

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR-



Faculté des Sciences

Département de Chimie

## MEMOIRE

Présenté par :

*Benaoumeur Messaoud  
Zaoui Abdelkrim*

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de Master en Chimie**

Spécialité : Chimie organique

### Thème

**Valorisation de l'huile végétale de fruits de Pistacia comme un inhibiteur de corrosion d'un acier dans HCl 1M**

Soutenu le 25/06/2018 devant le jury composé de :

Président	ouici Houari boumediene	Maitre de conférence A	Université de Saïda
Encadreur	Ghali Noureddine	Maitre de conférence A	Université de Saïda
Examineur	Ayat Moulkhir	Maitre de conférence B	Université de Saïda
Examineur	benhelima abdelkader	Maitre de conférence B	Université de Saïda

Année universitaire 2017/2018

## الملخص

العمل الحالي هو جزء من الابحاث التي أجريت بالفعل في مجال التآكل عن طريق تثبيط المركبات العضوية وخاصة المركبات الحلقية غير المتجانسة المحتوية على النيتروجين و الكبريت و الاكسجين. ويركز هذا العمل على تركيب ووصف جزيئات عضوية لاستخدامها كعامل مثبط لتآكل الفولاذ س38 في الوسط الحامضي. وقد تم اختبار زيت فاكهة نبات الضرو لاستعمال خاصية تثبيط تآكل الصلب في حمض الهيدروكلوريك. وذلك باستخدام طريقة فقدان الوزن. وتكشف هذه القياسات أن كفاءة التثبيط التي حصل عليها هذا المركب تزيد بزيادة التركيز. في حين تنخفض هذه الاخيرة مع زيادة درجة الحرارة. هذا المانع يعمل من خلال إمتصاص انجيمور الايسوترم

**الكلمات المفتاحية:** زيت فاكهة الضرو، مثبط، تآكل، فولاذ س38

## Résumé

Le présent travail est porté sur la valorisation d'une huile végétale de fruits de *Pistascia lentiscus* peut être employé comme inhibiteur de la corrosion de l'acier C38. Cette huile a été testée pour exploiter leur propriété inhibitrice de la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique 1M, en utilisant la méthode de perte de poids. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité d'inhibition de l'acier augmente avec la concentration de l'huile. Une efficacité maximale est obtenue de l'ordre de 88,98 % pour une concentration de 1,5 g/l pour 1h et 99% pour 24h d'immersion. L'adsorption de l'huile sur la surface de l'acier en milieu acide chlorhydrique suit l'isotherme de Langmuir. L'augmentation de la température révèle la disparition partielle de la couche formée conduisant l'infiltration de l'électrolyte vers le substrat. Les paramètres thermodynamiques montrent que l'adsorption physique est plus dominante que la chimisorption et que le processus d'adsorption est spontané, endothermique entre les molécules de l'huile et que la fixation de ces molécules est ordonnée.

**Mots clés :** huile végétale de fruit de pistacia, inhibiteur, corrosion, acier C38.

## Abstract

The present work focuses on the valorisation of a fruit vegetable oil of *Pistascia lentiscus* can be used as a corrosion inhibitor of C38 steel. This oil has been tested to exploit their property inhibiting the corrosion of steel in 1M hydrochloric acid, using the weight loss method. The results obtained show that the inhibition efficiency of the steel increases with the concentration of the oil. Maximum efficiency is obtained of the order of 88.98% for a concentration of 1.5 g / l for 1h and 99% for 24h of immersion. The adsorption of the oil on the surface of the steel in hydrochloric acid medium follows the Langmuir isotherm. The increase in temperature reveals the partial disappearance of the layer formed leading the infiltration of the electrolyte to the substrate. The thermodynamic parameters show that the physical adsorption is more dominant than the chemisorption and that the adsorption process is spontaneous, endothermic between the molecules of the oil and that the fixing of these molecules is ordered.

**Key words:** pistacia fruit vegetable oil, inhibitor, corrosion, C38 steel.

## ***Remerciements***

*Nous tiens tout d'abord à remercions Dieu, le tout-puissant de nous avoir donnée la volonté pour réaliser ce travail. Ensuite nous remercions chaleureusement nos très chers parents qui nous ont tout donné pour qu'on puisse arriver à ce niveau. Nous tenons également à remercier plus particulièrement : Notre encadreur Mr N.GHALI. Tous les professeurs du département de CHIMIE, à qui l'on doit Tout le respect. Tous les membres du jury, d'avoir accepté de porter un jugement sur ce travail. Nos remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou loin A l'élaboration de ce mémoire.*

## ***Dédicace***

*Nous dédions ce modeste travail à : Nos parents en témoignage de tout notre amour, tous les membres de nos familles, Nos collègues et amis, et à tous qui croient à la beauté de leurs rêves.*

# Sommaire

<b>Introduction Générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **CHAPITRE I : Corrosion et Méthodes de protection**

I. 1. La corrosion .....	3
<b>I. 2. Facteurs de corrosion</b> .....	4
I. 2. 1. Facteurs du milieu corrosif .....	4
I. 2. 2. Facteurs métallurgiques .....	4
I. 2. 3. Facteurs les conditions d'emploi .....	4
I. 2. 4. Facteurs dépendant du temps .....	4
I. 2. 5. Effet de la température .....	4
I. 2. 6. Effet de l'acidité.....	4
I. 2. 7. Régime hydrodynamique .....	4
I. 2. 8. La salinité.....	5
<b>I. 3. Formes de corrosion</b> .....	5
I. 3. 1. Corrosion généralisée ou uniforme .....	5
I. 3. 2. Corrosion localisée.....	5
I. 3. 3. Corrosion par piqure .....	5
I. 3. 4. Corrosion galvanique (bimétallique) .....	6
I. 3. 5. Corrosion sous contrainte .....	6
I. 3. 6. Corrosion intergranulaire .....	7
<b>I. 4 . Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion</b> .....	8
I. 4 . 1. Historique.....	8
I. 4. 2. Définition .....	8
I. 4.3. Conditions d'utilisation.....	9
I. 4. 3. 1. Fonctions essentielles .....	9
I. 4. 3. 2. Utilisations industrielles courantes .....	10
I. 4. 4. Les classes d'inhibiteurs .....	10
I. 4. 4. 1. Classement selon la nature de l'inhibiteur .....	11

I. 4. 4. 1. 1. Les inhibiteurs organiques .....	11
I. 4. 4. 1. 2. Les inhibiteurs minéraux.....	11
I. 4. 4. 2. Classement selon le mécanisme d'action.....	12
I. 4. 4. 2. 1. Mécanisme d'action électrochimique .....	13
I. 4. 4. 2. 2. Mécanismes d'action interfaciale.....	15
I. 4. 4. 2. 3. Adsorption physique .....	16
I. 4. 4. 2. 4. Chimisorption .....	17
I. 4. 4. 3. Classement selon le domaine d'application.....	19
I. 4. 5. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur.....	19
I. 4. 5. 1. Langmuir.....	19
I. 4. 5. 2. Temkin .....	20
I. 4. 6. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide .....	21
I. 4. 6. 1. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide .....	21
I. 4. 6. 1. 1. Composés organiques azotés .....	21
I. 4. 6. 1. 2. Composés organiques soufrés.....	22
I. 4. 6. 1. 3. Composés organiques oxygénés .....	23
I. 4. 6. 2. Mécanismes d'action.....	23
I. 4. 7. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux.....	24
<b>I. 5. L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles .....</b>	<b>26</b>
I. 5. 1. Les inhibiteurs naturels de corrosion à travers l'histoire contemporaine.....	26
<b>I. 6. Les méthodes d'évaluations de la corrosion .....</b>	<b>27</b>
I. 6. 1. La gravimétrie.....	28
I. 6. 2. Méthodes électrochimiques .....	28
I. 6. 3. Techniques d'analyses de surface.....	28
I. 6. 3. 1 La spectroscopie des photo-électrons (XPS) .....	28
I. 6. 3. 2. La microscopie électronique à balayage .....	29
<b>I. 7. CONCLUSION .....</b>	<b>29</b>
Références bibliographiques .....	30

## Chapitre II : Etude bibliographique de la plante

<b>II. 1 Introduction</b>	34
<b>II. 2. Étude botanique de Pistacia lentiscus L</b>	34
II. 2. 1. Taxonomie de Pistacia lentiscus	34
II. 2. 2 Répartition géographique de Pistacia lentiscus	35
II. 2. 3 Description botanique de Pistacia lentiscus	36
<b>II. 3. Etude phytochimique des différents produits de Pistacia lentiscus</b>	39
II. 3. 1. Fruits	39
II. 3. 2. Feuilles	40
II. 3. 3. Résine	40
<b>II. 4. Les huiles végétales</b>	41
<b>II. 5. Les Huile essentielle</b>	41
II. 5. 1. Définition	42
II.5.2. Composition chimique des huiles essentielles	43
II.5.3. Le mode d'extraction	43
II.5.4. Hydrodistillation [36]	43
II. 5. 5. Extracteur de soxhlet	44
<b>II. 6. Propriétés physico-chimiques d'huile de fruits</b>	44
<b>II. 7. Composition chimique de l'huile de fruits de Pistacia lentiscus L</b>	46
<b>II. 8. Conservation d'huile de pistacia lentiscus L</b>	47
<b>Références bibliographiques</b>	48

## Chapitre III : Matériaux, techniques et résultats expérimentaux

<b>III. 1. Matériel et méthodes</b>	52
III. 1. 1. Matériel végétale	52
III. 1. 2. Extraction des huiles essentielles	52
III. 1. 2. 1. Extraction par Soxhlet	52

<b>III. 2. Identification chimique des extraits par la méthode phytochimique</b>	54
III. 2. 1. Criblage phytochimique	54
III. 2. 2. Mode de préparation des extraits	55
III. 2. 2. 1 Infusion	55
III. 2. 3. Synthèses de la phytochimie qualitative	55
III. 2. 3. 1. Tanins	56
III. 2. 3. 2. Saponosides [6]	56
III. 2. 3. 3. Alcaloïdes	57
III. 2. 3. 4. Flavonoïdes	59
III. 2. 3. 5. Tannins galliques et catéchiques	59
<b>III. 3. Utilisation de l'huile Végétale (HV) pour améliorer les propriétés anticorrosives de l'acier</b>	61
III. 3. 1. Acier utilisé	61
III. 3. 2. Préparation des plaques	62
III. 3. 3. Préparation de la solution corrosive	62
<b>III. 4. Résultat et discussions</b>	62
III. 4. 1. Etude gravimétrique	62
III. 4. 2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier	63
III. 4. 3. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier	64
III. 4. 4. Isotherme d'adsorption de Langmuir	66
III. 4. 5. Effet de la température du milieu	68
III. 4. 6. Loi d'Arrhenius	70
III. 4. 7. L'enthalpie et l'entropie d'adsorption	73
<b>III. 5. Conclusion</b>	76
<b>Références bibliographiques</b>	77
<b>Conclusion Générale</b>	79



# Liste des figures

## CHAPITRE I

Figure. I. 1 : Corrosion Généralisée .....	5
Figure. I. 2 : Corrosion par pique.....	6
Figure. I. 3 : Corrosion Galvanisée .....	6
Figure. I. 4 : Corrosion sous contrainte.....	7
Figure. I. 5 : Corrosion Inter granulaire .....	7
Figure 1.6 : Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.....	13
Figure 1.7 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide .....	15
Figure 1.8 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	16
Figure I.9 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.....	24

## Chapitre II

Figure II. 1 : Aire de répartition de Pistacia lentiscus en Méditerranée [7] .....	36
Figure II. 2 : Arbuste de Pistacia lentiscus L. ....	37
Figure II. 3 : Feuilles de pistachier lentisque .....	37
Figure II.4 : Fleurs femelle à gauche et fleur mâle à droite de pistachier lentisque .....	38
Figure II. 5 : Fruits de pistachier lentisque.....	38
Figure II. 6 : « Larmes » de résine qui s'écoulent du tronc de Pistacia lentiscus .....	39
Figure II. 7: Structures chimiques des anthocyanes de fruits de Pistacia lentiscus .....	40
Figure II. 8: Structures chimiques les polyphénols de fruits de Pistacia lentiscus.....	40
Figure II. 9 : Montage d' hydro-distillation .....	44
Figure II. 10: Montage de Soxhlet .....	44

### Chapitre III

Figure III. 1 : Fruits de Pistachier lentiscus L .....	52
Figure III. 2 : Extraction d'huile Végétale de fruits de Pistacia lentiscus L par Soxhlet .....	53
Figure III. 3 : Huile végétale de fruit de Pistacia lentiscus L .....	53
Figure III. 4 : Fruits de Pistacia lentiscus L broyée et séchée .....	55
Figure III. 4: Mise en évidence des tannins .....	56
Figure III. 5: Mise en évidence des saponosides .....	57
Figure III. 6: Mise en évidence des alcaloïdes .....	58
Figure III. 7: Mise en évidence des alcaloïdes .....	58
Figure III. 8: Mise en évidence des flavonoïdes .....	59
Figure III. 9: Mise en évidence des tannins galliques .....	60
Figure III.10 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile végétale de fruit de Pistacia lentiscus. Temps d'immersion : 1h et 14h dans Solution HCl 1M. T = 25 °C.....	64
Figure III. 11 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de l'huile végétale. Temps d'immersion dans HCl 1M : 24 h. T = 25 °C.....	65
Figure III.12 : isotherme d'adsorption de Langmuir( $C_{inh}$ en fonction $C_{inh}$ ) de l'huile végétale de fruit de pistacia. Temps d'immersion : 1h et 24h à T = 25°C.....	67
Figure III. 13. a : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu HCl 1M. Sans et avec inhibiteur. Concentration de l'huile végétale = 1,5g/l pour $t_{im} = 1h$ .....	69
Figure III. 13. b : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu HCl 1M. Sans et avec inhibiteur. Concentration de l'huile végétale = 1,5g/l pour $t_{im} = 24h$ .....	69
Figure III.14.a : Courbe d'Arrhenius de log (Vcor) en fonction de la température du milieu sans huile végétale. À 1h.....	70
Figure III.14.b : Courbe d'Arrhenius de log (Vcor) en fonction de la température du milieu avec l'huile végétale. à 1h .....	71
Figure III.14.c : Courbe d'Arrhenius de log (V) en fonction de la température du milieu sans huile végétale. À 24h.....	71

Figure III.14.d: Courbe d'Arrhenius de $\log(V)$ en fonction de la température du milieu avec l'huile végétale. À 24h .....	72
Figure III.15.a : Courbe de $\ln(V_{cor}/T)$ en fonction $(1/T)$ de l'acier immergé dans la solution HCl 1M pendant 1h, (a) : sans inhibiteur .....	73
Figure III.15.b : Courbe de $\ln(V_{cor}/T)$ en fonction $(1/T)$ de l'acier immergé dans la solution HCl 1M pendant 1h, avec l'inhibiteur.....	74
Figure III.15.c: Courbe de $\ln(V_{cor}/T)$ en fonction $(1/T)$ de l'acier immergé dans la solution HCl 1M pendant 24h: sans inhibiteur. ....	74
Figure III.15.d : Courbe de $\ln(V_{cor}/T)$ en fonction $(1/T)$ de l'acier immergé dans la solution HCl 1M pendant 24h, avec l'inhibiteur.....	75

# Liste des tableaux

## Chapitre I

Tableau I.1 : Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl .....	25
---	----

## Chapitre II

Tableau II.1 : Taxonomie de <i>Pistacia lentiscus</i> .....	35
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de l'huile de pistachier lentisque .....	45
Tableau II.3 : Propriétés chimiques de l'huile de pistachier lentisque .....	46
Tableau II.4 : Temps de rétention et composition chimique d'huile de <i>Pistacia lentiscus</i> L ...	47

## Chapitre III

Tableau III. 1 : Résultats des tests phytochimiques. ....	60
Tableau III. 2: Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique).....	61
Tableau III. 3: Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'huile végétale de fruit à .....	63
différentes concentrations. Temps d'immersion dans la solution de HCl 1M est de 1h et 24h à T = 25°C.....	63
Tableau III. 4 : Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier a différentes concentration de l'huile végétale de fruit de pistacia. Temps d'immersion dans HCl 1M est fixé à 1h et à 24h à T= 25 °C.....	65
Tableau III.5 : Valeurs de $\Delta G^0_{ads}$ de l'adsorption de l'huile végétale de fruit de <i>Pistacia lentiscus</i> sur la surface de l'acier a différentes concentrations. Temps d'immersion 1h et 24h dans HCl 1M à 25 °C. ....	67
Tableau III. 6 : Variation de l'énergie d'activation de l'huile végétale (Ea) de fruit de pistacia sur la surface de l'acier à différentes températures pour 1h et 24h. ....	72
Tableau III.7 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'huile essentielle de fruit de <i>Pistacia</i> sur la surface de l'acier a différentes températures pour <i>tim</i> = 1h et 24h. ....	75

## Listes d'abréviation

Abréviation	Signification
MEB	La microscopie électronique à balayage
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
HpLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
$H_2O$	eau distillée
$I_2$	Iode
KI	iode de potassium
HCl	Acide chlorhydrique
RMN	La résonance magnétique nucléaire
CPG-SM	Chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse

# ***INTRODUCTION GENERALE***

---

## INTRODUCTION GENERALE

La majorité des métaux et des alliages placés dans des environnements variés sont affectés par différentes formes de corrosion, à savoir la corrosion uniforme ou localisée. Ces attaques sont particulièrement dangereuses lorsqu'elles sont localisées. L'adoption de mesures préventives contre la corrosion est donc nécessaire et l'utilisation des inhibiteurs est une méthode adaptée et pratique pour protéger les métaux. Elle consiste à utiliser des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées en faibles concentrations, en présence d'un milieu agressif, peuvent réduire ou stopper la corrosion du métal au contact.

D'autres parts, les acides sont largement utilisés dans de nombreux procédés de synthèse industrielle. Du fait de l'agressivité de ces solutions acides, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est devenue indispensable pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Cependant, les méthodes utilisées pour inhiber la corrosion doivent être évaluées en fonction des paramètres particuliers du système, car les mesures préventives, utilisées avec succès dans un environnement donné, peuvent être néfastes dans d'autres conditions. Le choix d'un inhibiteur approprié dépend du type de l'acide, de sa concentration, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes et surtout du type de matériaux métalliques exposés à l'action de la solution acide.

Les métaux sujets à des traitements ultérieurs tels que le laminage à froid, la galvanisation, l'électrodéposition, la phosphatation, l'émaillage ou simplement la peinture, doivent présenter une surface propre, lisse et exempte de trace de sels ou d'oxydes. Pour enlever ces dépôts indésirable (rouille, résidu de laminoir), les pièces métalliques sont immergées dans des bains acides dans lesquels l'attaque acide entraîne la dissolution des dépôts mais aussi partiellement celle de la surface métallique. Dans le but de réduire la dissolution du métal et la consommation de l'acide, des inhibiteurs de corrosion doivent être ajoutés au bain de traitement.

Parmi les acides disponibles commercialement, l'acide chlorhydrique est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique. D'autres acides tels que l'acide nitrique, perchlorique, citrique, acétique et formique sont utilisés seulement pour des applications spécifiques. Dans l'étude qui va suivre nous envisagerons uniquement l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acier sans et avec ajout d'inhibiteur de corrosion. Ces substances

doivent répondre à un certain nombre d'exigences : ils doivent limiter la dissolution du métal, l'attaque acide en présence de sel métallique, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faibles concentrations et également à haute température, être thermiquement et chimiquement stables et être le moins toxique possible. La structure moléculaire de ces inhibiteurs joue un rôle très important dans le processus de l'inhibition. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'utilisation d'inhibiteurs dits inhibiteurs verts. La nature non-toxique et biodégradable des produits naturels a conduit à leur utilisation en tant qu'inhibiteurs écologiques.

Des extraits de plantes obtenus par des procédures simples et à faible coût sont considérés comme une source incroyablement riche de composés chimiques naturellement synthétisés et qui sont biodégradables dans la nature.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction et l'étude de l'effet inhibiteur de l'huile de fruits de *Pistacia lentiscus* vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1 M.

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale sur la corrosion et plus particulièrement à une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, ainsi que les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.

Nous présentons dans le second chapitre étude bibliographique sur la plante (*Pistacia lentiscus*) et généralité sur les huiles essentielles et les modes d'extractions de l'extrait qui nous étudie et leurs compositions chimiques.

Le troisième chapitre comporte deux parties essentielles. La première partie est l'extraction de l'huile essentielle de fruit de *Pistacia Lentiscus* et une étude phytochimique des extraits de fruit de *Pistacia lentiscus*. La deuxième partie est consacrée à l'optimisation de la concentration ajout de l'huile essentielle de fruit de *Pistacia lentiscus* dans la solution de HCl 1M pour deux temps d'immersion différents (1h et 24h) et l'effet de la température du milieu (25 ; 30, 40 et 50 °C) pour une concentration optimale de huile de fruit de *Pistacia lentiscus*.



# ***PREMIER CHAPITRE***

---

## ***Corrosion et Méthodes de protection***

## **I. 1. La corrosion**

La corrosion peut être simplement définie comme une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physique (notamment mécanique) sous l'influence de son milieu environnant. L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer ; elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteur (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ces caractéristiques chimiques, sa température, etc.....) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques.

C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leurs état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant [1].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, les puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

## **I. 2. Facteurs de corrosion**

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux.

### **I. 2. 1. Facteurs du milieu corrosif**

Concentration du réactif, teneur en oxygène, pH du milieu, température et pression.

### **I. 2. 2. Facteurs métallurgiques**

Composition de l'alliage, traitement thermique et mécanique et procédés d'élaboration.

### **I. 2. 3. Facteurs les conditions d'emploi**

L'état de surface, forme de pièces et type d'inhibiteur.

### **I. 2. 4. Facteurs dépendant du temps**

Vieillessement, mécaniques et modification des revêtements protecteurs.

### **I. 2. 5. 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 la cinétique de réaction et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [2].

### **I. 2. 6. 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 à la fois les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La vitesse de corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu corrosive [3].

### **I. 2. 7. Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte susceptible à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre à l'interface métal/solution. 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 au laboratoire [4].

### **I. 2. 8. La salinité**

Les chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisés, 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 [5].

### **I. 3. Formes de corrosion**

Il existe plusieurs formes de la corrosion, les plus importantes sont les suivantes :

#### **I. 3. 1. Corrosion généralisée ou uniforme**

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement).



*Figure. I. 1 : Corrosion Généralisée*

#### **I. 3. 2. Corrosion localisée**

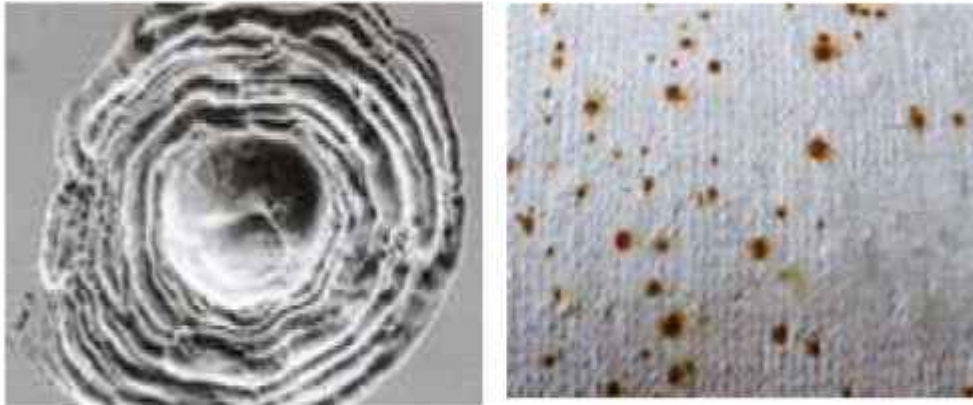
Cette forme de corrosion représente un phénomène particulièrement dangereux puisque les produits de la corrosion ne sont pas nécessairement visibles et de plus, la perte de poids n'est pas toujours appréciable.

#### **I. 3. 3. Corrosion par pique**

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par pique, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piques se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto propagent au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions



métalliques dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion.



*Figure. I. 2 : Corrosion par pique*

#### **I. 3. 4. Corrosion galvanique (bimétallique)**

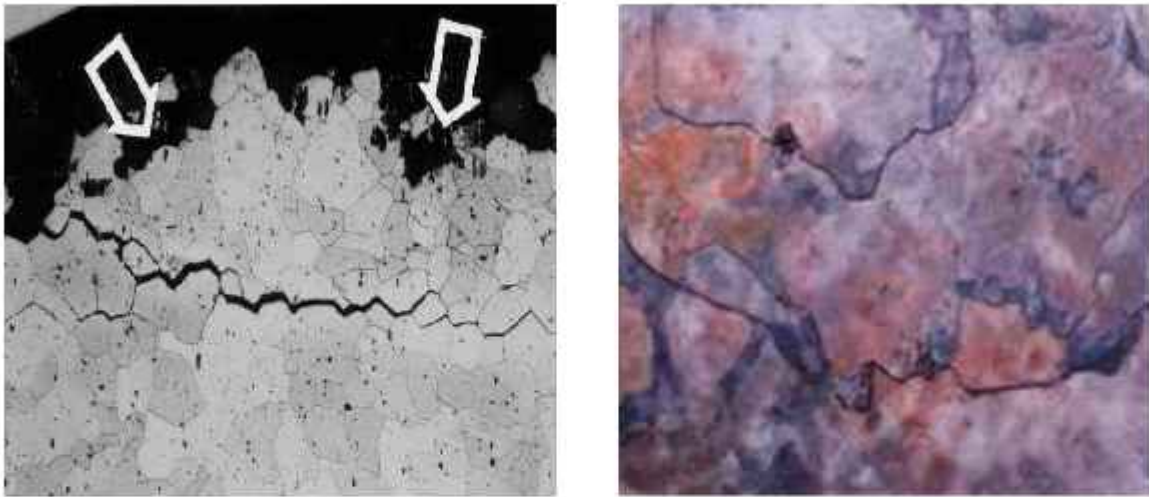
Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents et immergés dans la même solution. Le moins noble (l'anode) se corrode et le plus noble (la cathode) est protégé. Elle résulte de la formation d'une pile électrochimique.



*Figure. I. 3 : Corrosion Galvanisée*

#### **I. 3. 5. Corrosion sous contrainte**

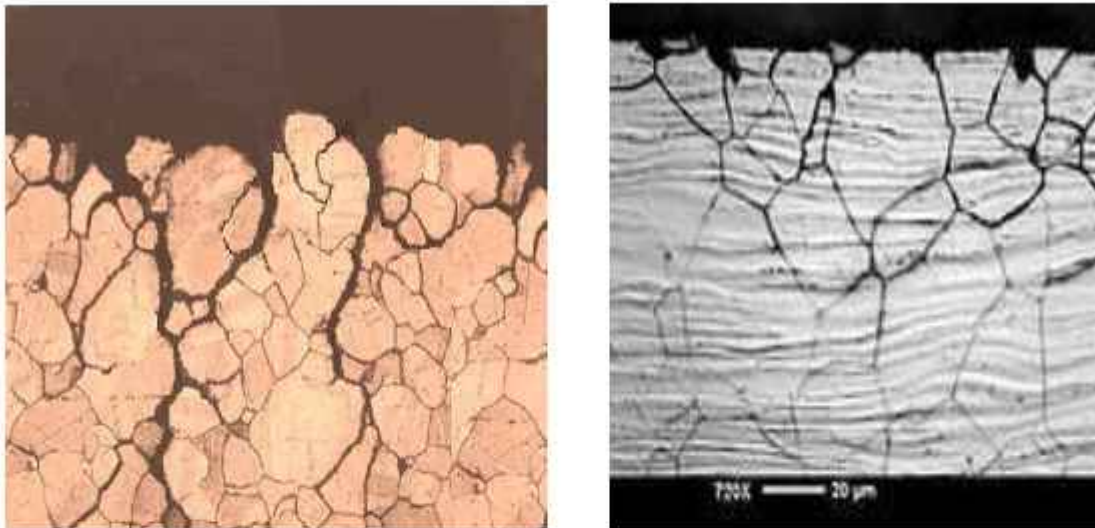
La corrosion sous contrainte résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure.



*Figure. I. 4 : Corrosion sous contrainte*

### **I. 3. 6. Corrosion intergranulaire**

Dans certaines conditions, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Ce type de corrosion peut être dû soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants.



*Figure. I. 5 : Corrosion Inter granulaire*

Le cout occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes, non pollution notamment. Toute solution efficace et durable ne peut être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et scientifiques.

## **I. 4. Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion**

### **I. 4. 1. Historique**

Comme pour bien d'autre domaines, il est difficile de déterminer l'origine temporelle exacte de l'inhibition de la corrosion considérée par ailleurs, comme une technologie à part. Les Romains avaient déjà connaissance du phénomène de corrosion. Au premier siècle après Jésus-Christ, le grand naturaliste et historien romain, Pline l'Ancien (23-79 après J.C.), mentionne des méthodes de protection pour éviter la corrosion du fer et du bronze : de l'huile ou du bitume pour le bronze, de la poix, du gypse ou de la céruse pour le fer. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17<sup>ème</sup> siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19<sup>ème</sup> siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre cette corrosion. A contrario, il y a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite. Plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avérait alors plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 références traitant des inhibiteurs de corrosion. Dans un article de 1948 [6], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943, portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole.

De nombreux articles concernant l'inhibiteur ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954 : ceux-ci traitaient, entre autre, de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole et des pétroliers. Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition.

Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [7]. En 2012, près de 17000 articles traitant de l'inhibition de la corrosion.

### **I. 4. 2. Définition**

La définition d'un inhibiteur de corrosion par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : «An inhibitor is a chemical substance which, when added in small concentrations to an environment, effectively checks, decreases, or prevents the reaction of the metal with the environment » (un inhibiteur de corrosion est « une substance



chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » [8].

Cette définition évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). À l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène : scavengers) [9]. Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).

#### **I. 4.3. Conditions d'utilisation**

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [10] ;

- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

##### **1. 4. 3. 1. Fonctions essentielles**

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :



-Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;

-Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;

-Être stable aux températures d'utilisation ;

-Être efficace à faible concentration ;

-Être compatible avec les normes de non-toxicité ;

-Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles.

#### **I. 4. 3. 2. Utilisations industrielles courantes**

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

-Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;

-L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;

-La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;

-L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

#### **I. 4. 4. Les classes d'inhibiteurs**

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [11] :

-Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;

-Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;

-Soit à partir du domaine d'application.

#### **I. 4. 4. 1. Classement selon la nature de l'inhibiteur**

##### **I. 4. 4. 1. 1. Les inhibiteurs organiques**

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

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

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition,...). Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est souvent donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière [12]. Ils possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazoles, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

##### **I. 4. 4. 1. 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 cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $\text{XO}_4^{n-}$  tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, .... [13,14].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de

nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations ( $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Al^{2+}$ ,  $Zr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [15].

#### **I. 4. 4. 2. Classement selon le mécanisme d'action**

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal/solution) en présence duquel il se trouvera. Toutefois, et quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs. 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, transfert de charges électroniques) données dans la (figure I.6). L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (dioxygène, proton, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est donc le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface métallique. Toutefois, en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Ils jouent le rôle d'agent chélatant (formation de pseudo-complexes avec les ions ferreux de la couche d'oxyde) formant une couche épaisse à la surface du matériau, capable de bloquer le processus de réduction de l'oxygène dissous.

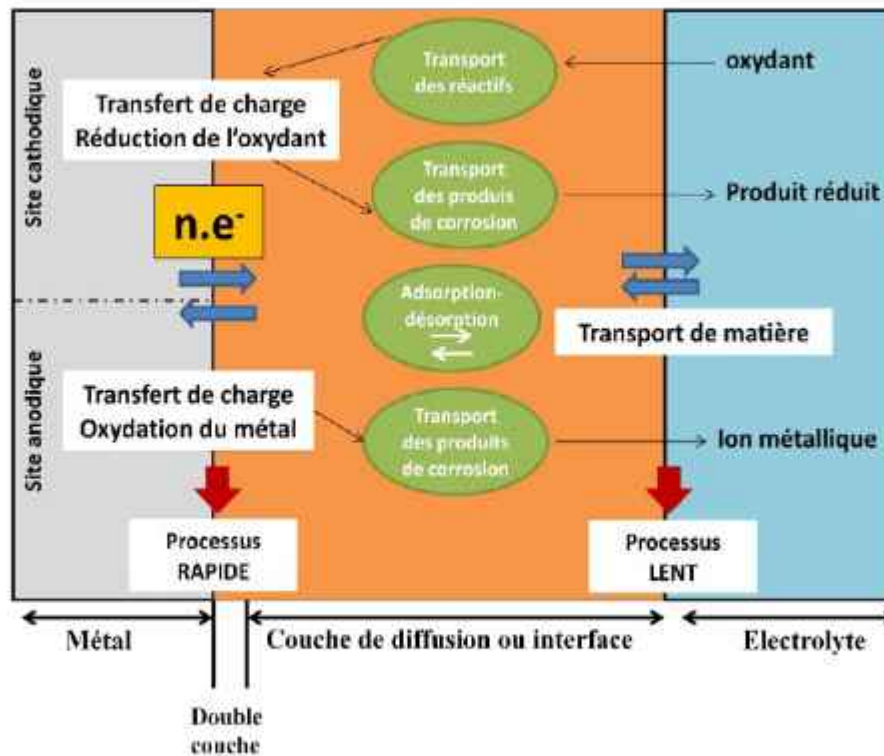
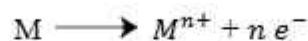


Figure 1.6 : Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

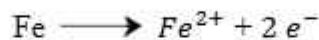
#### I. 4. 4. 2. 1. Mécanisme d'action électrochimique

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

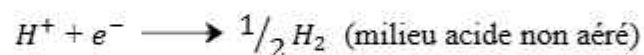
-Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



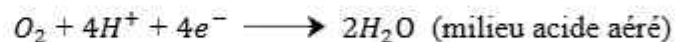
Exemple :



-Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



Ou :



Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé *inhibiteur anodique*. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les

sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide), il est appelé *inhibiteur cathodique*. En effet, dans la pratique, la réduction du dioxygène dissous existe en milieu aéré quel que soit le pH. Mais, en milieu acide, la réduction du proton est prépondérante et on néglige souvent la réaction du dioxygène dissous. Les *inhibiteurs mixtes* agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (figure 1.7).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, le rapport des surfaces (anodiques et cathodiques) est important dans ce cas là. L'anode se corrode d'autant plus rapidement que la surface anodique est petite par rapport à la surface cathodique. Autrement dit, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, et si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqure profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqure est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne. L'action des inhibiteurs cathodiques se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Ces inhibiteurs sont plus « sûrs » que les inhibiteurs anodiques, en effet, ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée, même en cas de sous-dosage.

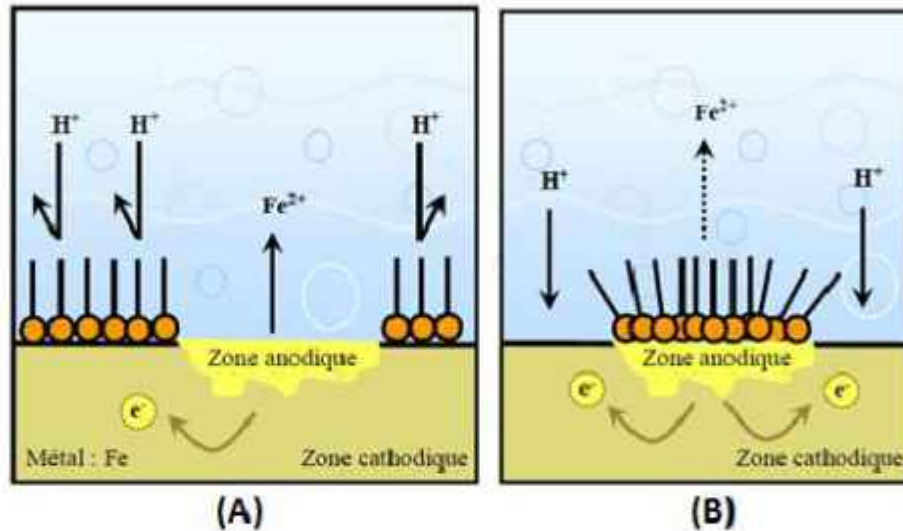
On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas, des milieux acides le rôle de l'adsorption du composé sur la surface sera primordial ;

- Le renforcement d'une barrière préexistante : en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde : ces sels étant des produits de corrosion (réactions avec les cations métalliques) ;

- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.



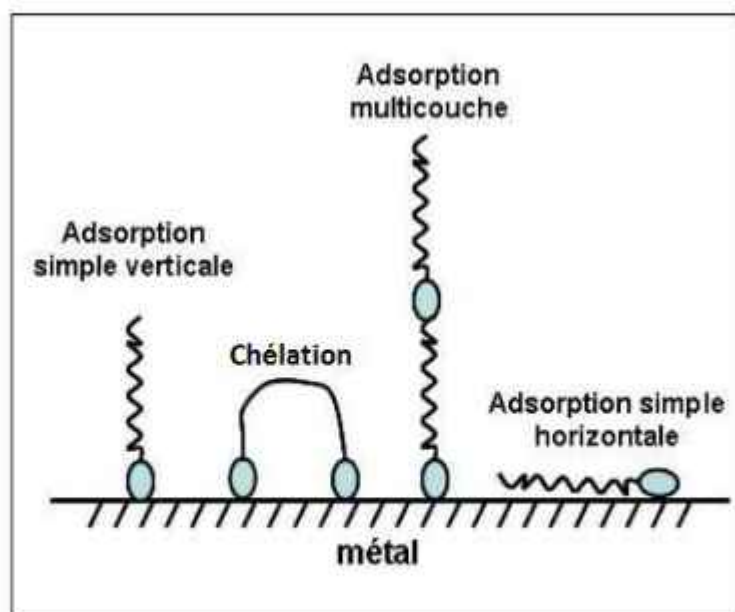


**Figure 1.7 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [16].**

Il apparaît clairement, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect « mécanisme » (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect « morphologie » (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale).

#### **I. 4. 4. 2. 2. Mécanismes d'action interfaciale**

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.



*Figure 1.8 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.*

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [17]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la( figure 1.8).

#### **I. 4. 4. 2. 3. Adsorption physique**

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle ( $E_0$ ) [18]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à  $E_0$ , l'adsorption des cations est favorisée ; à contrario les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à  $E_0$ .

Dans certains cas, la charge de la surface peut être modifiée par l'adsorption d'une couche d'ions intermédiaire. C'est ainsi que l'on explique l'effet bénéfique des ions  $Cl^-$  dans le cas de l'inhibition de la corrosion par des dérivés d'ammoniums quaternaires  $(RNH_4)^+$  en milieu acide. Si la charge intrinsèque du métal dans ces conditions est positive, les ions  $(RNH_4)^+$  ne pourront pas s'adsorber électrostatiquement et n'auront pas d'effet inhibiteur. L'addition d'ions  $Cl^-$  qui viendront eux-mêmes former une première couche adsorbée rendra la surface globalement négative et les ions  $(RNH_4)^+$  deviendront de très bons inhibiteurs en se fixant par-dessus la couche d'ions chlorure.

#### **I. 4. 4. 2. 4. Chimisorption**

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/ métal accepteur; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [19]. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons  $\pi$  [19] associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. La présence d'une liaison insaturée peut être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons $\pi$ ) ou négativement (cation).

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution de l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [20,21].



L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant :



Souvent, d'autres facteurs tels que la structure de la molécule, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques.

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [22,23]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la réaction cathodique, anodique ou les deux en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire, de leur poids moléculaire et de leur concentration (l'influence de la concentration fait l'objet d'un paragraphe ultérieur).

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, 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 groupements fonctionnels, tels que  $-NH_2$  (amine),  $-SH$  (mercapto),  $-OH$  (hydroxyle),  $-PO_3^{2-}$  (phosphonate)...

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure 1.8).

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer :

-L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [24] ;

-L'influence exercée par le poids moléculaire [25] ;

-L'importance de la configuration moléculaire [26] ;

-L'influence de la nature des substituants [19].

#### **I. 4. 4. 3. Classement selon le domaine d'application**

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement et les peintures base aqueuse.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

Le milieu étudié dans le présent travail est un milieu acide.

#### **I. 4. 5. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur**

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes: Langmuir et Temkin.

##### **I. 4. 5. 1. 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 [11]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur  $C_{inh}$  et à la fraction de sites d'adsorption non occupée  $(1-\theta)$ , sachant que  $\theta$  représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ( $0 < \theta < 1$ ).

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \quad (1)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées :

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (2)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

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

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} = b C_{inh} \quad (4)$$

La fraction de sites occupés  $\theta$ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1 + b C_{inh}} \quad (5)$$

Dans cette équation,  $b$  désigne le coefficient d'adsorption.

#### I. 4. 5. 2. Temkin

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$  et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de  $\theta$ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$b C_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (6)$$

où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $b$  désigne le coefficient d'adsorption et  $C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur

une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

#### **I. 4. 6. Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide**

Comme dit précédemment, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P.

Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution.

##### **I. 4. 6. 1. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide**

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques.

##### **I. 4. 6. 1. 1. Composés organiques azotés**

Cette classe de composés est d'utilisation classique pour éviter la dissolution de l'acier en milieu chlorhydrique, on peut citer :

- Les alkylamines (avec des squelettes à 10-12 C) ;
- Les arylamines (dérivés de l'aniline) ;

- Les diamines (avec des squelettes à 6-12 C) ;
- Les amines tertiaires ( $R_1R_2R_3N$ ) ;
- Les pyridines ;
- Les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine...).

En plus de leur adsorption à la surface des métaux, les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques :

-*Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif* : la plupart des amines et leurs dérivés ont des propriétés de bases faibles qui peuvent être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive (en milieu légèrement acide) [27].

-*Action filmante à la surface du métal* : cette action est caractéristique des amines à longue chaîne carbonée (C16 ou C18). L'ancrage sur la surface métallique se fait par l'intermédiaire du ou des atomes d'azote de la molécule. L'extrémité non adsorbée sur le métal peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbure, provoquant un accroissement de l'épaisseur de la barrière hydrophobe. Il existe en générale une longueur optimale de la chaîne aliphatique en relation avec l'efficacité inhibitrice de la molécule [28]. En effet, il a été montré que l'allongement de la chaîne entraîne une amélioration du pouvoir filmant de l'amine, mais tend à gêner les possibilités d'adsorption pour des raisons d'encombrement stérique. Elle tend également vers des composés de moins en moins solubles (paraffines par exemple).

-*Hydrophobisation de la surface du métal* : l'adsorption de l'inhibiteur se fait alors par l'extrémité de la molécule, l'extrémité hydrophobe libre étant celle de la chaîne aliphatique. Il est possible de définir un coefficient d'hydrophobie pour chaque centre actif ou pour une molécule inhibitrice dans son ensemble à partir du coefficient de partage de cette molécule entre deux phases, l'une aqueuse, l'autre organique [29]. On a montré qu'il existe, pour certains inhibiteurs, une relation entre le coefficient d'hydrophobie et l'efficacité inhibitrice [29].

#### I. 4. 6. 1. 2. Composés organiques soufrés

Généralement, ces composés sont d'utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide est le

risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier.

Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée ( $H_2N-CS-H_2N$ ). Sont également utilisés :

- Les mercaptans ( $RSR'$ ) ;
- Les composés sulfonium ( $RR'R''S$ ) ;
- Les sulfoxydes ( $RR'SO$ ) ;
- Les thiocyanates ( $RSCN$ ) ;
- Les thiazoles ( $C_3H_3NS$ ).

#### I. 4. 6. 1. 3. Composés organiques oxygénés

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux par rapport aux composés azotés ou soufrés. Les alcools acétyléniques, parmi lesquels l'alcool propargylique, le butyne-2-diol-1-4 sont les plus utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide chlorhydrique où ils sont beaucoup plus efficaces. Ces inhibiteurs restent efficaces à haute température suite à la formation de films polymères, catalysés par le fer.

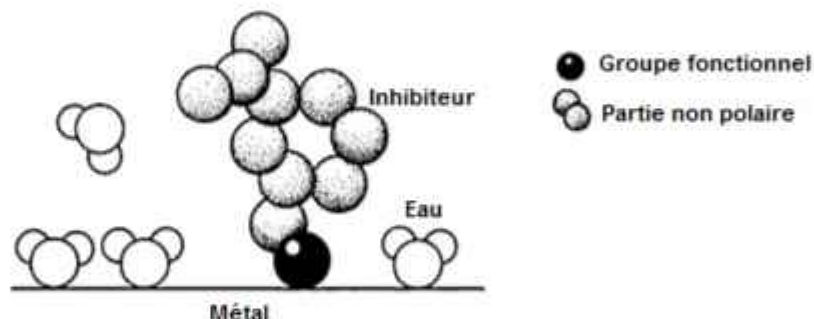
#### I. 4. 6. 2. Mécanismes d'action

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (figure I.9). D'après Bockris [30], l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



Où  $n$  est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre  $n$  est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.





**Figure I.9 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.**

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par :

- L'étude des isothermes d'adsorption ;
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photoélectrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

#### **I. 4. 7. Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux**

D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [31]. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile la systématisation des inhibiteurs. Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques en milieu acide chlorhydrique, une revue de la littérature nous a permis de répertorier dans le (tableau I.1) et de façon non exhaustive quelques-uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

**Tableau I.1 : Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl**

Composés	Exemples	Références
Azotés	Héxaméthylénetétramine ou méthénamine	[32]
	Diazoles : imidazole et ses dérivés	[33]
	Triazoles et ses dérivés tels que le benzotiazole	[34,35]
	Dérivés du bipyrazole	[36,37]
	Oxadiazole	[38,39]
	Dérivés de la quinoléine	[40,41]
	Dérivés de la quinone tels que la Quinoxaline-2,3-dione	[42]
Soufrés	Dérivés de la pyridine	[43]
	Composés mixtes tels que les bases de schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde	[44,45]
Oxygénés	Thiourée et ses dérivés	[46,47]
	Thiadiazole et ses dérivés	[48,49]
Oxygénés	Lactones	[50]
	Acide carboxyliques (succinique, $\beta$ indolacétique....)	[51,52]

Toutes ces molécules inhibitrices contiennent des atomes tels que l'azote, le soufre ou l'oxygène qui sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les données existantes montrent que la plupart de ces composés agissent par un mécanisme d'adsorption spontanée (essentiellement chimique) selon le modèle de Langmuir. Ces inhibiteurs permettent de surcroît d'obtenir de bons rendements (de l'ordre de 90 %) en termes d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide.



## 1. 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 anticorrosives sont toxiques vis-à-vis des êtres humains et de l'environnement [53]. 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 [53]. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces inconvénients 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.

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables [54-57]. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants [58]. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [59-63]. Aujourd'hui, environ 4468 articles traitent des extraits naturels de plantes comme inhibiteur de corrosion.

### 1. 5. 1. Les inhibiteurs naturels de corrosion à travers l'histoire contemporaine

L'utilisation de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion remonte à 1930 lorsque des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de Chélidoine (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisées dans un bain de décapage  $H_2SO_4$  [3]. En 1964, les tanins et leurs dérivées sont utilisés pour la protection de l'acier, du fer et d'autres outils métalliques [53]. En 1972, Marangoni et Stephanelli [64] rapportent l'utilisation des extraits de colle, de la gélatine et du son de blé pour inhiber la corrosion du fer dans les acides. Par la suite, la plupart des recherches sur l'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et des alliages en milieu aqueux ont favorisé l'émergence d'un grand nombre de composés

organiques. Mais face à la toxicité de la plupart d'entre eux, seule l'utilisation d'extraits de plantes communes est étudiée. En effet, les extraits de Lawsonia, de miel, d'Opuntia, de Ficus et d'huile de Jojoba ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion sur l'aluminium, le zinc et l'acier en milieu acide et alcalin [65-67].

En 1981, Srivastava et al. [68] ont démontré le pouvoir inhibiteur du poivre noir, des graines de ricin, de la gomme d'*Acacia* et de la lignine sur la corrosion de l'acier en milieu acide. La lignine et le poivre noir (piperine) se sont révélés être des inhibiteurs efficaces pour l'aluminium en milieu acide. Des recherches plus poussées concernant les graines de ricin, le poivre noir et la lignine sur la corrosion de l'acier en solution HCl à 5% ont mis en évidence une efficacité inhibitrice à hauteur de 60-70 %.

En 1982, Saleh et al. [69] ont réalisé une étude intensive sur l'effet d'inhibition de l'extrait aqueux d'*Opuntia ficus indica*, des feuilles *Aloe vera* et d'écorces d'orange, de mangues et de grenade sur la corrosion de l'acier, l'aluminium, du zinc et du cuivre dans les milieux HCl et  $H_2SO_4$  en utilisant les techniques de mesure gravimétriques et de polarisation. De ces études, il a été montré que les extraits d'écorces de mangue sont les plus efficaces contre la corrosion pour l'aluminium et pour le zinc, alors que les extraits d'écorces de grenade sont beaucoup plus appropriés à la protection du cuivre. Il a également été rapporté que les extraits testés sont plus efficaces lorsqu'ils sont utilisés en milieu acide HCl qu'en milieu acide  $H_2SO_4$ .

## I. 6. Les méthodes d'évaluations de la corrosion

Les méthodes d'évaluations 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 en milieu HCl sont les suivantes :

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

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 GC-MS, HPLC et IR-TF. L'état de surface des métaux est analysé dans la plupart des travaux étudiés par des

techniques telles que : la spectroscopie des photoélectrons (XPS), la microscopie électronique à balayage (MEB) et le Raman.

### I. 6. 1. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (7)$$

$V_{corr}$  peut être exprimé en  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ .

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$P(\%) = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100 \quad (8)$$

Où  $V_{corr}$  et  $V_{inh}$  sont les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans la solution respectivement sans et avec inhibiteur.

### I. 6. 2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires.
- Méthodes transitoires.

### I. 6. 3. Techniques d'analyses de surface

Il existe plusieurs méthodes permanent l'analyse de la surface d'un matériau. On peut citer deux techniques couramment utilisées.

#### I. 6. 3. 1 La spectroscopie des photo-électrons (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ou ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) est considérée comme la méthode la plus

adéquate pour étudier le mécanisme d'adsorption et déterminer la nature du film adsorbé sur la surface métallique. Son principe est basé l'exploite de l'effet photoélectrique découvert par Einstein. La spectroscopie des photoélectrons consiste donc à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par le matériau irradié par un faisceau de RX.

#### **I. 6. 3. 2. La microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Son principe de travail consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

### **I. 7. CONCLUSION**

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

Les extraits de substances naturelles, riches sources de composés organiques naturels, se sont montrés efficaces comme inhibiteurs de corrosion pour de nombreux métaux et alliages. Ils représentent donc un moyen de remplacement possible des inhibiteurs organiques actuellement utilisés.

L'objet de ce travail porte sur l'utilisation des huiles essentielles de fruit de *pistacia lentiscus* pouvant offrir des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier C38 en milieu acide 1 M.

### Références bibliographiques

- [1] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs (1969).
- [2] H. Uhlig, « *corrosion et protection* », Ed. Dunod, Paris, ISBN2-100-04191-6 (1970) 87-240.
- [3] P. Olav Gartland, « *Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines* », Corr Ocean USA, Paper n°83, Nace, Houston, (1998) 83.
- [4] P. Boumersbach, C. Dumont, J. P. Millet, « *electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism* », 207<sup>th</sup> meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 may (2005).
- [5] R. D. Kane, S. Srinivasan, « *experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production.* », CLI International, INC, HOUSTON, TX.
- [6] H.E. Waldrip, *Corrosion*, 4 (1948) 611.
- [7] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In : Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [8] NACE Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 4(1965) 79.
- [9] C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*, Techniques de l'Ingénieur, COR 1005.
- [10] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.
- [11] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993) 489.
- [12] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pèbère. *Inhibiteurs de corrosion*. In : G. Béranger, H. Mazille, *Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle)*, Hermès Science Publications, Paris, (2002) 245.
- [13] I.L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill, (1981).
- [14] C.C. Nathan, *Corrosion Inhibitors*, NACE, Houston, (1973).
- [15] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, 10179 (2002).
- [16] E. Schaschl. *NACE Corrosion Inhibitors*, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [17] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [18] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) 147.

- [19] N. Hackerman, A.C. Makrides, *J. of Ind. And Eng. Chem.* 46 (1954) 523.
- [20] E. McCafferty, *Corrosion Control by Coatings*, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.
- [21] G. TrabANELLI, *Corrosion Mechanisms*, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987) 119.
- [22] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, *Br. Corros. J.* 5(1970) 270.
- [23] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.* 20 (1978) 88.
- [24] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 138.
- [25] G. TrabANELLI, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, *Werkstoffe und Korrosion*, (1968) 407.
- [26] F. Zucchi, G. TrabANELLI, G. Gullini, *Electrochimica Metallorm*, 3, 407 (1968) 407.
- [27] F.M. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem Soc.* 112 (1965) 886.
- [28] P. Dupin, A. Savignac, A. Lattes, *hydrophobie et comportement inhibiteur de corrosion de quelques substances organiques azotées : corrélation propriétés-structure. Informations Chimie*, 169 (1982) 228.
- [29] K. Suzuki, T. Kouno, E. Sato, T. Murata, *Corrosion*, 38 (1984) 384.
- [30] J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1965) 736.
- [31] B. Assouli, *Thèse de doctorat, INSA de Lyon*, N°:02ISAL0103 (2002) 164.
- [32] E. Bayol, K. Kayakırlmaz, M. Erbil, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 74.
- [33] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1836.
- [34] H. H. Hassan, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 1722.
- [35] H. H. Hassan, E. Abdelghani, M. A. Amina, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6359.
- [36] M. Benabdellah, R. Touzani, A. Aouniti, A. Dafali, S. El Kadiri, B. Hammouti, M. Benkaddour, *Mat. Chem. Phys.*, 105 (2007) 373.
- [37] Tebbji, H. Ouddad, B. Hammouti, *Appl. Surf. Sci.* 241 (2005) 326.
- [38] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 1670.
- [39] M.Z.A. Rafiquee, N. Saxena, S. Khan, M.A. Quraishi, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 528.
- [40] G. Achary, H.P. Sachin, Y. Arthoba Naik, T. V. Venkatesha, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 44.
- [41] V. R. Saliyan, A. V. Adhikari, *Corros. Sci.* 50 (2008) 55.
- [42] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berrada, M. Charrouf, A. Bennamara, N. Al Himidi, H. Hannache, *Mater Chem Phys* 105 (2007) 1.



- [43] S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Fouda, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 84.
- [44] A.B. da Silva, E. D'Elia, J.A.C.P. Gomes, *Corros. Sci.* 52 (2010) 788.
- [45] N. Soltani, M. Behpour, S.M. Ghoreishi, H. Naeimi, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 1351.
- [46] E. E. Ebenso, U.J. Ekpe, B.I. Ita, O.E. Offiong, U.J. Ibok, *Mater. Chem. Phys.* 60(1999) 79.
- [47] S. D. Shetty, P. Shetty, H.V. Sudhaker Nayak, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2347.
- [48] A.K. Singh, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1373.
- [49] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, M. Traisnel, A. Elfarouk, H. Vezin, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6865.
- [50] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi, H. Oudda, M. Benkaddour, B. Hammouti, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 260.
- [51] M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim, E.E.F. El-Sherbini, R.S. Bayoumi, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 3588.
- [52] G. Avci, *Colloids Surf., A* 317 (2008) 730.
- [53] P.B Raja, M.G. Sethuraman, *Mater. Lett.* 62 (2008) 113.
- [54] H.I. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini, Natural compounds as corrosion inhibitors for mild steel in industrial cooling systems, *Proceedings from European Federation of corrosion (EUROCORR.'97). I* (1997) 186.
- [55] J.P.J Magufuli, The potential of Anacardic acid Self-Assembled Monolayers from Cashew Nut Shell Liquid as Corrosion Protection Coatings, PhD Thesis, University of Dar es Salaam (2009).
- [56] D. Mukherjee, J. Berchman, A. Rajsekkar, N. Sundarsanan, R. Mahalingam, S. Maruthamuthu, T. Thiruchelvam, D. Karaikudi, *Anti-Corros Method M.* 44 (1997) 186.
- [57] J.N.Y Philip, J Buchweishaija, L.L Mkayula, *Tanz. J. Sci.* 27 (2001) 9.
- [58] M.H.H. Nkunya, Natural chemicals for disease and insect management, *Professorial Inaugural Lecture*, University of Dar es Salaam (2002).
- [59] A.M Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M Sidahmed, A.M El-Zayady, M. Saadawy M, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2765.
- [60] E.E. Ebenso, U.J Ekpe, W. Afri. *J. Biol. Appl. Chem.* 41 (1996) 21.
- [61] E.E. Ebenso, U.J. Ibok, U.J. Ekpe, S. Umoren, E. Jackson, O.K Abiola, N.C. OKafor, S.Martinez, *Trans of SAEST* 39 (2004) 117.
- [62] U.J. Ekpe, E.E. Ebenso, U.J Ibok, *J. W. Afri. Sci. Assoc.* 37 (1994) 13.
- [63] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic, *J. Appl. Electrochem.* 30 (200) 823.

- [64] C. Marangoni, P. Stephanelli, J. Chem.Soc. 25 (1972) 116.
- [65] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, Corros. Sci. 47 (2005) 385.
- [66] A.Y. El-Etre, Corros. Sci. 40 (1998) 1845.
- [67] A.Y. El-Etre, Corros. Sci. 45 (2003) 2485.
- [68] K. Srivastava, Br. Corros. J. 16 (1981) 221.
- [69] R.M Saleh, A.A. Ismail, A.A El Hosary, Br. Corros. J. 17 (1982) 131.

## ***DEUXIEME CHAPITRE***

---

***Etude bibliographique de la plante***

## II. 1 Introduction

L'Arbre au mastic, ou *Pistachier lentisque* (*Pistacia lentiscus* L.) est un arbuste poussant dans les garrigues et les maquis des climats méditerranéens. Plante à feuillage persistant, elle donne des fruits, d'abord rouges, puis noirs.

Le pistachier lentisque « *Pistacia Lentiscus* L. », couramment appelé « *Dro* » en arabe local est un arbrisseau ramifié de trois mètres de hauteur, à odeur de résine fortement âcre (More et White, 2005)[1]. Le nom pistachier vient du grec *pistakê*. Le nom lentisque vient du latin *lentus* (visqueux).

*Pistacia lentiscus* L. est un arbrisseau appartenant à la famille des *Anacardiaceae* [2], c'est une espèce médicinale qui se développe sur tout type de sol, dans l'Algérie subhumide et semi-aride. La vaste utilisation de cette plante de la pharmacopée arabe et européenne depuis les anciens temps en médecine traditionnelle (soigner quelques irritations de la peau, la chute de cheveux et certains maux gastriques) est justifiée par sa richesse en composants chimiques ayant une odeur aromatique telle que les huiles essentielles, les flavonoïdes, les tanins... [3].

L'huile de fruit de lentisque est souvent utilisée comme un remède d'application locale externe sous forme d'onguent pour soigner les brûlures [4] ou les douleurs dorsales [5]. Elle est aussi employée par voie orale contre les problèmes respiratoires d'origine allergique et les ulcères de l'estomac.

## II. 2. Étude botanique de *Pistacia lentiscus* L

### II. 2. 1. Taxonomie de *Pistacia lentiscus*

Le lentisque, ou pistachier lentisque (*Pistacia lentiscus* L.), est un arbrisseau du genre *Pistacia* appartenant à la famille cosmopolite des *Anacardiaceae* qui comprend environ 70 genres et plus de 600 espèces [6] (Tableau II. 01). Le lentisque est également appelé arbre à mastic en référence à la résine appelée mastic qui coule des troncs et branches de la plante [7].

**Tableau II. 01 : Taxonomie de *Pistacia lentiscus* d'après Linné (L., 1753) [8]**

- Règne	Végétal
-Embranchement	Spermaphytes
- Sous embranchement	Angiospermes
- Classe	Dicotylédones
- Ordre	Sapindales
- Famille	Anacardiaceae
- Genre	<i>Pistacia</i>
- Espèce	<i>Pistacia lentiscus</i>

Selon la classification commune de **Zohary (1952) [9]** cité par **AL-Saghir et Porter (2012) [10]**, le genre *Pistacia* regroupe 10 autres espèces : *Pistacia mexicana* ; *Pistacia texana* ; *Pistacia saportae* ; *Pistacia weinmannifolia* ; *Pistacia atlantica* ; *Pistacia chinensis* ; *Pistacia khinjuk* ; *Pistacia palaestina* ; *Pistacia. terebinthus* (le pistachier térébinthe) et enfin *Pistacia vera*, le pistachier vrai ou commun, la seule espèce cultivée pour l'alimentation humaine et la plus importante économiquement.

Comme c'est le cas pour *Pistacia lentiscus*, certaines de ces espèces présentent des propriétés thérapeutiques reconnues en médecine traditionnelle dans leurs pays d'origine. Plusieurs études ont également révélé certains de leurs effets biologiques et pharmacologiques [6]. En Algérie, le genre *Pistacia* est représenté par quatre espèces, *Pistacia lentiscus*, *Pistacia terebinthus*, *Pistacia vera* et *Pistacia atlantica* (pistachier de l'Atlas appelé localement bétoum) [11].

## **II. 2. 2 Répartition géographique de *Pistacia lentiscus***

Arbre du maquis et de la garrigue, *Pistacia lentiscus* est retrouvé à l'état spontané dans les pays du circum méditerranéen (Figure II.1) [7 ; 12]. En Algérie, il occupe l'étage thermo-méditerranéen. Sa limite méridionale se situe aux environs de Saïda, sa présence au sud de l'Atlas saharien n'est pas signalée [13].

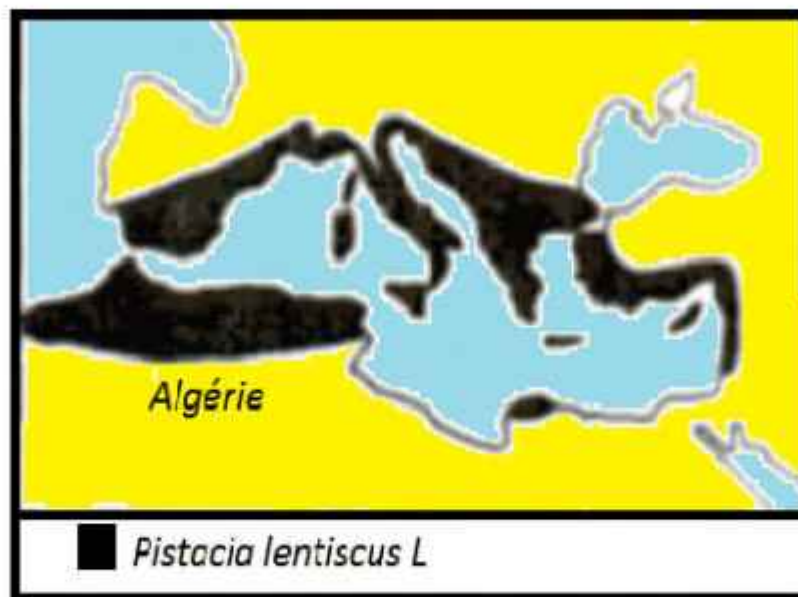


Figure II. 1 : Aire de répartition de *Pistacia lentiscus* en Méditerranée [7]

Dans ces régions, *Pistacia lentiscus* est largement distribué dans des écosystèmes « extrêmes » caractérisés par la rareté des éléments nutritifs et de l'eau ; avec une exposition prolongée au rayonnement solaire et aux hautes températures [14].

Bien qu'il soit bien adapté au sol et au climat méditerranéen semi-aride, le pistachier lentisque est de nos jours négativement affecté par plusieurs situations : le tourisme ; les incendies ; la dégradation des sols ; la déforestation et la plantation d'autres arbres, surtout les oliviers. En raison de cette pression, le nombre d'arbrisseau de *Pistacia lentiscus* ne cesse de diminuer [15].

### II. 2. 3 Description botanique de *Pistacia lentiscus*

*Pistacia lentiscus* est un arbrisseau ramifié, vivace, thermophile, mesurant 1 à 3 mètres de hauteur, il s'agit d'une espèce dioïque présentant des pieds mâles et femelles distincts, dégageant une odeur résineuse forte (Figure II. 2).





**Figure II. 2 : Arbuste de *Pistacia lentiscus* L.**

*Pistacia lentiscus* est caractérisée par :

- Une écorce: de couleur rougeâtre sur les jeunes branches, qui vire au gris avec le temps.
- Des branches : tortueuses et pressées, qui forment une masse serrée.
- Des feuilles : persistantes, composées, possédant un nombre pair de folioles (4 à 10), d'un vert sombre ; elliptiques, obtuses, luisantes en dessus, glabres, coriaces et dont le pétiole est bordé d'une aile verte (figure II. 3).



**Figure II. 3 : Feuilles de pistachier lentisque**

- Des fleurs : unisexuées d'environ trois mm de large qui apparaissent au printemps (Mars à Mai). Elles sont très aromatiques et se présentent sous forme de racèmes (grappe) de petite taille. Les fleurs femelles sont, vert jaunâtre, alors qu'elles sont de couleur rouge foncé pour les fleurs mâles (figure II. 4).



*Figure II.4 : Fleurs femelle à gauche et fleur mâle à droite de pistachier lentisque*

- Fruits : une drupe arrondie de 2 à 3 mm de diamètre, monosperme, contenant un nucléole de la même forme; le fruit est d'abord rouge puis devient noirâtre à sa maturité, (l'automne) (Figure II. 5)



*Figure II. 5 : Fruits de pistachier lentisque*

- Une résine, appelée également mastic, c'est le produit le plus connu de cette plante ; il s'agit d'une substance aromatique et résineuse qui suinte du tronc et des branches principales (Figure II.6). Cette sécrétion peut être favorisée par des éraflures pratiquées dans le tronc et les branches. Les petites « larmes » qui s'écoulent de la plante sont séchées au soleil pour les faire durcir en gouttes translucides ; une variété célèbre de cette résine provient des arbustes retrouvés au sud de l'île grecque de Chios en mer Égée.[16].





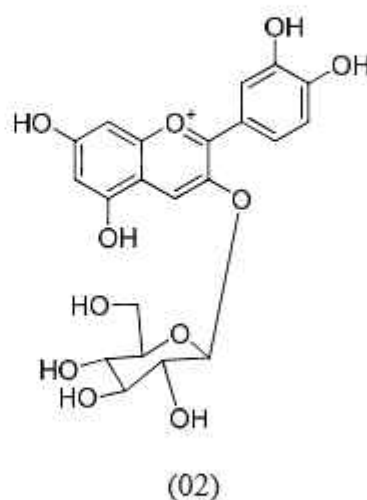
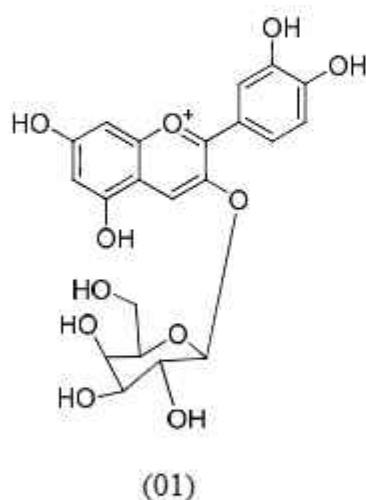
Figure II. 6 : « Larmes » de résine qui s'écoulent du tronc de *Pistacia lentiscus*

### II. 3. Etude phytochimique des différents produits de *Pistacia lentiscus*

#### II. 3. 1. Fruits

Les études phytochimiques montrent que les fruits de *Pistacia lentiscus* présentent une très forte teneur en anthocyanes, leucoanthocyanes, tannins totaux, tannins galliques, flavonoïdes, glucosides et amidon. Avec une présence modérée des mucilages et une absence totale des saponosides, des sénosides, des quinones libres, des coumarines, des irridoïdes et des alcaloïdes [17].

Une étude phytochimique réalisée sur les baies de *Pistacia lentiscus* a permis d'identifier trois anthocyanes appelés cyanidine 3-O-glucoside (01), Delphinidine 3-O-glucoside (02) et cyanidine 3-O-arabinoside (03) qui ont été déterminées par HPLC-DAD-MS [18],



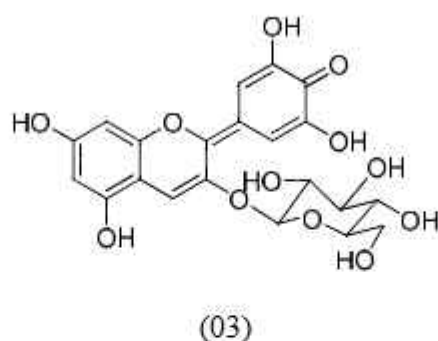


Figure II. 7: Structures chimiques des anthocyanes de fruits de *Pistacia lentiscus*

D'autre étude chimique effectuée sur la fraction d'acétate d'éthyle de fruits de *pistacia lentiscus* à permis d'isoler deux polyphénols acide gallique (04) et 1,2,3,4,6-pentagolloylylucose (05) [19] (Figure II. 9).

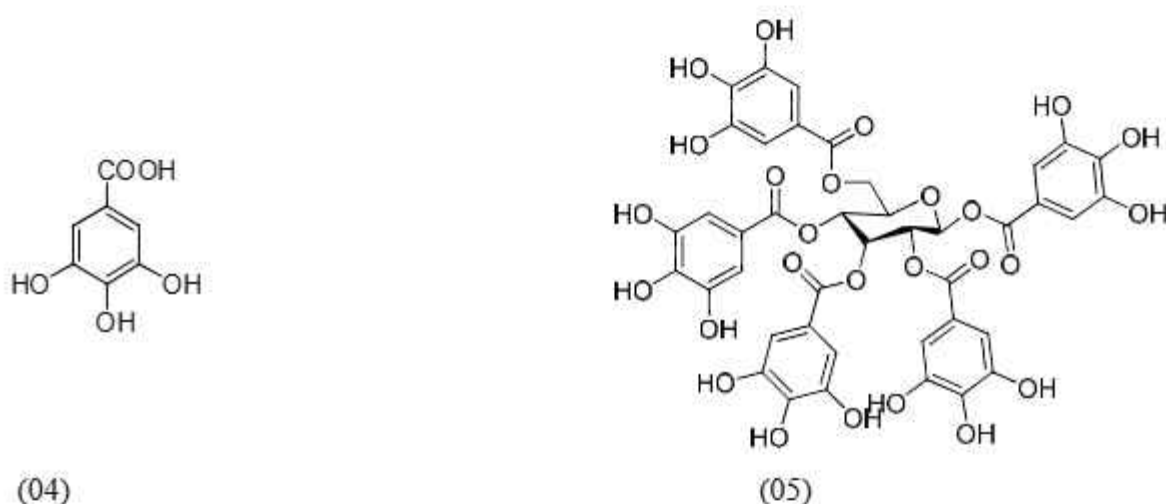


Figure II. 9: Structures chimiques les polyphénols de fruits de *Pistacia lentiscus*.

### II. 3. 2. Feuilles

Les analyses révèlent une très forte teneur des feuilles en leucoanthocyanes, en saponosides, en sénosides, en alcaloïdes et en tannins totaux avec une forte teneur en tannins galliques et flavonoïdes et une teneur moyenne en glucosides [17].

### II. 3. 3. Résine

La résine présente cinq constituants majeurs solubles dans l'éthanol :  $\alpha$  -pinène (40%),  $\beta$  -pinène (1,5%),  $\beta$  -myrcène (9%), le limonène (1,0%), et  $\beta$  -caryophyllène (5%) [20].

## II. 4. Les huiles végétales

En général, les huiles végétales proviennent de la substance dure et ligneuse des graines ou du noyau et se trouvent enfermées dans les cellules oléifères sous forme de petites gouttes. (Salas et al., 2009) [21]. Retrouvées dans l'enveloppe charnue du fruit, ces huiles sont présentes dans plusieurs plantes notamment des fruits du palmier et de l'olivier, du coprah, de l'arachide, des fleurs de tournesol, de colza ou encore du coton et du soja. Au-delà du secteur agro alimentaire, les huiles végétales sont utilisées dans différents domaines de l'industrie tels que les secteurs cosmétique, pharmaceutique ou chimique.

On les différencie généralement par leur point de fusion. En effet, les huiles sont des corps gras liquides à la température de 15°C, alors que les graisses sont plus ou moins solides à cette température (Lecerf, 2011) [22].

## II. 5. Les Huile essentielle

Les huiles essentielles de *Pistacia lentiscus* sont obtenues par hydrodistillation des différentes parties aériennes de la plante ainsi que de sa résine [23]. L'huile obtenue présente un aspect liquide et limpide, elle est de couleur jaune dégageant une odeur aromatique, très puissante et pénétrante [17]. Pour 100g de matière végétale, le rendement moyen en huile essentielle peut varier de 0.14 à 0.4% en fonction de l'origine de la plante, la nature de ses parties utilisées, la période de récolte et la méthode d'extraction [1].

Les huiles essentielles du lentisque isolées à partir de parties aériennes par hydrodistillation de plante provenant de trois régions d'Algérie (Alger, Tizi-Ouzou et Oran) ont été étudiées par (Doba et al, 2006) [24]. Longifolène était prédominant dans les huiles d'Alger (12,8%) et de Tizi- Ouzou (16,4%), tandis que  $\alpha$ -pinène (19,0%) était le principal constituant de l'huile d'Oran. Les autres composés d'huiles présents en quantités importantes sont  $\gamma$ -cadinène (6,2%), trans-  $\beta$ -terpinéol (5,0%) et  $\alpha$ -acorneol (4,6%) pour les huiles d'Alger ; trans- $\beta$ -terpinéol (15,6%), terpinen-4-ol (7,0%) et  $\gamma$ -muurolène (5,7%) pour l'huile de Tizi-Ouzou. Concernant les huiles d'Oran: les principaux constituants sont trans- $\beta$ -terpinéol (13,1%), sabinène (12,6%) et  $\beta$ -pinène (6,5%) [24].

Au Maroc (Amhamdi et al. 2009) [23] ont étudié la composition chimique de l'huile essentielle de *Pistacia lentisque*, obtenue par hydrodistillation de feuilles provenant de l'Est du pays. 104 constituants ont pu être détectés dans l'huile. Parmi ces éléments, environ 40 ont pu être identifiés et quantifiés. Les principaux composants de l'huile étaient: myrcène (39,2%), lelimonène (10,3) gurjunène (7.8), germacrène (4,3%), pinène (2,9%), muurolène

(2.9), humulène (2.6), epi bicyclosesquiphellandrène (2.5),  $\alpha$  -pinène (2,2) [23]. En Grèce, (Koutsoudaki *et al.* 2005)[20] ont obtenues comme principaux constituants de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* var. *Chia* :  $\alpha$  -pinène (63%),  $\beta$  -pinène (3,3%),  $\beta$  -myrcène (25%), limonène (1,5%), et  $\beta$  -caryophyllène ; d'autres constituants représentent 6,2% de la concentration totale.

Il en ressort que la plupart des huiles des feuilles sont caractérisées par la présence de monoterpènes en tant que principal composant. Cependant plusieurs différences qualitatives et quantitatives sont enregistrées en fonction des caractéristiques génétiques de la plante et des facteurs environnementaux (géographie, température, durée du jour, nutriments,... etc.) qui peuvent influencer le chémotype de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus*. Ces facteurs influent les voies de biosynthèse de la plante et par conséquent les caractéristiques des principaux composants et leur pourcentage [23].

Les huiles essentielles obtenues à partir des fruits sont composées de 90 à 96% d'hydrocarbures monoterpéniques et 3.2% de sesquiterpènes. Les fruits non mûrs sont constitués de 22% d' $\alpha$ -pinène et 54% de  $\beta$ -myrcène ; alors qu'à la maturité leurs huiles essentielles sont constituées de 11% d' $\alpha$ -pinène et 72% de  $\beta$ -myrcène [25].

L'extraction de l'huile de fruit de *pistacia lentisque* est réalisée dans un appareil approprié de type Soxhlet en utilisant l'hexane comme solvant organique. Après l'élimination du solvant d'extraction, l'extrait obtenu représente la matière grasse contenue dans la prise d'essai [26].

### II. 5. 1. Définition

Les huiles essentielles sont des mélanges naturels complexes de métabolites secondaires volatiles, isolées des plantes par hydro-distillation ou par expression mécanique [27].

Elles sont obtenues à partir de feuilles, de graines, de bourgeons, de fleurs, de brindilles, d'herbes, d'écorces, de bois, de racines ou de fruits [28]. Mais également à partir des gommés qui s'écoulent du tronc des arbres. L'hydro-distillation reste le moyen le plus employé pour produire les huiles essentielles, en particulier à des fins commerciales [28].

Les métabolites secondaires sont extraits des plantes par un entraînement à la vapeur d'eau. Le volume d'huile essentielle récupéré dépend du rendement de distillation, qui est variable, chez une même plante, en fonction de la saison [29].



Les huiles essentielles peuvent aussi être obtenues par expression à froid, comme pour les agrumes. De nouvelles techniques, permettant d'augmenter le rendement de production, ont été développées, comme l'extraction au moyen de dioxyde de carbone liquide à basse température et sous haute pression [30]. Ou l'extraction assistée par ultrasons ou micro-ondes [31].

### **II.5.2 . Composition chimique des huiles essentielles**

La composition de nombreuses huiles essentielles a été décrite dans la littérature. Elle varie en fonction de différents facteurs, incluant le stade de développement des plantes, les organes prélevés, la période et la zone géographique de récolte [32].

L'étude de la composition chimique est généralement effectuée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) [33]. La résonance magnétique nucléaire (RMN) peut également être utilisée pour identifier les constituants des huiles essentielles [34].

### **II.5.3. Le mode d'extraction**

Il existe plusieurs modes d'extraction des huiles essentielles comme la distillation, l'hydrodistillation, la méthode par Soxhlet [26]. Deux procédés sont principalement employés.

### **II.5.4 . Hydrodistillation [35]**

L'hydro-distillation reste le moyen le plus employé pour produire les huiles essentielles. La méthode d'extraction des huiles essentielles la plus simple est l'hydro-distillation. Elle consiste à immerger la matière première végétale dans un bain d'eau mis à ébullition. Les composés volatils contenus dans les cellules diffusent à travers les parois cellulaires (hydro diffusion) sous l'action physique qu'exerce le gonflement de la matière végétale (phénomènes d'absorption d'eau ou osmotique), *via* la pression interne et l'action chimique de l'eau. Une fois diffusée en dehors des cellules, l'huile forme avec l'eau un système liquide vapeur. La non-miscibilité des deux liquides confère au mélange la propriété d'avoir une température d'ébullition inférieure aux températures d'ébullition des deux liquides purs. Cette caractéristique explique la volatilisation des composés des huiles essentielles à une Température d'environ 100°C. Une fois vaporisés, les composés sont transportés par le flux de vapeur d'eau refroidi plus loin et condensent dans un essencier ou un vase florentin. Lors de la décantation, la différence de densité entre l'eau et les composés aromatiques entraîne la formation d'une phase aqueuse et d'une phase organique: l'huile essentielle.



*Figure II. 9 : Montage d'hydro-distillation*

### **II. 5. 5. Extracteur de soxhlet**

Il s'agit d'une extraction solide-liquide. Le solvant d'extraction doit diffuser à travers les fruits utilisés. Avec l'extracteur de Soxhlet, la matière végétale est toujours au contact de solvant pur qui distille du ballon. L'extraction est continue et efficace. De plus, avec l'extracteur il n'est pas nécessaire de filtrer la solution obtenue [26].



*Figure II. 10: Montage de Soxhlet*

### **II. 6. Propriétés physico-chimiques d'huile de fruits**

Les chimistes qui se sont intéressés à ce produit ont déterminé les diverses constantes d'une huile extraite par l'éther et non pas à partir de l'huile obtenue traditionnellement [36].

Les principales caractéristiques indiquées concernent le poids spécifique (0.9185, mesuré à 15°C) ; le point de solidification (entre -8 et -10°C) ; l'indice de saponification (entre 191.0

à 191.6 mg de KOH) et l'indice d'iode (entre 86.8 et 87.8). Ces valeurs diffèrent sensiblement de celles de l'huile traditionnelle car la pureté n'est pas égale dans les deux cas [37].

Evreïnoff (1948), cité par Rjaibi (1996) [38] a signalé la similarité de cette huile avec la composition en huile d'olive, il ajoute que les mêmes constituants (acide oléique, acide palmitique) et leurs caractéristiques physico-chimiques sont si étroites qu'il n'y a aucune distinction des substances. Les propriétés physico-chimiques de l'huile lentisque sont indiquées dans le (tableau II.2).

**Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de l'huile de pistachier lentisque [39]**

Paramètres physico-chimiques	Échantillon
Densité à 20 °C	0,918 à 0,920
Indice de réfraction à 20°C	1,468 à 1,469
Indice d'acide (mg KOH / g)	5,891 à 6,203
Acidité %	2,955±0,03
Indice de saponification (mg KOH / g d'huile)	197,75 à 200,45

La densité ou masse volumique dépend de la température et de la composition chimique de l'huile. Elle nous renseigne sur la nature de la composante en acides gras, notamment de la longueur de la chaîne, de la présence d'insaturation et de fonctionnalité sur la chaîne carbonée [40].

L'indice de réfraction dépend, comme la densité, de la composition chimique de l'huile et de la température. Il croît avec l'insaturation et la présence sur les chaînes grasses de fonctions secondaires.

Les valeurs trouvées par (Boukeloua, 2009) [39] sont proches de celles rapportées par Karleskind (1992)[40], concernant les huiles d'olive, de palme, et d'avocat, qui sont respectivement (1,468-1,470) et (1,453- 1,458) et (1,465-1,474).

L'indice d'acide nous renseigne sur le taux d'acides gras libres existant dans l'huile. Les valeurs de l'indice d'acide pour l'échantillon de l'huile de lentisque est de 5,891 à 6,203 mg KOH/g (Boukeloua, 2009) [39].

Charef transcrit des valeurs d'acide de  $7,7 \pm 0,3$  et de  $24 \pm 0,5$  mg KOH/g (tableau II.3), pour l'huile de *pistacia lentiscus L.*, respectivement extraite des baies de couleur noire et

rouge [41], il a signalée que le taux d'acides gras libres est plus élevé dans les baies de couleur rouge (non encore mures) par rapport aux baies mures de couleur noire.

**Tableau II.3 : Propriétés chimiques de l'huile de pistachier lentisque [41]**

Paramètres chimiques	Fruits mûrs (noirs)	Fruits non mures (rouge)
Rendement en huile (%)	32,8 ± 0,8	11,7 ± 0,5
Indice d'acide (mg KOH / g)	7,7 ± 0,3	24,0 ± 0,5
Indice de saponification (mg KOH / g)	147,8 ± 0,2	154,6 ± 0,1
Indice d'iode (Wijs)	87,3 ± 0,2	109,0 ± 0,1

L'huile de lentisque est extraite par l'appareil de soxhlet avec l'hexane. L'indice d'iode est élevée cela indique la présence des taux importants des acides gras insaturés.

## II. 7. Composition chimique de l'huile de fruits de *Pistacia lentiscus* L.

Dans la région méditerranéenne, beaucoup d'études sur la composition chimique du *Pistacia lentiscus* ont été effectuées jusqu'ici [42]. Les huiles de fruit sont composées de 90-96% hydrocarbures de monoterpène [43].

En Algérie, (Charef et al. 2008)[43] a montré que l'huile extraite de fruits du *Pistacia lentiscus* L. de région de Skikda est composée de trois acides gras dominants et qui sont palmitiques 16.3%, oléiques 55.3% et linoléique 17.6%. L'huile contient une quantité d'appréciable d'acides gras insaturés 78.8%, la fraction non saponifiable contient des tocophérols, des stérols et des composants phénoliques.

Beaucoup d'études de la composition chimique de cette huile ont été effectués par quelques auteurs : Duru et al. (2003), Zrira et al. (2003), Benhammou et al. (2008)[44] ont rapporté que l'huile a la bonne qualité nutritive en raison de son contenu en acides gras insaturé (oléique + linoléique = 73%) et d'acides gras saturés (Palmitique + stéarique = 25.8%).

L'étude de GC/MS d'huile du *Pistacia Lentiscus* L. a donné les spectres de masse de six composants : (1) l'acide palmitique, (2) acide linoléique, (3) 3-undecylphenol, (4) 1-formyl-

1,3-cycloexadiene, (5)3-pentadecylphenol et (6) 2, 6, 10, 14, 18,22 tetracosahexane. (Tableau II.4)

**Tableau II.4 : Temps de rétention et composition chimique d'huile de *Pistacia lentiscus L* [45]**

n	Composants	Rt (min)	(%)
1	Acide palmitique	5,536	15,64
2	Acide linoléique	6,421	47,02
3	3-undecylphenol	6,840	2,70
4	1-formyl-1,3-cycloexadiene	7,667-7,673	14,11
5	3-pentadecylphenol	8,372	18,86
6	2, 6, 10, 14, 18, 22-tetracosahexane.	8,937	1,67

## II. 8. Conservation d'huile de *pistacia lentiscus L*

On lui recommande de stocker des huiles (photosensibles) dans les boîtes de verre bleues traitées bien-fermées, mis en communication alors contre la lumière et l'air (oxydation) et dans les endroits frais afin d'éviter leur polymérisation. Le temps du stockage est généralement de 18 à 36 mois [46].



### Références bibliographiques

- [1] More D. and White J, 2005. Encyclopédie des Arbres : Plus de 1800 Espèces et Variétés du Monde, (Ed.), Flammarion : 18-24.
- [2] Gaussen H., Leroy, J.F., Ozenda, P., (1982). Précis de Botanique. 2 – Les Végétaux Supérieurs, Ed. Masson, 2ème édition, pp.579.
- [3] Hamlat, N. et Hassani, A. (2008). Analyse des flavonoïdes présents dans les feuilles du lentisque par les méthodes chromatographiques. Biotech 2008, XI<sup>es</sup> Journées Scientifiques du réseau « Biotechnologies végétales / Amélioration des plantes et sécurité alimentaire » de l'Agence universitaire de la Francophonie. 30 juin-3 juillet 2008, Agrocampus Rennes, France. Page 46.
- [4] Bensegueni, A. (2007) Les onguents traditionnels dans le traitement des plaies et des brûlures. Thèse pour l'obtention de diplôme de doctorat d'Etat en sciences vétérinaires, option chirurgie pharmacologie. Université de Constantine, 97p.
- [5] Bellakhdar J, 1997. La Pharmacopée Marocaine Traditionnelle : Médecine Arabe Et Savoirs Populaires. Editions Le Fennec, (Ed.) (Eds.), Ibis Press, Casablanca, Morocco : 764p.
- [6] Bozorgi, M., Memariani, Z., Mobli, M., Surmaghi, M. H. S., Shams-Ardekani, M. R. Rahimi, R. (2013) Five *Pistacia* species (*P. vera*, *P. atlantica*, *P. terebinthus*, *P. khinjuk*, and *P. lentiscus*): A Review of Their Traditional Uses, Phytochemistry, and Pharmacology ; Scientific World Journal. Volume 2013, Article ID 219815, 33 pages.
- [7] Seigue, A. (1985) La forêt circumméditerranéenne et ses problèmes ; Edition G.P.Maisonneuve & Larose, Paris, 502 p.
- [8] Linné (L., 1753)
- [9] Zohary M. (1952). A monographical study of the genus *Pistacia*. Palestine J. of Bot. Jerusalem. Series, 5: 187-228.
- [10] AL-Saghir, M. G., Porter, D.M. (2012) Taxonomic Revision of the Genus *Pistacia* L. (Anacardiaceae). American Journal of Plant Sciences. 3, 12-32.
- [11] Ghalem, B.R., Benhassaini, H. (2007) Etude des phytostérols et des acides gras de *Pistachia atlantica*. Afrique Science. 3(3) 405 – 412.
- [12] Correia, O. Diaz Barradas, M.C. (2000). Ecophysiological differences between male and female plants of *Pistacia lentiscus* L. Plant Ecology. 149, 131-142.
- [13] Ait Said, S. (2011) Stratégies adaptatives de deux espèces du genre *Pistacia* (*P. Lentiscus* L. et *P. Atlantica* Desf.) aux conditions d'altitude, de salinité et d'aridité: approches morpho



anatomiques , phytochimiques et ecophysiologiques. Doctorat en sciences biologiques, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, Algérie. 160p.

[14] Bhourri, W., Derbel, S., Skandrani, I., Boubaker, J., Bouhlel, I., Sghaier, M.B., Kilani, S., Mariotte, A.M., Dijoux-Franca, M.G., Ghedira, K., Chekir-Ghedira, L.(2010) Study of genotoxic, antigenotoxic and antioxidant activities of the digallic acid isolated from *Pistacia lentiscus* fruits. *Toxicol Vitro*. 24, (2) : 509-515.

[15] Dogan, Y., Baslar, S., Aydin, H., Mert, H. H. (2003) A study of the soil-plant interactions of *Pistacia lentiscus* L. distributed in the western Anatolian part of Turkey. *Acta Bot. Croat*. 62, (2) : 73–88.

[16] (Seigue 1985)(More et White (2005) cités par Ferradji, 2011) (Belfadel, 2009)

[17] Arab, K., Bouchenak, O., Yahiaoui, K., (2014) Etude phytochimique et évaluation de l'activité antimicrobienne et antioxydante de l'huile essentielle et des composés phénoliques du pistachier lentisque (*Pistacia lentiscus* L.). *J. Fundment. Appl. Sci*.6, (1):79-93.

[18] Luigia, L., Anna, S., Giuseppe, V., 2007. Identification and quantification of anthocyanins in the berries of *Pistacia lentiscus* L., *Phillyrea latifolia* L. and *Rubia peregrina* L. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 8, 360-364.

[19] Abdelwahab, A., Bouhlel, I., Skandrani, I., Valenti, K., Kadri, M., Guiraud, P., Steiman, R., Mariotte, AM., Ghedira, K., Laporte, F., Dijoux-Franca, M-G., Chekir-Ghedira, L. (2006). Study of antimutagenic and antioxidant activities of Gallic acid and 1, 2, 3, 4, 6 pentagalloylglucose from *Pistacia lentiscus*. *Confirmation by microarray expression profiling, Chemico-Biological Interactions* 165, 1-13.

[20] Department of Chemistry and Department of Biological Sciences, University of Warwick, Warwick, Coventry CV4 7AL, United Kingdom *J. Agric. Food Chem.*, 2005, 53 (20), pp 7681–7685

[21] Salas J. J., Bootello M. A., Martinez-Force E., Garces R., (2009) “Tropical vegetable fats and butters: properties and new alternatives”, *OCL*, 2009, 16, 254-258

[22] Lecerf, J.-M. (2011). Les huiles végétales particularités et utilités. *Médecine des maladies Métaboliques* (5) 3, 257-262. (Lecerf, 2011)

[23] Amhamdi, H., Aouinti, F., Wathelet, J.P., Elbachiri A. (2009) Chemical Composition of the Essential Oil of *Pistacia lentiscus* L. from Eastern Morocco. *Rec. Nat. Prod.* 3,(2) : 90- 95.

[24] Doba, T., Dahmane, D., Chelghoum, C. (2006) Chemical Composition of the Essential Oils of *Pistacia lentiscus* L. from Algeria. *Journal of Essential Oil Research*. 18,(3) : 335-338.

- [25] Boelens, M. H., Jimenez R. (1991) Chemical composition of the essential oils from the gum and from various parts of *Pistacia lentiscus* L. (mastic gum tree). *Flavour and Fragrance Journal*. 6, (4): 271-275.
- [26] (ISO 659, 1988). ISO 659, (1988). Graines oléagineuses- détermination de la teneur en huile. International organisation for Standardisation (ISO). Geneva.
- [27] Kalembe D, Kunicka A (2003) Antibacterial and antifungal properties of essential oils. *Curr.Med. Chem.* 10: 813-829.
- [28] Burt S (2004) Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in Foods a review. *Int. J. Food Microbiol.* 94: 223-253.
- [29] Gonny M, Bradesi P, Casanova J (2004) Identification of the components of the essential Oil from wild Corsican *Daucus carota* L. using <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy. *Flavour Fragr. J.* 19:424-433.
- [30] Santoyo S, Cavero S, Jaime L, Ibanez E, Senorans FJ, Reglero G (2005) Chemical composition and antimicrobial activity of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil obtained via supercritical fluid extraction. *J. Food Prot.* 68: 790-795.
- [31] Kimbaris AC, Siatis NG, Daferera DJ, Tarantilis PA, Pappas CS, Polissiou MG (2006) Comparison of distillation and ultrasound-assisted extraction methods for the isolation of Sensitive aroma compounds from garlic (*Allium sativum*). *Ultrason Sonochem.* 13: 54-60.
- [32] Delaquis PJ, Stanich K, Girard B, Mazza G (2002) Antimicrobial activity of individual and mixed fractions of dill, cilantro, coriander and eucalyptus essential oils. *Int. J. Food Microbiol.* 74: 101-109.
- [33] Salzer UJ (1977) The analysis of essential oils and extracts (oleoresins) from seasonings a critical review. *C.R.C Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 9: 345-373.
- [34] Tomi F, Bradesi P, Bighelli A, Casanova J (1995) Computer-aided identification of individual components of essential oils using Carbon-13 NMR spectroscopy. *J. Magn. Reson. Anal.* 1: 25-34.
- [35] Cassel, E.; Vargas, R. M. F.; Martinez, N.; Lorenzo, D.; Dellacassa, E. *Industrial Crops & Products* 2009, 29, 171- 176

- [36] Lewkowitsch J. et Bontoux E., 1909. Technologie et analyses chimiques des huiles, graisses et cires, T. II, éd. Dunod. Paris : 563-1423.
- [37] Lanfranchi, Fr. (de), Bui, Thi Mai et Girard M., (1999). La fabrication d'huile de lentisque (listincu ou Chessa) en Sardaigne. JATBA, Revue d'ethnobiologie, 1999, vol.41 (2) : 81-100.
- [38] Rjaibi N. (1996). Contribution à l'étude phytoécologique, socio-économique, ethnobotanique et de production des écosystèmes à *Myrtus communis* et à *Pistacia lentiscus* dans la région d'El Hammam- Tabarka. Mémoire de troisième cycle. ENFIMaroc. 102p.
- [39] Boukeloua, A. (2009). Caractérisation botanique et chimique et évaluation pharmacotoxicologique d'une préparation topique à base de l'huile de *Pistacia lentiscus* L. thèse de magister mémoire en Biologie. Spécialité : Biotechnologie végétal. Université Mentouri Constantine.
- [40] Karleskind A., (1992). Manuel des corps gras.Tome2. Ed tec et doc, Lavoisier : Paris, 1992.PP : 1571-1578. ISBN 2-85206-662-9
- [41] Charef, M., Yousfi, M., Saidi, M. and Stoccker, P. (2008). Determination of the fatty acid composition of Acorn (*Quercus*), *Pistacia lentiscus* seeds growing in Algeria. J. Am. Oil Chem. Soc. 85 : (10) :921-924.
- [42] (Wagne, IB. (1999). Contribution à l'étude physico-chimique et biochimique de l'huile extradite de *Pistacia lentiscus*. Department of Biology, University of Annaba, Algeria, Master thesis, p72.
- [43] Boelens, M. H., Jimenez R. (1991) Chemical composition of the essential oils from the gum and from various parts of *Pistacia lentiscus* L. (mastic gum tree). Flavour and Fragrance Journal. 6,(4): 271-275.
- [44] Duru et al. (2003), Zrira et al. (2003), Benhammou et al. (2008)
- [45] Mekni N. (2011). GC/MS Chemical Analysis of Pistashia lentiscus fatty oil from the north of Tunisia. Faculty of Science of Tunis, Tunisia, 3(4): 2245-2248.
- [46] Saidi Y. et Hasnaoui F., 2003. Rapport d'activités du laboratoire de biotechnologie. ISP Tabarka.25p.

## ***TROISIEME CHAPITRE***

---

*Matériaux, techniques et résultats  
expérimentales*

### III. 1. Matériel et méthodes

Notre travail a été réalisé au laboratoire de chimie N°5 du département de chimie de l'université de Saida.

#### III. 1. 1. Matériel végétale

Les échantillons de fruits de *Pistacia lentiscus* L (figure III.1) ont été récoltés au mois de février et mois de mars dans la daïra de sidi boubkeur de la wilaya de Saïda.



Figure III. 1 : Fruits de Pistachier lentiscus L

#### III. 1. 2. Extraction des huiles végétales

##### III. 1. 2. 1. Extraction par Soxhlet

L'extraction des huiles végétales de fruits de *Pistacia lentiscus* est réalisée dans un appareil approprié de type soxhlet [1] en utilisant l'hexane comme solvant organique (figure III.2). Une quantité de 25g des fruits secs et broyés sont placés dans une cartouche à extraction, un ballon préalablement séché dans une étuve, la cartouche contenant la prise d'essai est placée dans l'appareil à extraction, puis la quantité nécessaire du solvant (250 ml) est versée dans le ballon. Le ballon est adapté à l'appareil à extraction sur un chauffe-ballon réglé à une température voisine à l'ébullition du solvant, soit 60°C et le chauffage est conduit dans des conditions telles que le débit du reflux soit d'au moins 3 gouttes par seconde (ébullition modérée, non agitée).

Après 6 heures d'extraction, passer le ballon au rota-vapeur, dans le but d'éliminer le solvant d'extraction ; ensuite, le ballon est chauffé à l'étuve (60°C pendant 30-60 min) pour chasser les dernières traces du solvant. Laisser refroidir et peser l'huile extraite.





**Figure III. 2 : Extraction d'huile Végétale de fruits de *Pistacia lentiscus L* par Soxhlet**

L'huile végétale de fruit de *Pistacia lentiscus L* (figure III.3) a été stockée dans un tube en verre contre la lumière et l'air (oxydation) et dans l'endroit frais afin d'éviter leur polymérisation. Le temps de stockage est généralement de 18 à 36 mois [2].



**Figure III. 3 : Huile végétale de fruit de *Pistacia lentiscus L*.**



## III. 2. Identification chimique des extraits par la méthode phytochimique

Avant l'évaluation des propriétés inhibitrices des huiles végétales de fruits de *Pistacia lentiscus* vis-à-vis la corrosion de l'acier C38 dans un milieu de HCl 1M pendant 1h et 24h, il faut d'abord connaître sa composition chimique. Cette évaluation est basée sur une méthode classique et qualitative (Méthode Phytochimique) permettant de nous informer sur la composition de cette huile.

Cette approche consiste à réaliser un criblage des principales familles chimiques présentes dans les fruits de *Pistacia lentiscus*, et à réaliser les tests biologiques préliminaires sur les extraits bruts. Ces extraits naturels contiennent, en effet, de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins, ...), aisément disponibles, renouvelables et pouvant offrir des propriétés inhibitrices de la corrosion pour de nombreux alliages métalliques.

### III. 2. 1. Criblage phytochimique

Il s'agit d'une étude qualitative visant la recherche des principaux groupes chimiques (Alcaloïdes, Flavonoïdes, Tanins, Saponosides,...). Les tests de caractérisation sont basés sur des réactions de précipitation et de complexations avec formation de complexes insolubles et colorés. La coloration observée est provoquée par l'utilisation d'un réactif approprié et est due généralement à la formation d'une conjugaison ou d'une instauration dans une molécule. Nous nous sommes servis des techniques analytiques décrites dans les travaux [3].

Les essais phytochimiques ont été menés suivant les méthodes phytochimiques usuelles et décrites pour la plupart par Harborne. [4]

- Les composés appartenant au groupe des flavonoïdes ont été mis en évidence par la réaction à la cyanidine.
- La caractérisation des tanins a été faite par la réaction au chlorure ferrique.
- La différenciation entre les deux groupes des tanins a été montrée grâce à la réaction de Stiasny.
- La recherche des alcaloïdes a été faite à l'aide des réactifs généraux de caractérisation des alcaloïdes. Deux réactifs ont été utilisés : réactif de Mayer et le réactif de Wagner.
- La recherche des saponosides est basée sur la propriété qu'ont les solutions aqueuses contenant des saponosides de mousser après agitation.
- Les anthraquinones ont été mises en évidence grâce à la réaction de Borntraeger.

Les résultats ont été évalués comme suit :

- ++ : Fortement positif
- + : Faiblement positif
- - : Négatif.

Avant de commencer de faire les tests de phytochimiques, il faut d'abord connaître le mode de préparation de l'extrait issu de fruits de *Pistacia lentiscus*.

### **III. 2. 2. Mode de préparation des extraits**

Dans cette partie de notre travail, nous avons utilisé deux méthodes les plus simples et plus connues de préparation de l'extrait issu de fruit de *Pistacia lentiscus L* : l'infusion avec l'eau distillée et infusion avec éthanol.



*Figure III. 4 : Fruits de Pistacia lentiscus L broyée et séchée*

#### **III. 2. 2. 1 Infusion**

L'infusion, extraction à l'eau, est le mode le plus courant et le plus classique d'emploi des remèdes végétaux. On procède de la manière suivante : la plante correctement fragmentée est arrosée de la quantité d'eau bouillante. On laisse reposer une quinzaine de minutes dans récipient fermé, en verre ou en porcelaine, en mélangeant de temps en temps. Enfin, le liquide est filtré sur coton, papier filtre, tamis à mailles fines non métallique ou filtre en verre poreux. On emploie 10 g de liquide pour un gramme de drogue [5].

#### **III. 2. 3. Synthèses de la phytochimie qualitative**

Dans cette partie nous avons fait des tests de la phytochimie de l'extrait de fruit de *Pistacia lentiscus L*.

### **III. 2. 3. 1. Tanins**

La présence des tannins est mise en évidence en ajoutant à 1 ml de l'extrait aqueux, 1 ml d'eau et 1 à 2 gouttes de solution de  $\text{FeCl}_3$  diluée (1%). L'apparition d'une coloration vert foncée ou bleu-vert indique la présence des tannins [6].



*Figure III. 4: Mise en évidence des tannins*

### **III. 2. 3. 2. Saponosides [6]**

La détection des saponosides est réalisée en ajoutant un peu d'eau à 2 ml de l'extrait aqueux, puis la solution est fortement agitée. Ensuite, le mélange est abandonné pendant 20 min et la teneur en saponosides est évaluée:

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



*Figure III. 5: Mise en évidence des saponosides*

La figure III.5 ne montre pas de formation d'une mousse persistante après 20 mn, ce qui confirme l'absence des saponosides.

### III. 2. 3. 3. Alcaloïdes

Deux réactifs sont utilisés: réactif de Mayer et réactif de Wagner qui sont préparés

- Réactif de Mayer: 5g de KI et 1,358 g de  $\text{HgCl}_2$  solubilisés dans 100 ml d'eau distillée.
- Réactif de Wagner: 2g de KI et 1,27g d' $\text{I}_2$  solubilisés dans 100 ml d'eau distillée.

❖ Sur l'extrait méthanolique:

- 0,5 g de la poudre végétale dans un erlenmeyer de 250 ml, ajouter 10 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dilué au 1/10 (10 ml). Agitation et macération pendant 24 h à la température ambiante du laboratoire.

- Filtration sur papier lavé à l'eau distillée de manière à obtenir environ 10 ml de filtrat.

- 1 ml de filtre + 5 gouttes du réactif de Mayer s'il apparaît un précipité blanc-jaunâtre c'est qu'on est en présence d'alcaloïdes.
- 1 ml de filtre + 5 gouttes du réactif de Wagner s'il apparaît un précipité brun c'est qu'on est en présence d'alcaloïdes [7]





*Figure III. 6: Mise en évidence des alcaloïdes*

La figure III. 6 ne montre pas l'apparition d'un précipité, ce qui confirme l'absence des alcaloïdes.

❖ Sur l'extrait aqueux:

Dans un bain-marie on mélange 0,2 ml de l'extrait aqueux avec 5 ml d'une solution aqueuse de HCl préparée à 1% (en utilisant un agitateur avec barreau magnétique). Après filtration un volume de 1 ml du filtrat est traité par 3 gouttes du tétra-iodo mercurate de potassium connu sous le nom du réactif de Mayer, alors que l'autre quantité est traitée par le réactif de Wagner. Toute turbidité ou précipitation indique la présence des alcaloïdes [8]



*Figure III. 7: Mise en évidence des alcaloïdes*

La figure III. 7 ne montre pas l'apparition d'un précipité, ce qui confirme l'absence des alcaloïdes.

#### **III. 2. 3. 4. Flavonoïdes**

La réaction de détection des flavonoïdes consiste à traiter 2,5 ml de l'extrait éthanolique avec 0,5 ml d'HCl concentré et 0,25 g de tournures de magnésium. La présence des flavonoïdes est mise en évidence si une couleur rose ou rouge se développe après 3 min [9]



*Figure III. 8: Mise en évidence des flavonoïdes*

La figure III.7 montre clairement la présence des flavonoïdes. Ceci est confirmé par l'apparition d'une couleur rose.

#### **III. 2. 3. 5. Tannins galliques et catéchiques**

La présence des tannins est mise en évidence en ajoutant, à 1 ml de l'extrait éthanolique, 2 ml d'eau et 2 à 3 gouttes de solution de  $\text{FeCl}_3$  diluée (1%). Un test positif est révélé par l'apparition d'une coloration bleu-noire (Tannins galliques), verte ou bleu-verte (Tannins catéchiques) [6]





**Figure III. 9: Mise en évidence des tannins galliques**

La figure III.8 montre la présence des tannins galliques. Ceci est confirmé par l'apparition d'une couleur bleue-noire.

Les résultats obtenus par la phytochimie effectués sur les fruits de *Pistacia lentiscus* L ont été reportés sur le Tableau III. 1

**Tableau III. 1 : Résultats des tests phytochimiques.**

Les extraits	Espèce étudiée	<i>Pistacia lentiscus</i>
	Partie étudiée de la plante Familles chimique	Fruits
Extrait aqueux	Tannins	+++
	Saponosides	—
	Alcaloïdes	—
Extrait méthanolique	Flavonoïdes	+++
	Tannins galliques	+++
	Alcaloïdes	—

- (+) : Présence en faible quantité;  
 (+ +) : Présence en quantité moyenne;  
 (+ + +) : Présence en forte quantité;  
 (-) : Absence.

D'après le tableau III.1 nous remarquons que l'extrait de fruit de *Pistacia lentiscus L* riche en quantités importantes de substances organiques. Cette richesse est prouvée par deux méthodes différentes en utilisant l'extrait aqueux et l'extrait méthanolique. Ces substances généralement sont hétérocycliques aromatiques tel que : Tanins, Flavonoïdes. La présence de ces substances nous encourage d'utiliser leur extrait ou leur huile végétale comme un inhibiteur de corrosion dans des milieux agressifs tel que HCl.

### III. 3. Utilisation de l'huile Végétale (HV) pour améliorer les propriétés anticorrosives de l'acier

Dans cette partie nous avons étudié le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide sans et avec l'addition de l'huile. Cette étude sera évaluée par la méthode gravimétrie.

Lors de cette étude expérimentale, le système (métal / solution) considérée est composé par :

- Une électrode en acier au carbone (C38),
- Un milieu acide chlorhydrique 1 M.

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

#### III. 3. 1. Acier utilisé

Dans cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier C38 dont la composition est comme suit (pourcentage massique) : (tableau III. 2)

**Tableau III. 2: Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique)**

Eléments	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Al	Fe
(%)	≤ 0,1	≤ 0,03	≤ 0,2	≤ 0,02	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,03	Balance

### III. 3. 2. Préparation des plaques

Pour éliminer les oxydes ainsi que les différents dépôts qui se forment sur la surface des plaques afin que celles-ci soient lisses, planes et plus uniformes, on procède avant tout essai gravimétrique au polissage mécanique à l'aide du papier émeri à différents degrés de granulation (SiC 400, 600, 800, 1000 et 1200), suivi d'un lavage à l'eau distillée, un dégraissage à l'éthanol. Ensuite, on sèche les plaques à l'air propulsé chaud.

### III. 3. 3. Préparation de la solution corrosive

Au cours de notre travail nous avons utilisé comme solutions corrosives la solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Cette solution électrolytique HCl 1M a été obtenue par dilution de l'acide chlorhydrique 37% de l'eau distillée. La gamme des concentrations utilisées pour l'inhibiteur (HV) est de 0,18 g/l à 1,5 g/l.

## III. 4. Résultat et discussions

### III. 4. 1. Etude gravimétrique

L'étude de l'effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteurs de l'huile de fruit de *Pistacia lentiscus* est réalisée en utilisant des échantillons d'acier de dimension (14×13,15×3 mm). Ces plaques métalliques sont immergés dans HCl 1M, sans et avec addition des différentes concentrations en inhibiteur. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 1 h et 24 h d'immersion, à températures constante (25 °C) à l'aide d'un bain thermostat. La vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu considéré est donnée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{s \times t} \quad \left( \frac{mg}{cm^2.h} \right) \quad III.1$$

Où ( $\Delta m = m_0 - m_1$ ) représentent la perte de masse de l'acier C38 avant et après l'immersion en absence ou en présence de l'inhibiteur. L'efficacité inhibitrice donnée est la moyenne de deux essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. Elle est donnée par la relation suivante:

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

Où  $V_{corr}$  et  $V'_{corr}$  représentent respectivement la vitesse de corrosion de l'acier après 1h et 24 h d'immersion en absence et en présence de l'huile végétale de fruit de *Pistacia lentiscus*.

### III. 4. 2. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier

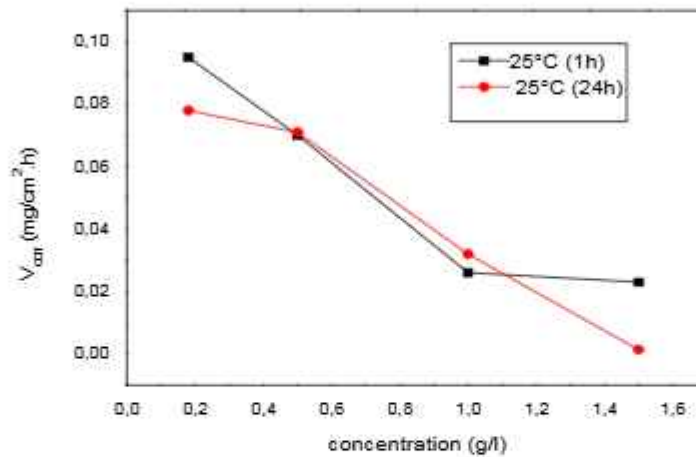
Pour des raisons de reproductibilité, les mesures de perte de poids sont répétées trois fois pour chaque échantillon dans un nouveau milieu. Le tableau III.3 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile de fruit de *Pistacia lentiscus* durant 1 h et 24 h d'immersion ( $t_{im}$ ).

**Tableau III. 3: Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'huile végétale de fruit à différentes concentrations. Temps d'immersion dans la solution de HCl 1M est de 1h et 24h à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .**

$C_{inhibiteur}$ (g/l)	$v_{corr}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)	
	$t_{im} = 1h$	$t_{im} = 24h$
0	0,236	0,194
0,18	0,095	0,078
0,5	0,07	0,071
1	0,026	0,032
1,5	0,023	0,0014

Les valeurs de tableau III.3, montre que la vitesse de corrosion diminue avec la concentration de l'huile végétale de fruit de *Pistacia* dans HCl 1M, ce qui indique que cette huile possède d'excellente propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier dans HCl 1M montrant que l'adsorption de l'huile augmentent sur la surface de l'acier et empêchant la dissolution de l'acier. On constate aussi que la vitesse de corrosion se stabilise à partir une concentration de 1g/l à 1h d'immersion. Par contre pour 24h, elle se diminue à une concentration maximale de 1,5 g/l.

L'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile végétale de *Pistacia Lentiscus* durant 1h et 24h d'immersion dans le milieu HCl 1M est illustrée sur la figure III.10.



**Figure III.10 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile végétale de fruit de *Pistacia lentiscus*. Temps d'immersion : 1h et 14h dans Solution HCl 1M. T = 25 °C.**

La figure. III.10 représente l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans HCl 1M en fonction de la concentration de l'huile végétale de *Pistacia Lentiscus* à T=25°C. La courbe montre clairement que la vitesse de corrosion de l'acier diminue en fonction de la concentration de l'huile pour les deux temps d'immersion. Et après elle se stabilise à partir d'une concentration de 1g/l pour un temps d'une heure d'immersion et continue de la diminution pour un temps de 24h. Nous pouvons dire que l'effet du temps d'immersion favorise la diminution de la vitesse de corrosion. Donc la diminution est due à la formation d'une couche protectrice empêchant la dissolution de l'acier. Cette couche s'adsorbe mieux à des temps d'immersions élevés.

#### III. 4. 3. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier

Les valeurs de la variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile durant 1h et 24h d'immersion dans HCl 1M est regroupées dans le tableau III. 4



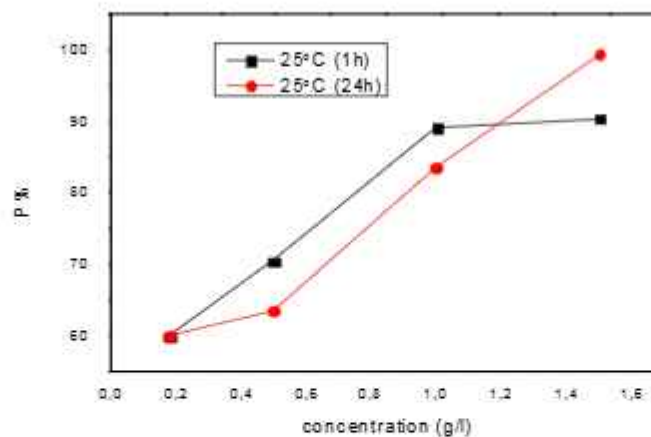
**Tableau III. 4 : Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentration de l'huile végétale de fruit de pistacia. Temps d'immersion dans HCl 1M est fixé à 1h et à 24h à  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

$C_{\text{inhibiteur}}$ (g/l)	P (%)	
	$t_{\text{im}} = 1\text{h}$	$t_{\text{im}} = 24\text{h}$
0	....	....
0,18	59,74	59,79
0,5	70,33	63,40
1	88,98	83,50
1,5	90,25	99,27

D'après le tableau III. 4 nous remarquons que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente en fonction de la concentration de l'huile végétale, par exemple à 1h d'immersion : elle est de l'ordre 89 % pour une concentration de 1 g/l de l'huile, alors qu'elle était avant de l'ordre de 59,74 % pour une concentration de 0,18 g/l. Nous constatons aussi que l'efficacité inhibitrice se stabilise vers une valeur d'environ 90 %.

Pour un temps de 24h d'immersion, l'efficacité augmente à une valeur maximale de 99,27% en présence d'une concentration 1,5g /l de l'huile végétale.

La variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile pour un temps d'immersion dans HCl 1M est illustrée sur la figure III.11.



**Figure III. 11 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de l'huile végétale. Temps d'immersion dans HCl 1M : 24 h.  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

D'après la figure III. 11 nous remarquons, que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente avec la concentration de l'huile végétale de fruit de *Pistacia*, et atteint une valeur d'environ 89 % après l'ajout de 1 g/l de l'huile de fruit pour un temps d'immersion 1h, et pour un temps d'immersion 24h l'efficacité augmente à une valeur maximale de 99 % à une concentration de 1,5g/l.

#### III. 4. 4. Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'adsorption de l'huile essentielle sur la surface de l'acier au carbone a été étudiée d'après l'équation d'isotherme de Langmuir, écrite sous la forme équation [10] :

$$\theta = \frac{m_0 - m_{inh}}{m_0} \quad \text{III. 3}$$

Sachant que  $\theta$  taux de couvrement sur la surface de l'acier  $m_0$  et  $m_{inh}$  est la perte de masse de l'acier sans et avec la présence de l'inhibiteur respectivement. Cette isotherme est basée sur trois hypothèses: l'adsorption ne peut pas procéder au delà d'une monocouche, tous les emplacements sont égaux et enfin les capacités d'adsorber une molécule sont indépendantes de l'emplacement voisin occupé. L'équation peut être réécrite sous la forme linéaire:

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

Où C est la concentration d'inhibiteur, K est une constante d'adsorption t. Ce dernier est calculé à partir des pertes de masse de l'acier immergés dans la solution, avec en l'absence ou en présence de l'huile végétale de fruit de *Pistacia.lentiscus*

L'énergie libre d'adsorption,  $\Delta G^\circ_{ads}$  est calculée à partir de la constante d'adsorption d'équilibre [11] :

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

Où 55,5 est la concentration de l'eau dans la solution en mole. l<sup>-1</sup>, R : la constante de gaz Universelle en J/mol K, T : la température thermodynamique en K°.

Puisque nous avons travaillé avec des concentrations de l'huile végétale de fruits de *Pistacia lentiscus* L en g/l, donc on doit changer l'unité de concentration de l'eau dans la solution : en mol/l à g/l par multiplication de la masse molaire de l'eau.

On obtient l'équation suivante :

$$K = \frac{1}{999} e^{\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}} \quad \text{III. 6}$$

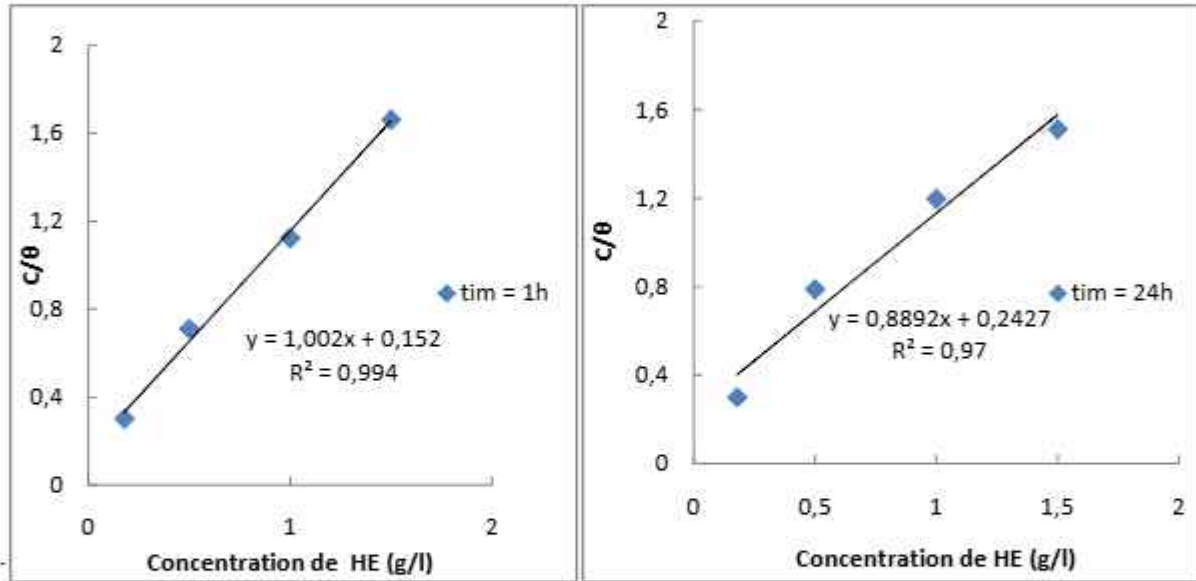


Figure III.12 : isotherme d'adsorption de Langmuir ( $C_{inh}/\theta$  en fonction  $C_{inh}$ ) de l'huile végétale de fruit de pistacia. Temps d'immersion : 1h et 24h à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

Le tracé  $\frac{C}{\theta}$  en fonction de la concentration de l'huile végétale pour un temps 1h et 24h donne une droite linéaire (Figure III.12), montrant que l'adsorption de l'huile végétale dans la solution de l'acide chloridrique 1M sur les surfaces de l'acier au carbone obéit une isotherme d'adsorption de Langmuir confirmant la validité du modèle choisi pour le domaine de températures choisi ( $25^{\circ}\text{C}$ ). Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une monocouche sur la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte.

Ces droites donnent les valeurs  $1/K$  et à partir de ces valeurs, on déduit les valeurs de  $K$ .

Les valeurs de l'énergie libre de l'adsorption  $(-\Delta G^{\circ})_{ads}$  à 1h et 24h d'immersion dans la solution sans et avec l'huile végétale sont calculées à partir des valeurs de  $K$  et sont regroupées dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  de l'adsorption de l'huile végétale de fruit de Pistacia lentiscus sur la surface de l'acier a différentes concentrations. Temps d'immersion 1h et 24h dans HCl 1M à  $25^{\circ}\text{C}$ .

inhibiteur	T (Kelvin)	$t_{im} = 1h$		$t_{im} = 24h$	
		K (l/g)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol.k)	K (l/g)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol.k)
HV Fruit de pistacia	298	6,56	-21,77	4,12	-20,62

Les valeurs négatives de ( $\Delta G_{ads}$ ) obtenues indiquent que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de la plaque est spontanée. On outre, plusieurs chercheurs proposent que pour les valeurs de ( $\Delta G_{ads}$ ) supérieure à  $-20 \text{ kJ/mol}$ , cette énergie correspond aux interactions entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption), en revanche, lorsque ( $\Delta G_{ads}$ ) est inférieur à  $-40 \text{ kJ/mole}$ , elle correspond à un transfert de charges entre les molécules d'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons de coordination [12, 13].

Dans notre cas on peut remarquer que les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption sont autour de  $-21,77 \text{ (kJ/mol.k)}$  pour un 1h et  $-20,62 \text{ (kJ/mol.k)}$  pour une 24h à  $25^\circ\text{C}$ . Ces valeurs indiquent que la fixation des molécules chargées d'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone, généralement se fait par l'interaction électrostatique formant une couche adhérente insoluble et protectrice [14]. Ces valeurs montrent aussi que la physisorption est plus dominante que la chimisorption de l'huile végétale sur la surface de l'acier au carbone.

#### III. 4. 5. Effet de la température du milieu

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement d'un acier dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal/inhibiteur.

L'augmentation de la température peut avoir une incidence importante sur la formation du film inhibiteur. En effet, une élévation de température favoriserait la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une dissolution rapide des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [15].

Cette partie du travail consiste à étudier l'effet de l'augmentation de la température du milieu HCl 1M sur les propriétés anticorrosion de l'acier pour une concentration bien définie ( $1,5 \text{ g/l}$ ) de l'huile végétale de fruit de *Pistacia lentiscus* avec le temps d'immersion est 1h et 24h. (Figure III. 13.a) et (Figure III. 13.b)



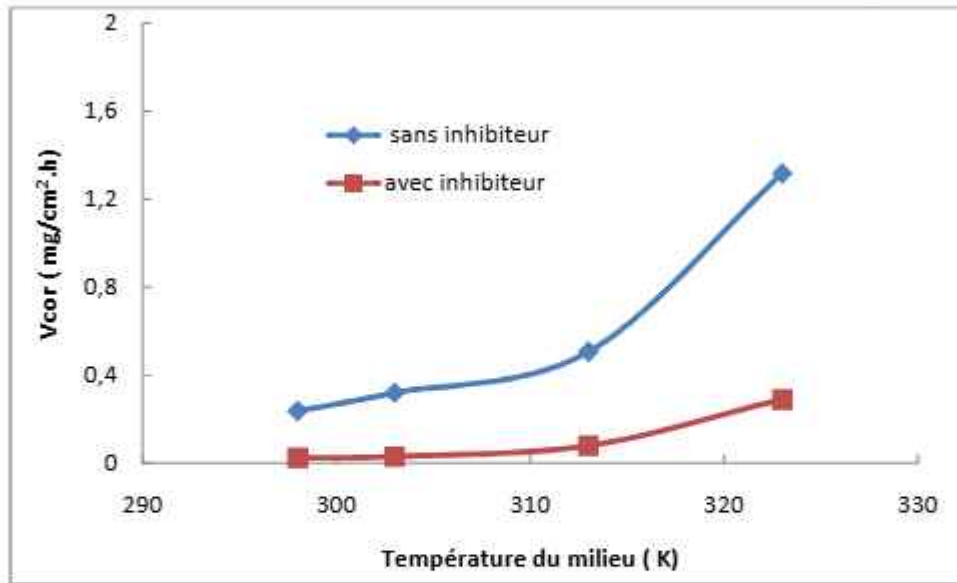


Figure III. 13. a : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu  $\text{HCl}$  1M. Sans et avec inhibiteur. Concentration de l'huile végétale = 1,5g/l pour  $t_{im} = 1h$ .

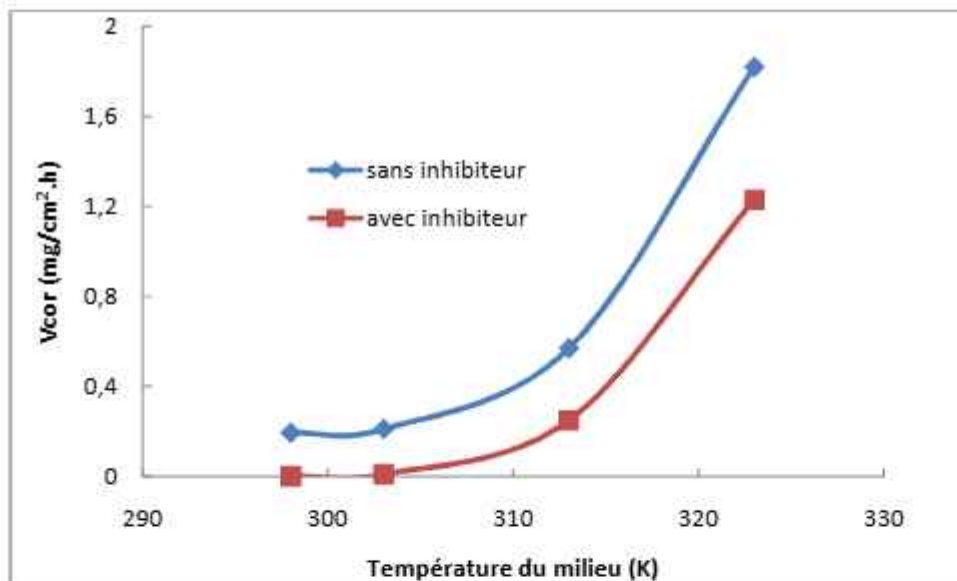


Figure III. 13. b : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu  $\text{HCl}$  1M. Sans et avec inhibiteur. Concentration de l'huile végétale = 1,5g/l pour  $t_{im} = 24h$ .

Les figures III. 13. a et figure III. 13.b montre que la vitesse de corrosion de l'acier augmente avec la température sans et avec l'inhibiteur dans le milieu  $\text{HCl}$  1M, malgré nous avons ajoutés une quantité importante de l'huile végétale (1,5g/l), ce qui explique que la couche formé sur la surface de l'acier par l'adsorption de l'huile est détruit de plus en plus avec l'augmentation de la température permettent de la disparition de la couche formée. Par



conséquent l'infiltration de l'électrolyte vers le substrat ce qui conduit à la dissolution de l'acier.

### III. 4. 6. Loi d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius permet de décrire la variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu. La loi d'Arrhenius est donc une loi empirique, ce qui signifie qu'elle est basée sur des résultats observés expérimentalement dans un grand nombre de cas (équation III.4) [16].

$$\log(V) = \log(A) - \frac{E_a}{2,303 RT} \quad \text{III.7}$$

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

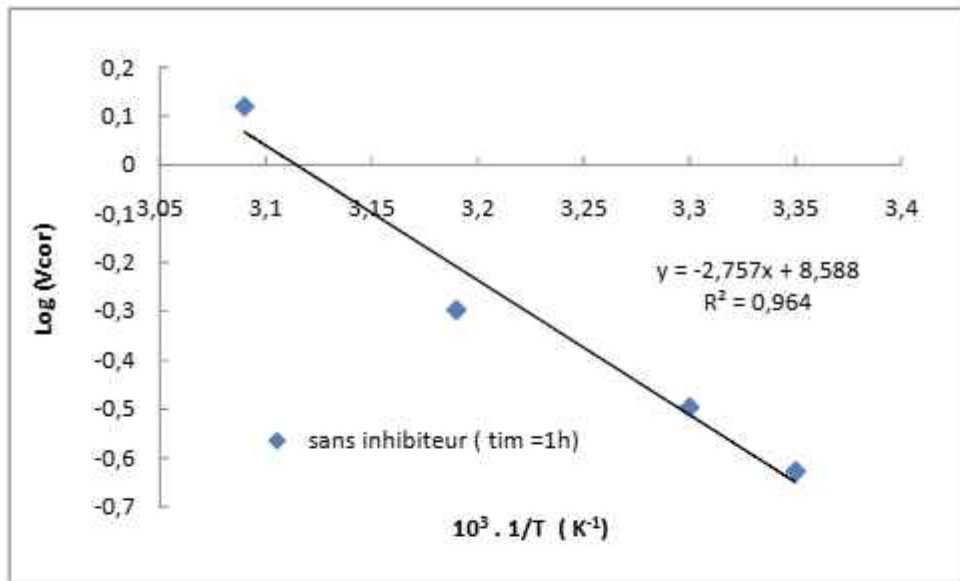


Figure III.14.a : Courbe d'Arrhenius de  $\log(V_{cor})$  en fonction de la température du milieu sans huile végétale. À 1h

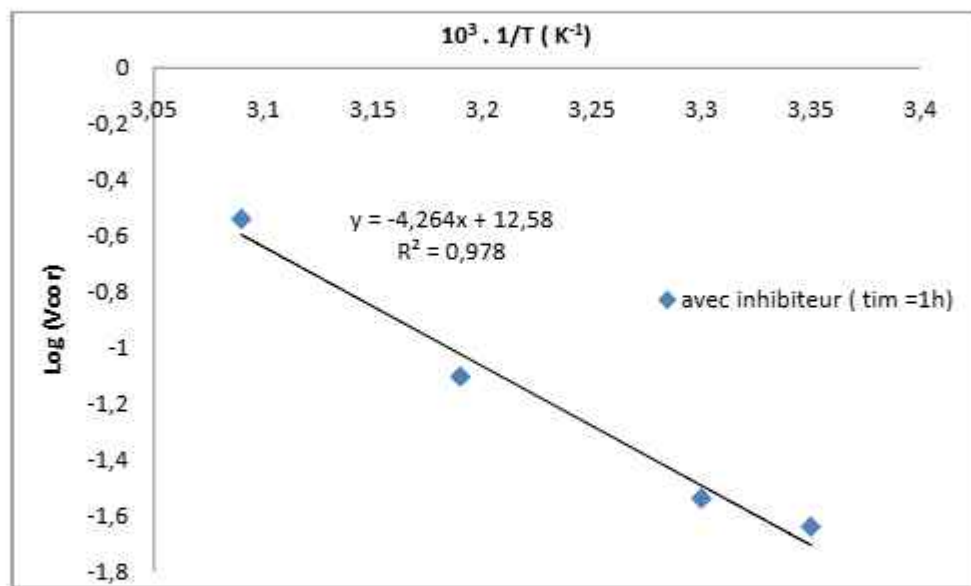


Figure III.14.b : Courbe d'Arrhenius de  $\log(V_{cor})$  en fonction de la température du milieu avec l'huile végétale. à 1h

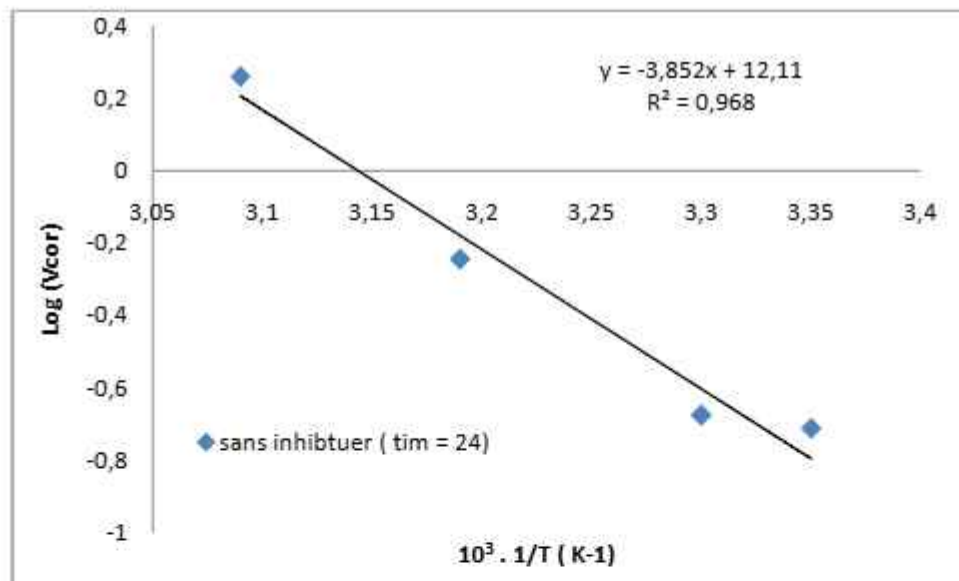
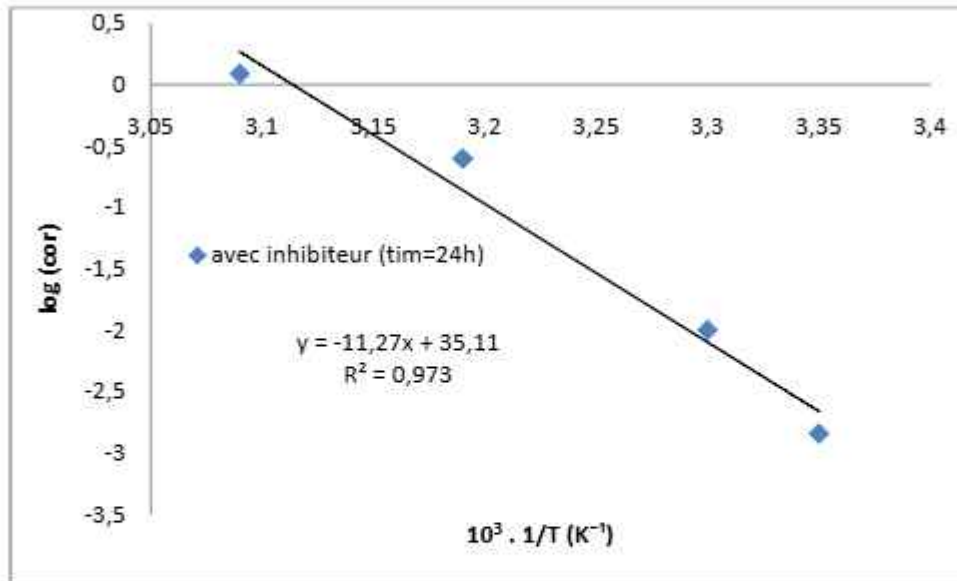


Figure III.14.c : Courbe d'Arrhenius de  $\log(V)$  en fonction de la température du milieu sans huile végétale. À 24h



**Figure III.14.d: Courbe d'Arrhenius de log (V) en fonction de la température du milieu avec l'huile végétale. À 24h**

Les valeurs d'énergies d'activation sont calculées à partir des pentes des droites d'Arrhenius (Figure III.14. a, b et c, d). Les valeurs obtenues sont regroupées sur le tableau III.5.

**Tableau III. 6 : Variation de l'énergie d'activation de l'huile végétale (Ea) de fruit de pistacia sur la surface de l'acier à différentes températures pour 1h et 24h.**

Blanc (HCl 1M)		Inhibiteur (l'huile de fruit de <i>Pistacia</i> )	
E <sub>a</sub> (énergie d'activation)(J.mol <sup>-1</sup> )			
1h	24h	1h	24h
52,79	73,77	81,65	215,92

A partir des résultats du tableau III.4, nous remarquons :

- Les valeurs de l'énergie d'activation de dissolution de l'acier au carbone en présence de l'huile sont supérieures à celles correspondant à l'acide HCl 1M seul.
- Notons que l'augmentation de l'énergie d'activation en présence de l'huile peut être attribuée à la physisorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier carbone [17, 18].
- Selon de Souza et coll. [19], les faibles valeurs de l'énergie d'activation obtenues en présence de l'huile par rapport à celles dans l'acide seul, indiquent une chimisorption

de l'inhibiteur. Pour cette raison, nous pouvons dire que les inhibiteurs de ce type sont moins efficaces dans milieux très concentrés de l'acide chlorhydrique 1M [20].

En 1965, Radovici proposa un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue :

- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_{ai} > E_a$ , qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons 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.

#### III.4. 7. L'enthalpie et l'entropie d'adsorption

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie, et ce selon l'équation suivante [21] :

$$K = \left( \frac{RT}{Nh} \right) \exp \left( \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \right) \exp \left( \frac{\Delta S_{ads}}{R} \right) \quad III.8$$

Où K : la vitesse de la réaction ;  $\Delta H_{ads}$  : l'enthalpie d'adsorption ( $J.mol^{-1}$ ) ;  $\Delta S_{ads}$  : l'entropie d'adsorption ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) ; R: Constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) ; T : température du milieu (K) ; N : nombre d'Avogadro ( $6,022.10^{23}$  Molécule.  $mol^{-1}$ ) et h : constante de Planck ( $6,626.10^{-34} J.sec.mol^{-1}$ ).

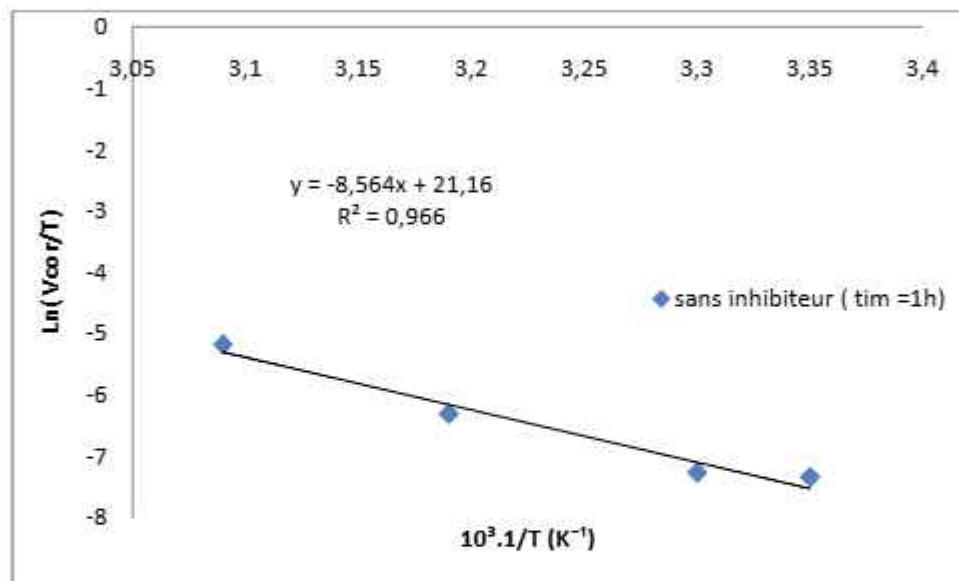


Figure III.15.a : Courbe de  $\ln (V_{cor}/T)$  en fonction  $(1/T)$  de l'acier immergé dans la solution HCl 1M pendant 1h, (a) : sans inhibiteur.

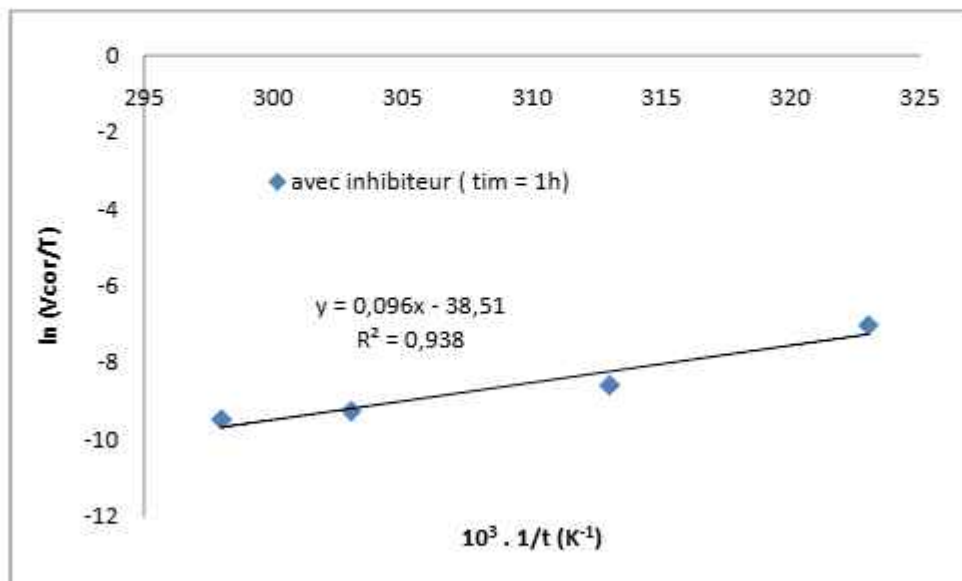


Figure III.15.b : Courbe de  $\ln(V_{cor}/T)$  en fonction  $(1/T)$  de l'acier immergé dans la solution HCl 1M pendant 1h, avec l'inhibiteur.

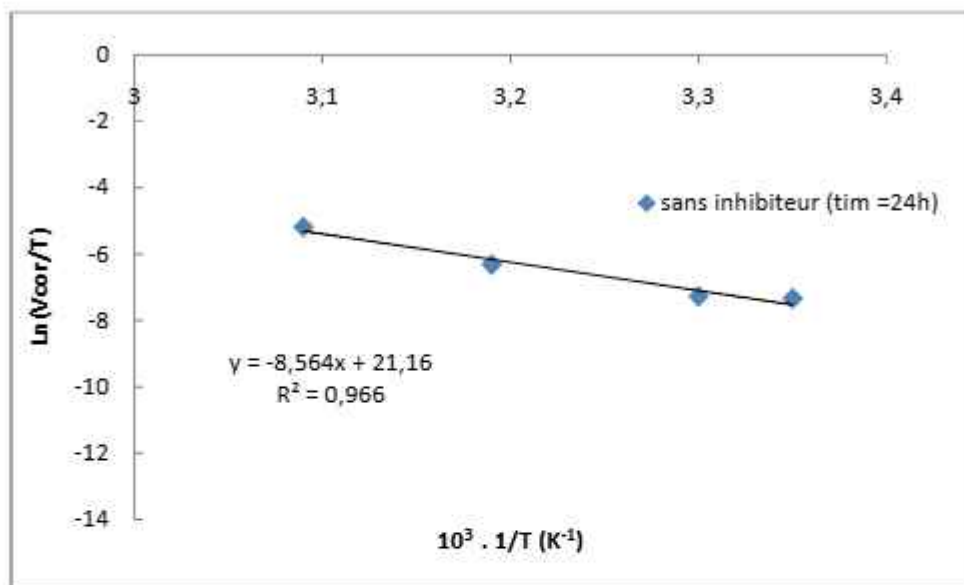


Figure III.15.c: Courbe de  $\ln(V_{cor}/T)$  en fonction  $(1/T)$  de l'acier immergé dans la solution HCl 1M pendant 24h: sans inhibiteur.



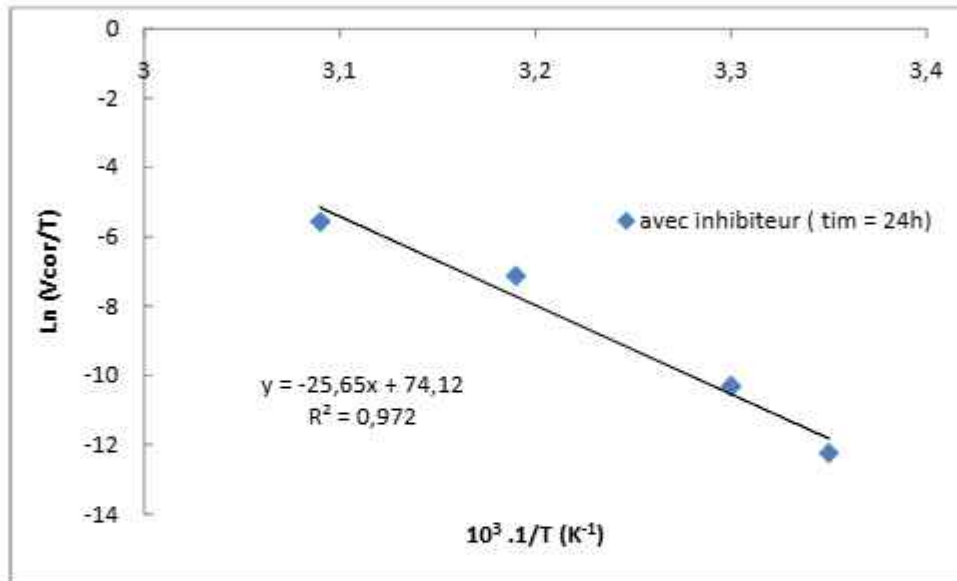


Figure III.15.d : Courbe de  $\ln(V_{cor}/T)$  en fonction  $(1/T)$  de l'acier immergé dans la solution HCl 1M pendant 24h, avec l'inhibiteur.

Les (figures III.12.a, b et c, d) illustrent la variation du  $\ln(V_{cor}/T)$  en fonction de l'inverse de la température avec et sans l'inhibiteur. Les droites obtenues ont une pente égale à  $-\left(\frac{\Delta H_{ads}}{R}\right)$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\ln\left(\frac{R}{N_h}\right) + \frac{\Delta S_{ads}}{R}$ . Grâce à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs de  $\Delta H_{ads}$  et  $\Delta S_{ads}$ . Les valeurs des enthalpies  $\Delta H$  et des entropies  $\Delta S$  sont données dans le tableau III.6.

Tableau III.7 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'huile essentielle de fruit de Pistacia sur la surface de l'acier a différentes températures pour  $t_{im} = 1h$  et 24h.

Sans inhibiteur		Inhibiteur	
$t_{im} = 1h$			
$\Delta H_{ads}(j.mol^{-1})$	$\Delta S_{ads}(j.mol^{-1}.K^{-1})$	$\Delta H_{ads}(j.mol^{-1})$	$\Delta S_{ads}(j.mol^{-1}.K^{-1})$
71,20	-21,60	-0,81	-62,27
$t_{im} = 24h$			
71,20	-21,60	213,32	50,36

A partir de l'étude thermodynamique de l'adsorption pour l'huile de fruit de pistacia, nous pouvons tirer des informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier. En effet, la physisorption, est un processus endothermique ( $\Delta H_{ads} > 0$ ). L'augmentation de l'enthalpie d'adsorption correspond à une diminution de la dissolution du métal.

La valeur négative de l'entropie standard  $\Delta S_{ads}$  en présence de l'huile végétale traduit une diminution du désordre qui intervient lors de la formation du complexe métal/molécules adsorbées [16].

Les données thermodynamiques confirment la physisorption d'huile végétale de fruit de pistacia, sur la surface de l'acier au carbone en milieu HCl 1M.

### **III. 5. Conclusion**

L'ensemble de ce travail comporte sur l'étude de l'effet inhibiteur de l'huile végétale de *Pistacia Lentiscus* vis-à-vis de la corrosion d'un acier C38 en milieu HCl 1M, cette étude nous a permis d'exploiter les propriétés inhibitrices de l'huile et tirer les points suivants :

- L'effet inhibiteur de l'huile végétale de pistacia augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et se stabilise à une valeur de 88,98% pour 1h d'immersion et une valeur maximale de 99,27% pour 24h d'immersion à 25°C.
- L'augmentation de la température affecte la vitesse de corrosion de l'acier étudié sans et avec inhibiteur. Et par conséquent, l'efficacité inhibitrice de l'huile végétale de fruit diminue au fur et à mesure que la température de l'électrolyte augmente.
- Les données thermodynamiques obtenues montrent la physisorption de l'huile végétale de fruit sur la surface de l'acier C38.

### **Références bibliographiques**

- [1] (ISO 659, 1988). ISO 659, (1988). Graines oléagineuses- détermination de la teneur en huile. International organisation for Standardisation (ISO). Geneva.
- [2] Saidi Y. et Hasnaoui F., 2003. Rapport d'activités du laboratoire de biotechnologie. ISP Tabarka.25p.
- [3] (Bekro et al. 2007), (Dohou et al. 2003), (Longanga Otshudi et al., 2000), (Tona et al., 1998) et (Randerath et Nguyen,1971).
- [4] JB. Harborne, *Phytochemical Methods. A guide to modern techniques of plant analysis*, Chapman & Hall, London (1998).
- [5] Sqalli S, Zaid A, Soulaymani R, (2007) Drug interaction With herbal medicines. *Therapeutic drug monitoring* 29(6) : 679-86.
- [6] Trease E, and Evans W. C 1987. *Pharmacognosy*, Billiare Tindall, London.
- [7] Paris, R., Moyse, H. (1969). *Précis de matière médicinale* (Tome 3). Paris: Masson et Cie.
- [8] Harborne, J.B. (1973). *Phytochemical methods*, London. Chapman and Hall, LTd, 49- 188.
- [9] Earnsworth, N R., Berderka, J.P., Moses, M. (1974). Screening of Medicinal plants. *Journal of Pharmaceulical Sciences*. 63: 457-4 59.
- [10] H. Amar, A. Tounsi, A. Makayssi, A. Derja, J. Benzakour, A. Outzourhit, « Corrosion inhibition of armco iron by 2-mercaptobenzimidazole in sodium chloride 3% media », *corr. Sci.* 49(2007) 2936-2945.
- [11] M. Faustin, « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », thèse de doctorat (2013), Université des Antilles et de la Guyane.
- [12] E. Kamis, F. Bellusci, R. M. Latanision, E. S. H. El-Ashry, *Corrosion.*, 47 (1991) 677.
- [13] F. Donahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 886.
- [14] J. Crousier, C. Antonione, Y. Massiani et J. P. Crousier, *Materials Chemistry*, 7 (1982) 587
- [15] T. Szauer, A. Brandt, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 1257.
- [16] S. Sankarapavinasam, F. Pushpanaden, M.F Ahmed., *Corros. Sci.* 32 (1991) 193.
- [17] JB. Harborne, *Phytochemical Methods. A guide to modern techniques of plant analysis*, Chapman & Hall, London (1998).

- [18] J. Volak, J. Stodola, Planets medicinal, Gründ
- [19] I.E. Gilderne, F.R. Hoffman. «des huiles essentielles ». Tome I, edition schemmal.(1912).
- [20] M. Faustin, « Etude de l'effet des alcaloides sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », thèse de doctorat (2013), Université des Antilles et de la Guyane.
- [21] I.E. Gilderne, F.R. Hoffman. «des huiles essentielles ». Tome I, edition schemmal.(1912).

## ***CONCLUSION GENERALE***



## Conclusion générale

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

Les nombreuses études consacrées, depuis plus d'une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés. Cependant la plupart de ces composés sont des substances chimiques synthétiques qui peuvent être coûteuses et dangereuses pour les êtres humains et l'environnement.

Les extraits de substances naturelles, riches sources de composés organiques naturels, se sont montrés efficaces comme inhibiteurs de corrosion pour de nombreux métaux et alliages. Ils représentent donc un moyen de remplacement possible des inhibiteurs organiques actuellement utilisés.

En rappelant que l'objet de notre travail est porté sur l'utilisation de l'huile de fruit de *Pistacia lentiscus* afin d'offrir des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M.

L'obtention de l'huile essentielle de fruit de *Pistacia lentiscus* a été accomplie par l'extracteur de Soxhlet.

Les tests phytochimiques de l'extrait de fruit de *Pistacia* montrent clairement que la plante est riche en quantités importantes de substances organiques. Ces substances généralement sont hétérocycliques aromatiques tel que : Tanins, Saponoside, Flavonoïdes. Pour ces raisons nous avons essayé de l'utiliser comme un inhibiteur de corrosion dans un milieu corrosif.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'huile essentielle a été subdivisée en deux axes principaux : Le premier consiste à déterminer l'efficacité inhibitrice de l'huile à différentes concentrations vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl.

La deuxième partie est consacrée sur l'effet de la température du milieu d'immersion. Cette étude a été effectuée pour une concentration optimale et pour deux temps d'immersion différents (1h et 24 h) d'immersion. Cette partie permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée sur la surface métallique.

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration de l'huile de fruit de *Pistacia* montrent que la courbe de la variation de la vitesse de corrosion de l'acier diminue avec l'augmentation de la concentration de l'huile. Une efficacité maximale est obtenue de l'ordre de 90 % et 99 % respectivement pour une concentration de 1,5 g/l à 1h et 24h d'immersion.

L'adsorption de l'huile sur la surface de l'acier en milieu acide chlorhydrique à 25°C pour les deux d'immersion suit l'isotherme de Langmuir. Ce dernier montre que la couche formée est mono moléculaire c'est-à-dire chaque site s'occupe une seule molécule de l'huile essentielle de fruits de *Pistacia*. La valeur négative de ( $\Delta G$ ) indique que le processus d'adsorption est spontané

La variation de la température du milieu nous a permis, tout d'abord, d'avoir des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée sur la surface métallique, en quantifiant plusieurs paramètres thermodynamiques, à savoir, les énergies d'activation  $E_a$ , les enthalpies d'activation ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) et les entropies d'activation ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ).

L'augmentation de la température a été réalisée pour les deux temps d'immersion (1h et 24h). Cette augmentation diminue l'efficacité inhibitrice jusqu' à une valeur de l'ordre de 78% et 32% respectivement à temps d'immersion d'une heure et 24h conduisant la détérioration partielle de la couche formée et favorisant l'infiltration de l'électrolyte vers le substrat ce qui permet à la dissolution de l'acier.

L'énergie d'activation ( $E_a$ ) du processus qui est plus élevée en présence de l'inhibiteur révélant que l'adsorption physique plus dominante que la chimisorption ce qui permet à dire que l'adsorption se fait par des liaisons de Van Der Wals (liaisons faible).

La valeur positive de l'enthalpie d'adsorption ( $\Delta H_{ads}$ ) montrant que le phénomène d'adsorption est un processus endothermique entre les molécules de l'huile essentielle de fruit de *Pistacia* et la surface de l'acier.

La valeur négative de l'entropie d'adsorption ( $\Delta S_{ads}$ ) indique que la fixation de ces molécules est ordonnée.

D'après les interprétations, nous pouvons dire, que la formation de la couche de l'huile empêche ou retarde la dissolution de l'acier formant une barrière protectrice entre l'électrolyte et le substrat (acier).

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