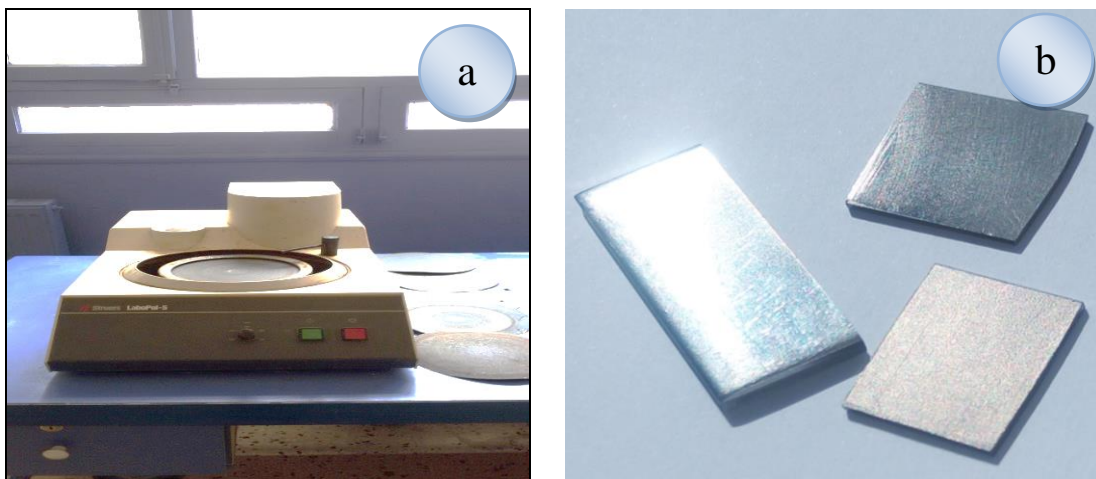
La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important. Cette méthode consiste à exposer des échantillons préparés à un milieu corrosif. Après décapage, dégraissage, rinçage et séchage, on pèse un échantillon de titane, son poids initial  $m_0$  (g) à l'aide d'une balance analytique à 10 grammes d'erreurs, en suite on l'immerge dans une solution corrosive gardée à une température et concentration bien déterminées puis on pèse l'échantillon de titane après chaque rinçage et séchage, on note ainsi son poids final  $m_1$ , après ces étapes on déduit la vitesse de corrosion.

### ✚ Matériels

- Des béchers de 250 et 100 mL.
- Des fils isolés en nylon utilisés comme support des échantillons.
- Une tronçonneuse à disque en lubrifiant utilisée pour le coupage des échantillons.
- Un papier film
- Des papiers abrasifs (SAIT) de granulométrie (P 60, P 320, P 400, P 1200) utilisés pour le polissage des échantillons.
- Une balance de précision (OHAUS Shanghai).

Les étapes de préparation de l'échantillon sont :

- Polissage des échantillons de titane au papier abrasif au carbure de silicium de granulométrie décroissante (du grain 60 jusqu'au 1200). Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'éthanol puis rincés à l'eau distillée et séchés. A la fin de l'opération de préparation de la surface, on obtient des échantillons qui ont l'aspect d'un miroir (Figure IV.12);
- Un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage à l'acétone et un rinçage à l'eau distillée ;
- Un séchage sous un flux d'air pour éviter toute sorte de réaction entre l'eau distillée et la surface de l'échantillon avant les mesures.

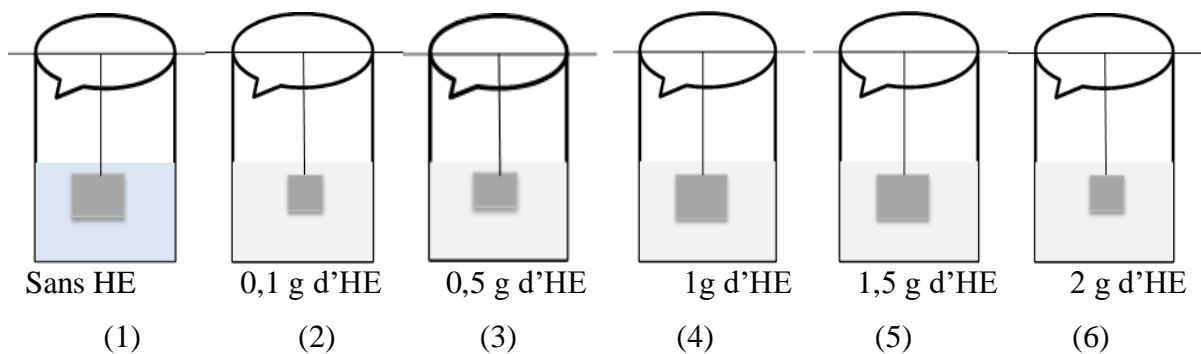


**Figure. IV.12:** Schéma représentant les étapes de préparation des substrats, a) La machine polisseuse, b) Les échantillons de titane (Ti-CP) obtenus après polissage.

#### IV.4.1.1. Effet de la concentration

L'évaluation de la stabilité de l'adsorption des inhibiteurs à la surface du titane a été réalisée par la mesure de perte de poids. La variation de la perte de masse du titane (Ti- CP) est déterminée après un temps d'immersion de 4 jours (96 heures) dans NaCl à 3% aéré à la température ambiante du laboratoire ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ), avant et après addition d'huile essentielle de Pistacia Lentiscus L.

Les échantillons de titane ont été immergés pendant 96 heures dans des solutions de concentrations en inhibiteur de 0,1 g, 0,5 g, 1g, 1,5 g et 2 g. Les valeurs de  $V_{\text{corr}}$  et E (%) ont été calculées à l'aide des équations (III.2, III.3 et III.4).



**Figure IV.13:** Schéma montrant l'essai de corrosion.

La variation de la vitesse de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ) et le pourcentage d'inhibition E (%) ont été déterminés à partir des mesures de la perte de poids du le titane dans le milieu corrosif à la température ambiante du laboratoire ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) en présence d'huile essentielle de Pistacia Lentiscus L. (HE) (Tableau IV.3).

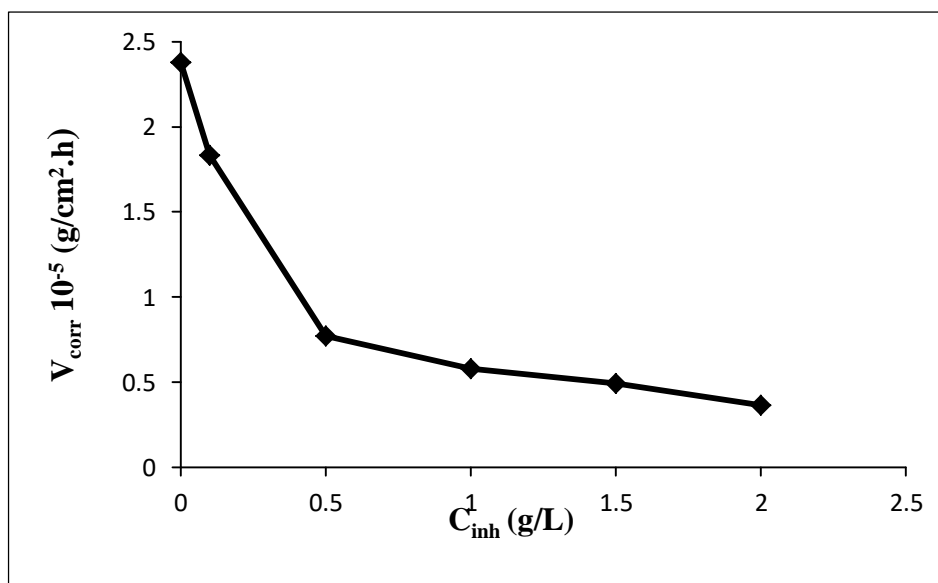
Le taux de recouvrement ( $\theta$ ) a été calculé pour différentes concentrations de molécules inhibitrices dans la solution NaCl 3% aérée. Les résultats obtenus révèlent que la valeur de ( $\theta$ ) augmente avec l'addition de l'huile essentielle de Pistacia Lentiscus L. (Tableau IV.3).

**Tableau IV. 3:** Vitesse de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement en absence et en présence de l'huile essentielle des feuilles de Pistacia Lentiscus L.

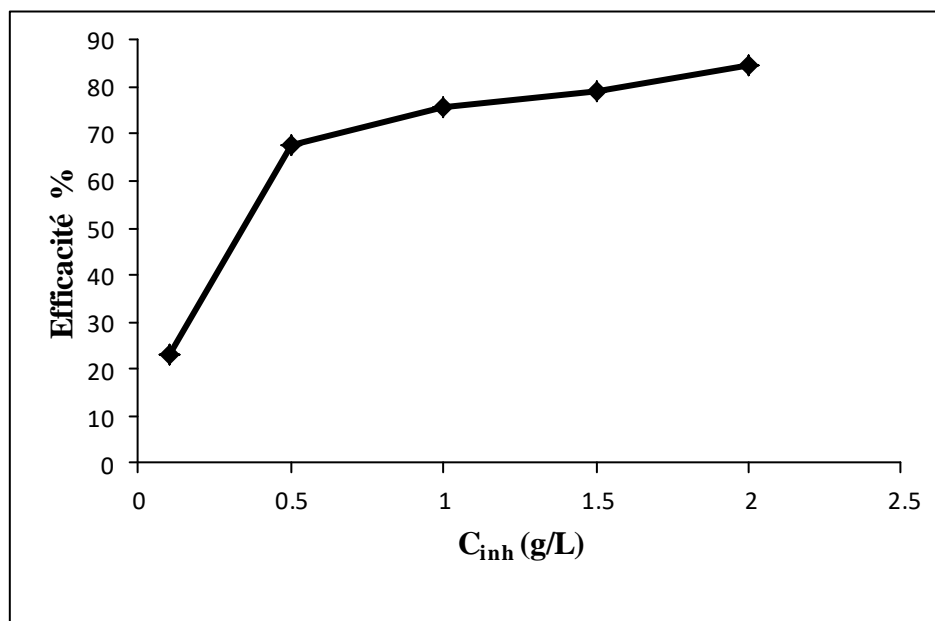
$C_{inh}$ (g/l)	Surface (cm <sup>2</sup> )	$\Delta m$ (g)	$V_{corr} * 10^{-5}$ (g/cm <sup>2</sup> .h)	E (%)	$\Theta$
0	3,94	0,009	2,3794	/	/
0,1	2,84	0,005	1,8339	22,92	0,22
0,5	3,38	0,0025	0,7704	67,62	0,67
1	3,94	0,0022	0,5816	75,55	0,75
1,5	3,94	0,0014	0,4935	79,25	0,79
2	2,84	0,0010	0,3667	84,58	0,84

L'addition des inhibiteurs au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) du titane. En effet, la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice (E%) croît avec la concentration en inhibiteur (Figure IV.14, Figure IV.15).

Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction des inhibiteurs avec la surface du métal, il résulte de l'absorption des molécules sur la surface du métal.



**Figure IV. 14:** Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur.



**Figure IV.15:** Effet de la concentration d'huile essentielle de *Pistacia Lentiscus L.* sur l'efficacité inhibitrice (E) de la corrosion du titane dans la solution NaCl 3% aérée.

#### IV.4.1.2. Isotherme d'adsorption

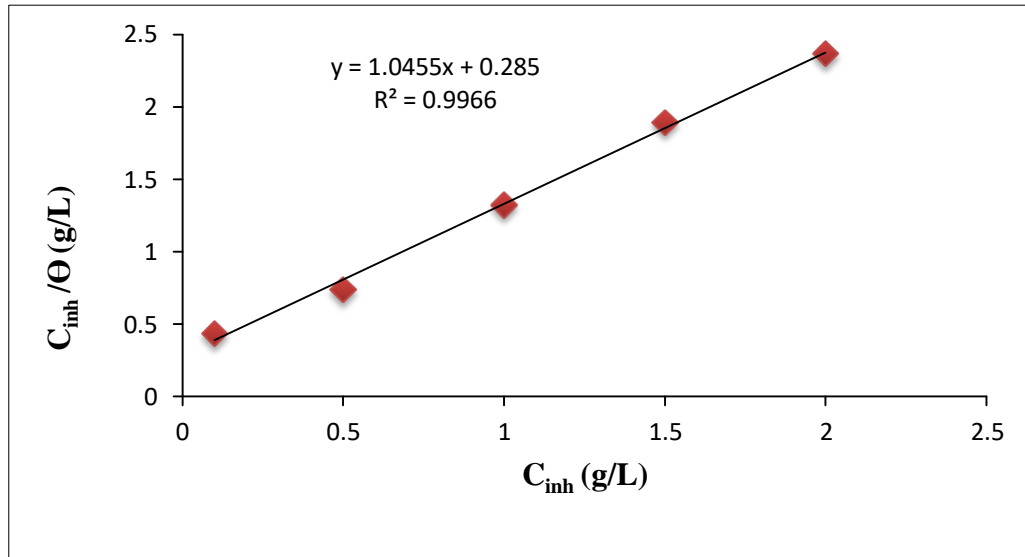
L'adsorption de molécules organiques fournit des informations sur l'interaction entre les molécules adsorbées elles-mêmes ainsi que leur interaction avec la surface de l'électrode. Des mesures ont été effectuées pour connaître le type d'adsorption de l'inhibiteur. Dans la littérature il existe une gamme de modèles d'isothermes tels que Langmuir, Temkin, Frumkin etc.

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose qu'il existe, à la surface, un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables et, par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir se représente graphiquement comme une fonction linéaire. Le tableau IV.3 représente les paramètres de Langmuir à savoir,  $\theta$  et  $C_{inh}$ .

D'après la figure IV.16, on constate que la valeur du coefficient de corrélation linéaire de l'isotherme de Langmuir est très proche de 1. Ceci confirme que l'adsorption de l'huile essentielle de *Pistacia Lentiscus L.* sur la surface de du titane (TI-CP) obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'inhibition de la corrosion est due à la

formation d'une mono couche sur la surface métallique, réduisant le contact avec l'électrolyte et que les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables [95].



**Figure IV.16:** Isotherme d'adsorption de Langmuir de Pistacia Lentiscus L., du titane dans la solution NaCl 3% aérée.

#### IV.4.1.3. Effet de la température

La température est un facteur déterminant de la stabilité d'un inhibiteur dans un milieu agressif. Les opérations de décapage sont habituellement effectuées à des températures élevées. L'augmentation de la température peut favoriser la désorption de l'inhibiteur et conduire à une rapide dissolution des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion.

Afin de déterminer l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur de l'huile essentielle de Pistacia Lentiscus L., nous avons effectué des tests à différentes températures (298,5 °K, 308,5 °K, 318,5 °K, 328,5 °K, 338,5 °K, et 348,5 °K) sans et avec une concentration de 1 g/L d'huile essentielle de Pistacia Lentiscus L. dans le milieu corrosif (NaCl 3%), le temps d'immersion est maintenu constant ( $t_{im} = 1$  heure).

Pour connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons réalisé une série de mesures que nous présentons dans le tableau IV.4.

**Tableau IV.4:** Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la température dans le milieu salin NaCl 3%.

T(°K)	$V'_{\text{corr}} \cdot 10^{-5}$ avec inhibiteur	$V_{\text{corr}} \cdot 10^{-5}$ sans inhibiteur	E (%)
298,5	2,53	5,2	51,34
308,5	4,41	8,52	48,23
318,5	5,94	11,4	47,89
328,5	7,61	13,0	41,46
338,5	9,97	15,2	34,40
348,5	14,08	20,0	29,60

La dépendance de type Arrhenius observée entre la vitesse de corrosion et la température, nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion, à différentes températures, en absence et en présence d'huile essentielle de pistacia lentiscus L., selon la relation IV.1 [96].

$$\ln(V) = \ln(A) - \frac{E_a}{R T} \quad \text{IV.1}$$

$E_a$ : Energie d'activation de la réaction

A: Facteur préexponentiel

R: Constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{°K}^{-1}$ )

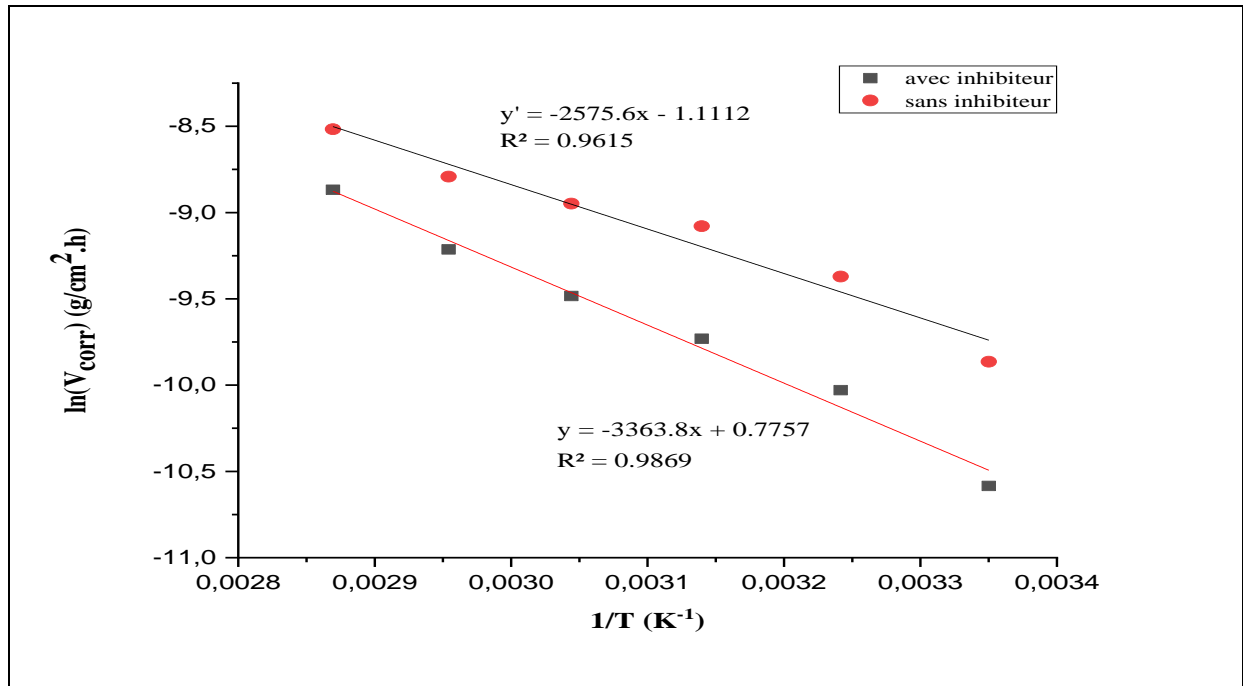
T: Température en Kelvin

A partir des droites  $\ln V = f(1/T)$  on peut déterminer l'énergie d'activation en utilisant des régressions linéaires simples de forme  $y = ax + b$  où  $a = -E_a/R$

La figure IV.17 représente le tracé en coordonnées d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion du titane dans la solution NaCl 3% aérée, en l'absence et en présence d'huile essentielle.

On remarque que l'augmentation de la température diminue l'efficacité inhibitrice des composés considérés. Ce qui suggère que leurs adsorption à la surface de l'échantillon est de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente. Ceci a

été confirmé par la détermination de l'énergie d'activation ( $E_a$ ). En effet, la valeur de l'énergie d'activation en présence de l'huile essentielle de Pistacia Lentiscus L., qui était  $21,41 \text{ kJ mol}^{-1}$  en absence de cette huile ; devient  $27,97 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Tableau IV.5). Ces valeurs sont en accord avec les données de la littérature [97,98].



**Figure IV.17:** Droites d'Arrhenius de  $\ln V$  en fonction de la température sans et avec inhibiteur.

**Tableau IV.5:** Variation de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) de l'huile essentielle sur la surface du titane à différentes températures pour  $t_{im}=1$  heure.

	La pente $-\frac{E_a}{R T}$	$E_a$ (KJ.mole <sup>-1</sup> )
<b>Sans inhibiteur</b>	-2575,6	21,41
<b>Avec inhibiteur</b>	-3363,8	27,97



## IV.5. Méthodes électrochimiques

Cette partie est été réalisée au niveau du laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) de l'université de Guelma.

Dans le cadre des manipulations liées à ce travail, nous avons utilisé une cellule analytique en verre simple. La cellule est recouverte d'un couvercle muni des ouvertures permettant d'y placer les électrodes et le thermomètre (Figure IV.18, a). Un montage à trois électrodes est utilisé pour effectuer les caractérisations électrochimiques de notre travail. Ces électrodes sont [87]:

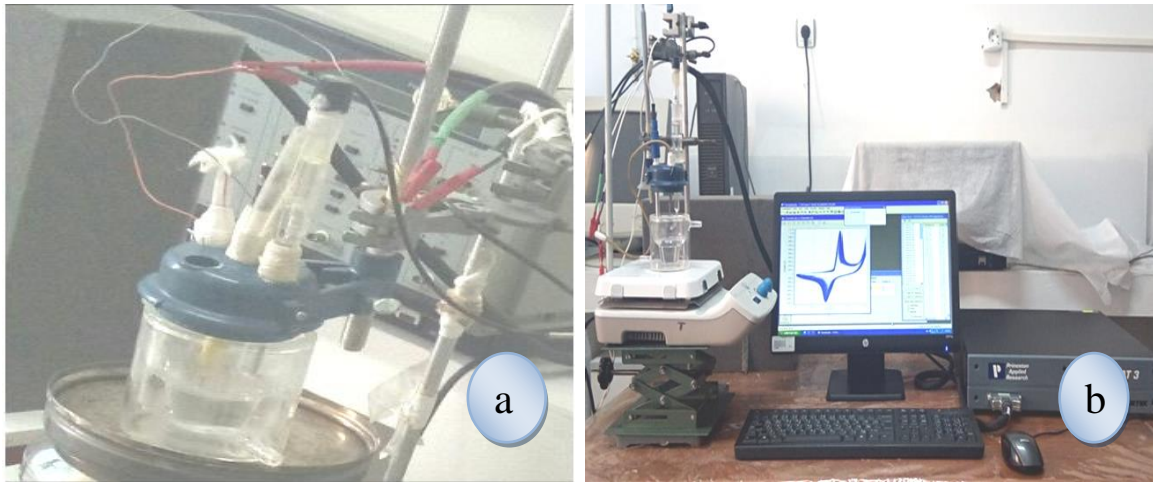
- Une électrode de référence : L'électrode de référence utilisée au cours de toutes les manipulations de ce travail est l'électrode au calomel saturé (ECS)  $\text{Cl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ .
- Une contre-électrode (auxiliaire) : Au cours des manipulations électrochimiques, la contre électrode utilisée est un fil de platine de  $0,5 \text{ cm}^2$ , obtenu de chez Radiomètre Analytical.
- Une électrode de travail qui est l'échantillon qu'on veut le caractérisé dans cette étude.

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et la réalisation des mesures électrochimiques est composé, en plus de trois électrodes nécessaires, d'un potentiostat équipé d'un générateur de signaux ou pilote, qui fait varier le potentiel ou le courant au cours du temps et d'un enregistreur. Le millivoltmètre et l'ampèremètre du potentiostat permettent de visualiser les variations du potentiel, entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et du courant circulant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire au cours de l'étude. Les trois électrodes sont reliées au potentiostat de type potentiostat/galvanostat 273A EG&G (société Princeton Applied Research). Ce dernier est piloté par un ordinateur, qui permet l'acquisition des données. Ces données sont traitées et enregistrées automatiquement, grâce à un logiciel (Power suite software).

L'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire ont été immergées dans la cellule électrochimique contenant la solution de NaCl 3% à  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

L'électrode auxiliaire a fourni le courant à l'électrode de travail afin de la polariser. Le potentiel entre l'échantillon et l'électrode de référence a été contrôlé dans le test. L'ensemble est lié à un micro-ordinateur muni d'un logiciel permettant le tracé des courbes :  $i = f(E)$  et  $E = f(\text{temps})$ . Une représentation schématique du montage expérimental décrit ci-dessus est proposée en figure IV. 18, b.

Les mesures ont été effectuées jusqu'à obtenir trois essais reproductibles.



**Figure IV.18:** Montage expérimental pour la réalisation des essais de corrosion au laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM), a) cellule électrochimique, b) Chaîne électrochimique.

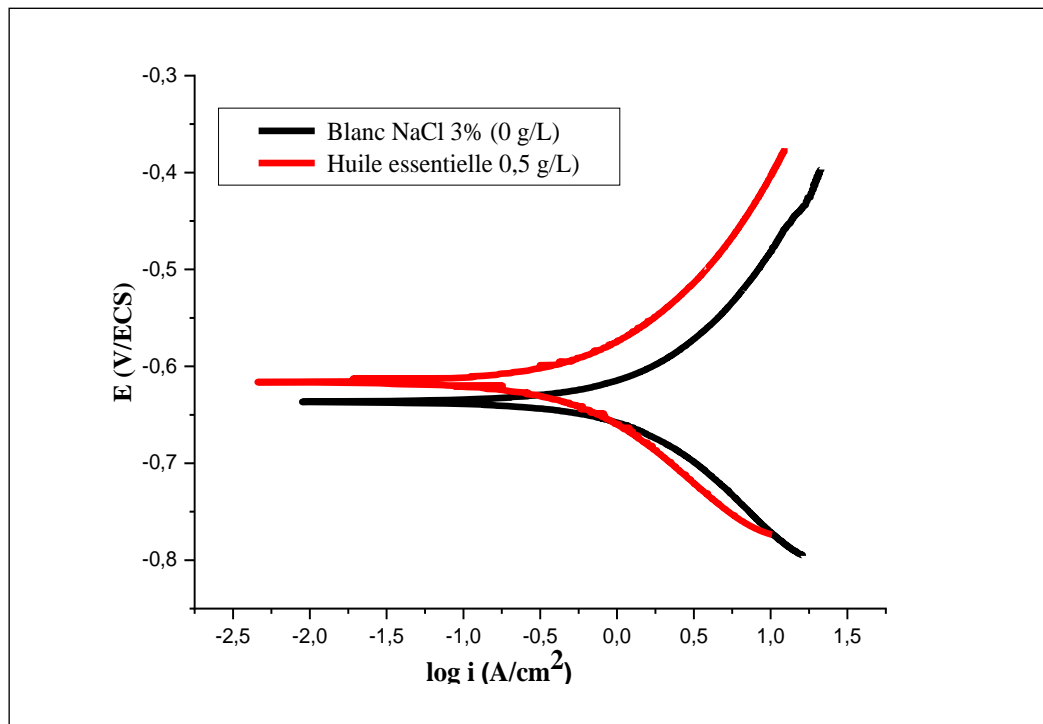
#### IV.5. 1. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation  $\log i = f(E)$  nous a permis de déterminer le potentiel de corrosion par l'exploration des droites de Tafel et la détermination du courant de corrosion. Ces courbes ont été effectuées sur le titane en absence et en présence d'huile essentielle de Pistacia Lentiscus L.

D'après les courbes illustrées par la figures IV.19, nous observons que l'échantillon de titane se passive et présente un palier de passivation plus étendu et très large. Il présente un comportement passif se traduit par le déplacement du potentiel vers une valeur plus positive, - 0,609 V/ECS.

La densité de courant de corrosion a été déterminée par l'extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel.

L'analyse de ces courbes montre que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout d'huile essentielle. En effet, l'ajout d'huile essentielle à la solution de NaCl 3% aérée induit la diminution du courant correspondant à la dissolution du métal. La valeur enregistrée est  $i = - 0,025$  (Figure IV.19).

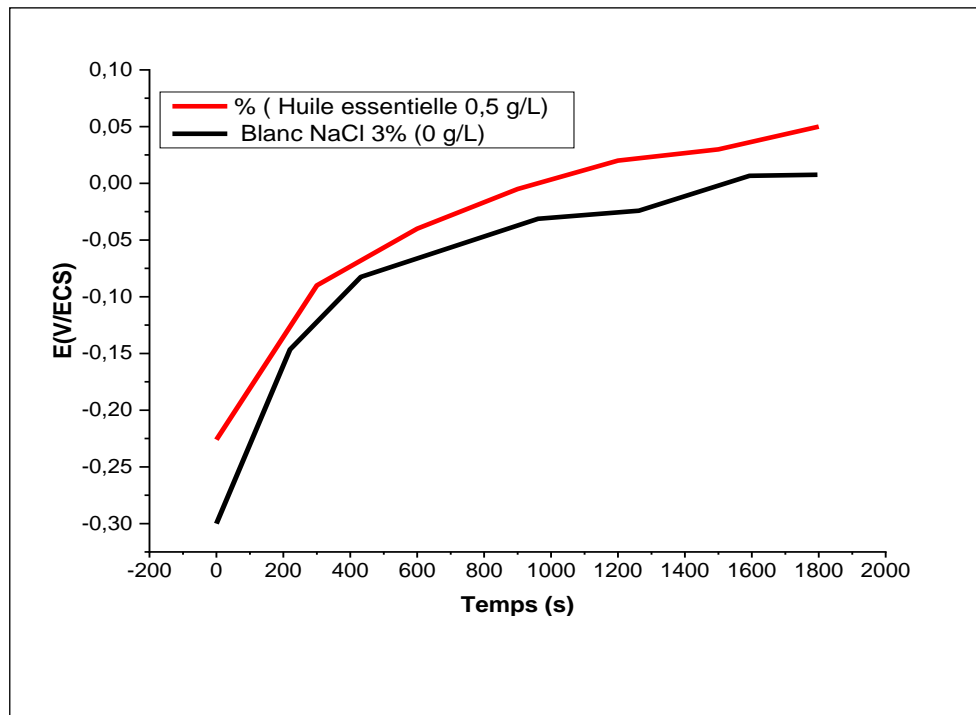


**Figure IV.19:** Courbes de polarisation potentiodynamique du titane (Ti-CP) dans NaCl 3% sans et avec addition d'huile essentielle de Pistacia Lentiscus L.

#### IV.5. 2. Evolution du potentiel d'équilibre en fonction du temps

Les tracés des courbes de potentiel de corrosion en fonction du temps, nous permettent de prévoir le comportement de corrosion à l'interface métal/solution selon leurs évolutions.

La figure IV.20 représente l'évolution du potentiel en circuit ouvert du titane en fonction du temps. On remarque que le potentiel à circuit ouvert croît rapidement avec le temps dans la direction noble, indiquant la formation et la croissance d'un film passif à la surface puis se stabilise à un potentiel aux alentours de 0,0 V/ECS.



**Figure IV.20:** Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps de (Ti- CP) dans NaCl 3% sans et avec addition d'huile essentielle de Pistacia Lentiscus L.

## *Conclusion générale*



## **Conclusion générale**

Les caractéristiques du titane permettent son utilisation dans le milieu d'eau de mer, dans les échangeurs des centrales nucléaires de bord de mer, dans les usines de dessalement d'eau de mer et plus généralement dans le matériel embarqué sur bateau et plate-forme offshore. Par conséquent, les risques de corrosion apparaissent dans ces milieux.

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus connues de protection contre la corrosion. L'efficacité de l'inhibiteur dépend de la nature du milieu, de l'état de la surface du métal, et de la structure de l'inhibiteur.

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

En raison des préoccupations environnementales, les huiles essentielles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts. Ils sont biodégradables et respectueux de l'environnement.

Le premier objectif de ce travail a consisté à obtenir l'huile essentielle de la plante de *Pistacia Lentiscus L.*

Le deuxième objectif était d'étudier les propriétés inhibitrices de l'huile essentielle obtenue sur le titane dans une solution saline (NaCl 3%) aérée.

L'inhibition de la corrosion a été étudiée à l'aide de la perte de masse, et les techniques de polarisation potentiodynamique.

Les résultats du criblage phytochimique de l'huile essentielle obtenue reflètent la richesse des extraits aqueux en, flavonoïdes, alcaloïdes, saponosides, tanins et aux terpènes. Ces résultats sont confirmés par l'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) et l'analyse par UV-visible.

Nous avons constaté également que l'adsorption de l'inhibiteur était compatible avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les tests de polarisation électrochimique ont révélé une bonne résistance à la corrosion du titane et une diminution du courant correspondant à la dissolution du métal. En effet, le potentiel à circuit ouvert croît rapidement avec le temps dans la direction noble, indiquant la formation et la croissance d'un film passif à la surface puis se stabilise à un potentiel aux alentours de 0,0 V/ECS.

## *Références bibliographiques*



Références bibliographiques

- [1] Larabi O., *Contribution à l'étude de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone par des composés organiques en milieu acide agressif*, Mémoire de Master en Chimie, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2017).
- [2] Haroune B., Kaim S., *Effet d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique sur le comportement électrochimique de l'acier en milieux agressifs*, Mémoire de fin d'étude, Université A. Mira, Bejaia, (2019).
- [3] Evans UR, Franklin J., *Introduction aux méthodes électrochimiques*, Edition Masson et Cie, pp 357, (1967).
- [4] Pujol Lesueur V. N., *Etude de mécanisme d'action du monofluoro-phosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, PP. 26, (2004).
- [5] Belgharbi H., *Etude de l'effet inhibiteur de corrosion de l'huile essentielle de Cyprès : Extraction, caractérisation et application*, Mémoire du Projet de fin d'étude, Université 8 Mai 1945, Guelma, (2020).
- [6] Bouamama N., Madene S., *Élaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin*, Mémoire de fin d'études, Université A. Mira, Bejaia, (2015).
- [7] Akilal N., *Étude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale*, Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia, (2004).
- [8] Landolt D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, vol. 12 PPUR presses polytechniques, (1997).
- [9] Col A., Colombié M., *Matériaux métalliques, Phénomènes de Corrosion, 4ième partie. Les différentes formes de corrosion aqueuse*. Dunod, (2010).
- [10] Nargel C., *Corrosion de l'aluminium*, Dunod, Paris, p. 92, (1999).
- [11] Dob K., *Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux*, Thèse de Doctorat, Université 20 août 1955, Skikda, (2018).



- [12] Philibert J., Vignes A., Bréchet Y., Combrade P., *Métallurgie. du minerai au matériau*, Dunod, 2e édition, Paris, p. 959, (2002).
- [13] Maillet A., *Interactions argilite de Tournemire / fer métal en contexte in situ : résultats a 10 ans de contact*, Thèse de Doctorat, L'université de Poitiers, (2012).
- [14] Stainless Europe, *L'acier inoxydable et la corrosion*, FR-93212, Arcelor Mittal la Plaine Saint Denis -Paris (2010).
- [15] Docros L., *Le soudage manuel à l'arc électrique*, Edition J. B. Baillièrre et Fils, Paris, p. 5 , (1971).
- [16] Ziani F., Benyahia M., *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).
- [17] Khelfaoui I., *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion organique en milieu HCl*, Mémoire de Master. Université de Biskra, Algérie,(2019).
- [18] Bencheham A., Hamrouni S., *Etude de l'Effet Inhibiteur de corrosion des extraits aqueux de quelques plantes*. Mémoire de Master. Université de Ouargla, Algérie, (2007).
- [19] Suedile F., *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).
- [20] Uhlig H., *corrosion et protection*. Ed. Dunod, Paris, pp 87-102, pp 231- 240. ISBN2-100-04191-6, (1970).
- [21] Olav Gartland P., *Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines*, Corr. Ocean USA, n° 83, Nace, Houston, pp. 83 (1998).
- [22] Boumersbach P., Dumont C., Millet J P., *electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism*. 207 thmeeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai, (2005).
- [23] Kane R D., Srinivasan S., *Experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production*. CLI International, INC, HOUSTON, TX, <http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96>, (1996).

- [24] Fiaud C., Lemaitre C., Pébère N., *Corrosion et anticorrosion*, chapitre 13. Lavoisier, Paris, (2002).
- [25] Normand B., *Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique: Presses polytechniques et universitaires romandes*, (2004).
- [26] Skerray E.W., Shreir L.L., *Corrosion*, Newnes Butterworth, London, (1976).
- [27] Combres Y. et Champin B., *Traitements thermiques des alliages de titane*, Techniques de l'Ingénieur, *Traité des Matériaux Métalliques*, M 1 335, vol. M4 ,(1995).
- [28] Combres Y., *Propriétés du titane et de ses alliages - Techniques de l'ingénieur*, M557, 1-16, (1999).
- [29] Torrent F., *Fonctionnalisation de surfaces métalliques par des couches minces d'oxy-nitrures de titane obtenues par irradiation laser sous atmosphère contrôlée et par PVD*, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, France, (2013).
- [30] Sourdot A., *La Corrosion du titane en milieu buccal. Sciences du Vivant*, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France, (2007).
- [31] Nouicer El Amine, *Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V: Effet des traitements de surface*, Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, Algérie, (2009).
- [32] Bouchmel H., *Passivation du titane et d'alliages de titane en milieu acide minéral et organique et au contact d'une solution biologique*, Thèse de Doctorat, Université Houari Boumediene, Algérie, (2014).
- [33] Rahmouni K., *Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie CURIE. Paris VI., (2005).
- [34] Bentiss F., *synthèses et études physicochimiques des inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide*, thèse de Doctorat, Université de Lille, (1999).
- [35] Firas A., Sersa A., *Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de la corrosion d'un acier x70*, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2020).
- [36] Aliouali A., *Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieu*, thèse de Magister, université de Batna 2, (2017).

- [37] Scully, J.C., *The Fundamentals of Corrosion, International Series of Monographs on Materials Science and Technology*, 2nd Ed. Pergamon International, Oxford, Vol. 17, (1975).
- [38] Fiala A., *Synthèses et caractérisation de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application a la protection du cuivre en milieux acide*, Thèse de Doctorat, université Mentouri, Constantine, (2007).
- [39] Messaoudi H., *Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine : corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale*, Mémoire de Magister , Université du 20 aout 1955, Skikda ,(2014).
- [40] Mezhoud B., *synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers*, Mémoire de Magister , Université Mentouri, Constantine , (2011).
- [41] Fiaud C., *Inhibiteur de corrosion*, Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillessement, Vol. Cor 1005, pp. 1-14 (2006).
- [42] Derfouf-Talbi H., *Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M*, Thèse de Doctorat, Université Abou-Beker Belkaid, Tlemcen, (2019).
- [43] Cao C., *On electrochemical techniques for interface inhibitor research*, *Corros. Sci.* 38 2073-2082, (1996).
- [44] Landolt D., *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edn, Alden Press, Oxford, 495 (1993).
- [45] Kretchner K.J ., Hammann C.H et Fassbinder B., *Electroanal. And Interf. Chem.*, 60, 231, (1975).
- [46] Toribio A., *Développement de nouvelles approches méthodologiques en Chromatographie de Partage Centrifuge en vue de la purification de molécules d'intérêt*, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne, Ardenne (2007).
- [47] Benmehdi H., Hasnaoui O., Benali O., Salhi F., *Phytochemical investigation of leaves and fruits extracts of Chamaerops humilis L. J. Mater. Environ. Sci.* 3 (2) 320-237 (17p), (2012).

- [48] Dahmani R., *Etude édapho-floristique du Pistacia lentiscus L. des zones littorales et continentales de l'ouest Algérien*, Mémoire de Master, Université Abou Baker Belkaid, Tlemcen, (2015).
- [49] Thorne R.F., et Reveal J.L., *An updated classification of the class Magnolipsida (Angiospermae)*. Bot.Rev. 73(2). Pp : 67-182 (116), (2007).
- [50] Hans W., Koth, S., *1000 plantes aromatiques et médicinales*. Ed : Terre, 242 p, (2007).
- [51] Chouder CH., Drici O., *Etude de l'activité insecticide des extraits du pistachier lentisque pistacia lentiscus l. contre Rhyzopertha dominica (Coleoptera :Bostrichidae)*, Mémoire de Master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahim, Bordj Bou Arreridj, (2019).
- [52] Boullard B., *Plantes médicinales du monde-Croyances et Réalités*. Ed ESTEM, Paris. p. 645, (2001).
- [53] Belfadel F.Z., *Huile de fruits de Pistacia lentiscus , caractéristiques physico-chimiques et effets biologiques (effet cicatrisant chez le rat)*. Mémoire de Magister en chimie organiques, option : Phytochimie.160p, (2009).
- [54] Kessbia A . ,Messaoudi A . , *Etudes ethnobotanique, screening phytochimique et évaluation du pouvoir antimicrobien des polyphénols des grains de lentisque Pistacia lentiscus L*. Mémoire Master en biologie. Université, Faculté des sciences de la nature et de la vie, Université de Boumerdes, p. 645, (2017).
- [55] Seigue A., *la Forêt Circumméditerranéenne et ses Problèmes*, Maisonneuve & Larose, pp 22- 27, pp 137 – 139, (1985).
- [56] Boukeloua A., *Caractérisation botanique et chimique et évaluation pharmacotoxicologique d'une préparation topique à base d'huile de Pistacia lentiscus L. (Anacardiaceae)*, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, (2009).
- [57] Verdü, M., and Garcia-Fayos P., *Ecological causes, function, and evolution of abortion and parthenocarpy in Pistacia lentiscus (Anacardiaceae)*. Can. J. Bot. 76, 134-141, (1998).
- [58] Alyafi J., *Approche systématique et écologie du genre Pistacia L. dans la région Méditerranéenne*. Thèse de Docteur de 3<sup>ème</sup> Cycle, Faculté des Sciences et Techniques, St Jérôme, Marseille, (1979).

- [59] Belhadj, S., *Les pistacheraies algériennes: Etat actuel et dégradation*, Centre Universitaire de Djelfa, Algérie, (2000).
- [60] Quezel P. Et Santa S., *Nouvelle Flore de l'Algérie et des régions désertiques Méridionales*. Paris C.N.R.S., 2 volumes. P. 1170, (1962-1993).
- [61] Djedaia S., *Etude physico-chimique et caractérisation du fruit de la plante lentisque (pistacia lentiscus L)*, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2017).
- [62] Arab K., Bouchenak O., Yahiaoui K., *Phytochemical study and evaluation of the antimicrobial and antioxidant activity of essential oils and phenolic compounds of pistacia lentiscus L*. Journal of Fundam Appl. Sci. 6 (1), 77-9, (2014).
- [63] Nicolas F., *Conseils et utilisation des huiles essentielles les plus courantes en officine*, Thèse de Docteur en pharmacie, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2017).
- [64] Bensaci M., Hadj Mokhnache M., *Evaluation de l'activité antioxydante et antibactérienne de l'huile fixe de pistacia lentiscus*, Université des frères Mentouri, Constantine, (2015).
- [65] Benouali D., *Extraction et identification des huiles essentielles, cours de séparation et analyse des biomolécules*, Université de Mohamed Boudiaf, Oran, (2016).
- [66] Perillaud M., *Propriétés thérapeutiques des huiles essentielles de plantes aromatiques du maquis corse*, Thèse pour le diplôme d'état de docteur en pharmacie, Université de Lille, (2018).
- [67] Couic-marinier F., Lobstein A., *Composition chimique des huiles essentielles*. Actualités pharmaceutiques N° 525, pp. 22-25, (2013).
- [68] Vigan M., *Les huiles essentielles : leur retour et leur toxicité*, (2009).
- [69] Regnault-Roger C., *Moyens alternatifs et agriculture durable en Afrique de l'Ouest*. Phytoma. La défense des végétaux. N° 624-525 pp. 41-44, (2009).
- [70] Bruneton J., *Pharmacognosie Phytochimie : Plantes médicinales*. 3<sup>ème</sup> édition. Ed. Tec et Doc, Paris, 1120p, (1999).
- [71] Luicita. Iagunez Rivera., *Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermomagnétique directe*. Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse, France, (2006).

- [72] [https://www.memoireonline.com/01/14/8674/m\\_Etude-de-la-variation-du-rendement-et-de-la-composition-chimique-du-Curcuma-longa-et-Myristica-fragr8.html](https://www.memoireonline.com/01/14/8674/m_Etude-de-la-variation-du-rendement-et-de-la-composition-chimique-du-Curcuma-longa-et-Myristica-fragr8.html), 21/05/2021, 17:52.
- [73] Lucchesi M., *Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes Conception et Application à l'extraction des huiles essentielles*, Université de La Réunion, (2005).
- [74] Bousbia N., *Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires*, Thèse de Doctorat, Université D'Avignon et des payes de Vaucluse, (2011).
- [75] [https://www.researchgate.net/figure/montage-dhydrodistillation\\_fig2\\_325202773](https://www.researchgate.net/figure/montage-dhydrodistillation_fig2_325202773), 12/05/2021, 20:25.
- [76] Hameurlaine S., *Mise en évidence des huiles essentielles contenues dans les plantes Pituranthos scoparius et Rhantherium adpressum de la région de Ghardaïa*, Mémoire de Magister, Ouargla, (2009).
- [77] Leszczynska D., *Management de l'innovation dans l'industrie aromatique: Cas des PME de la région de Grasse*. Editions l'Harmattan, Paris, France, (2007).
- [78] Peterson A., Machmudah S., Roy B. C., Goto M., Sasaki M., & Hirose T., *Extraction of essential oil from geranium (Pelargonium graveolens) with supercritical carbon dioxide*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 81(2), 167-172, (2006).
- [79] Pereira, C. G., & Meireles, M. A. A. *Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: fundamentals, applications and economic perspectives*. Food and Bioprocess Technology, 3(3), 340-372, (2010).
- [80] [https://www.zayataroma.com/fr/methodes-dextraction?slug=fr/methodes\\_dextraction](https://www.zayataroma.com/fr/methodes-dextraction?slug=fr/methodes_dextraction), 24/04/2021, 00:45.
- [81] Mayer F., *Utilisations thérapeutiques des huiles essentielles, étude de cas en maison de retraite*, Thèse pour obtenir le diplôme d'état de docteur en pharmacie, Université de Lorraine, (2012).
- [82] Gueye M., *Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosilicés: cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)*, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, (2016).

- [83] Seridi L., *Cours de techniques d'analyse de 3<sup>ème</sup> année licence*, Université 8 mai 1945, Guelma, (sans année).
- [84] Sail L., Ghomari A., Khelidj A., Bezzar A., Benali O., *La perte de masse dans l'inhibition de la corrosion d'un acier*, Lebanese Science Journal. Vol. 14, (2013).
- [85] Landolt D., *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edition, Alden Press, Oxford, 489, (1993).
- [86] <https://sites.google.com/site/projetdestageakram/programme/etapes>, 12/05/2021, 19:15.
- [87] Emeline H., *Corrosion d'un type de minivis d'ancrage orthodontique en Ti6 Al 4*, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, (2014).
- [88] Landolt., *Chimie et Corrosion*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).
- [89] Chaouch N., *Etude des alcaloïdes dans le coloquinte Colocynthisvulgaris (L) Schrad (Cucurbitacées), Région de Oued N'sa (Wilaya de Ouargla)*, Mémoire de Magister. Université d'Ouargla, 44P, (2001).
- [90] Dohou N., Yamni K., Tahrouch S., *Screening phytochimique d'une endimique Ibéro Marocaine. Thymelaea lythroides*. Bullin de la société de pharmacie 142: 61-78, (2003).
- [91] Harbone J.B. *Comparative biochemistry of flavonoids*. New York: Academic Press, 1-130p, (1967).
- [92] Karumi Y., Onyeyili P.A., Ogugbuaja O. V., *Identification of active principals of M.balsamina (balsam Apple) leaf extract*. Journal of Medical Sciences 4(3): 179-182, (2004).
- [93] Benzahi K., *Contribution à l'étude des flavonoïdes dans la Plante cynodnDactylon-Lchindent*, Mémoires de Magister Université d'Ouargla,, P, 15-17, (2001).
- [94] Salhi A., Chetouani A., Bouyanzer A., Amhamdi H., *The inhibitive action of Pistacia Lentiscus as a potial green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium*, Moroccan Journal of Chemistry, 4 N°4 1037-1051, (2016).
- [95] Ladouani H., *Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène*, Thèse de Magister, Université Mentouri, Constantine, (2011).
- [96] <https://www.alloprof.qc.ca>, 02/05/2021, 16:50.

- [97] Hegazy M.A., Abdallah M., Alfakeer M., Ahmed H., *Corrosion Inhibition Performance of a Novel Cationic Surfactant for protection of Carbon Steel Pipeline in Acidic Media*, Int. J. Electrochem. Sci. 13, 6824-6842, (2018).
- [98] Benarioua M., *Etude de l’Inhibition de la corrosion d’un acier doux en milieu acide par l’emploi d’inhibiteurs à base de plantes*, Thèse de Doctorat, Université de Mostefa Ben Boulaïd, Batna, (2019).



## Résumé

Les caractéristiques du titane permettent son utilisation dans le milieu de l'eau de mer, pour les échangeurs des centrales nucléaires de bord de mer, les usines de dessalement d'eau de mer et plus généralement pour le matériel embarqué sur bateau et plate-forme off-shore. Par conséquent, les risques de corrosion apparaissent dans ces milieux.

Les produits naturels tels que les extraits et les huiles essentielles de plantes semblent être une alternative écologique idéale pour remplacer les traditionnels inhibiteurs de corrosion. Ces huiles et ces extraits de plantes sont devenus une source d'inhibiteurs, écologiques qui garantissent une efficacité élevée à un prix moins cher. Ces types d'inhibiteurs ne contiennent ni des métaux lourds, ni des composés toxiques et ils sont biodégradables.

Le premier objectif de ce travail a consisté à obtenir l'huile essentielle de la plante lentisque pistachier.

Le deuxième objectif était d'étudier les propriétés inhibitrices d'huile essentielle obtenue sur le titane dans une solution saline (NaCl 3%) aérée.

L'inhibition de la corrosion a été étudiée à l'aide de la perte de masse, et les techniques de polarisation potentiodynamique.

Les constatations préliminaires du criblage phytochimique d'huile essentielle sont prometteuses du fait que l'huile essentielle étudiée contient des alcaloïdes, des flavonoïdes, des tanins, des anthocyanes et des saponosides. Cette composition chimique apparaît souvent dans des inhibiteurs de corrosion organiques. Ces résultats sont confirmés par l'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) et l'analyse par UV-visible.

L'adsorption de l'inhibiteur était compatible avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche sur la surface du métal.

L'ajout d'huile essentielle à la solution de NaCl 3% induit la diminution du courant correspondant à la dissolution du métal.

**Mots clés:** Titane, huile essentielle, solution saline, corrosion.

## **Abstract**

The characteristics of titanium allow its use in the seawater environment, for seaside nuclear power plant exchangers, seawater desalination plants and more generally for equipment on board ships and platforms. off-shore. Consequently, the risks of corrosion appear in these environments.

Natural products such as plant extracts and essential oils seem to be an ideal ecological alternative to replace traditional corrosion inhibitors. These oils and plant extracts have become a source of ecological inhibitors that guarantee high efficiency at a cheaper price. These types of inhibitors do not contain heavy metals or toxic compounds and are biodegradable.

The first objective of this work was to obtain the essential oil from the lentistic pestachia plant.

The second objective was to study the inhibitory properties of essential oil obtained on titanium in saline solution (3% NaCl).

The inhibitor has been tested by mass loss techniques and potentiodynamic polarization techniques.

The preliminary findings from the phytochemical screening of essential oil are promising because the essential oil studied contains alkaloids, flavonoids, tannins, anthocyanins and saponosides. This chemical composition often appears in organic corrosion inhibitors. These results are confirmed by Fourier Transform Infrared (IR-TF) analysis and UV-visible analysis.

The adsorption of the inhibitor was consistent with the Langmuir adsorption isotherm.

Adding essential oil to the 3% NaCl solution induces a decrease in the current corresponding to the dissolution of the metal.

**Key words:** Titanium, essential oil, saline solution, corrosion.

## ملخص

تسمح خصائص التيتانيوم باستخدامه في بيئة مياه البحر ، ومبادلات محطات الطاقة النووية الساحلية ، ومحطات تحلية مياه البحر ، وبشكل عام للمعدات على متن السفن والمنصات. وبالتالي تظهر مخاطر التآكل في هذه البيئات.

يبدو أن المنتجات الطبيعية مثل المستخلصات النباتية والزيوت الأساسية هي بديل بيئي مثالي لتحل محل مثبطات التآكل التقليدية. أصبحت هذه الزيوت والمستخلصات النباتية مصدرًا للمثبطات البيئية التي تضمن كفاءة عالية بسعر أرخص. لا تحتوي هذه الأنواع من المثبطات على معادن ثقيلة أو مركبات سامة وهي قابلة للتحلل.

كان الهدف الأول من هذا العمل هو الحصول على الزيت العطري من نبات الفستق العدسي.

الهدف الثاني هو دراسة الخصائص المثبطة للزيت العطري المتحصل عليه على التيتانيوم في محلول ملحي (3% كلوريد الصوديوم).

تم اختبار المانع بواسطة تقنيات فقدان الكتلة وتقنيات الاستقطاب الديناميكي الفعال.

النتائج الأولية من الفحص الكيميائي النباتي للزيوت العطرية واعدة لأن الزيت العطري الذي تمت دراسته يحتوي على قلويدات وفلافونويد وعفص وأنثوسيانين وصابونوزيدات. غالبًا ما يظهر هذا التركيب الكيميائي في مثبطات التآكل العضوية. تم تأكيد هذه النتائج من خلال تحليل فورييه للأشعة تحت الحمراء (IR-TF) وتحليل الأشعة فوق البنفسجية المرئية.

كان امتزاز المثبط متنسقًا مع متساوي الحرارة لانجموير الامتزاز. يفترض هذا النموذج أن منع التآكل ناتج عن تكوين طبقة واحدة على سطح المعدن.

تؤدي إضافة الزيت العطري إلى محلول كلوريد الصوديوم بنسبة 3% إلى حدوث انخفاض في التيار المقابل لتفكك المعدن.

**الكلمات المفتاحية:** تيتانيوم ، زيت أساسي ، محلول ملحي ، تآكل.

