

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de DJILALI BOUNAAMA DE KHEMIS MILIANA



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Technologie

Mémoire du Projet de Fin d'Études

Pour l'obtention de diplôme

Master

En

Génie Des Procédés

Spécialité :

Génie Pharmaceutique

Thème :

Etude d'activité antimicrobienne, antioxydant et anti corrosion

D'un inhibiteur vert en milieu Acides

Encadré par : Mr. KHADRAOUI. AbK

Devant le jury composé de :

- Présidente :
- Examineur :
- Examineur

Présenté par :

- *Bentiba hadjer*
- *Ilmain chaimaa*

Année universitaire : 2019 / 2020



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

mes parents .. Ahmed et Malika pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études Que dieu leur procure bonne santé et longue vie., A mes chères sœurs Ismahane, fathia Aicha, Lila, Ilham et Hiba. Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

Et bien sur A mon frère Mohamed pour leur appui et leur encouragement

A toute ma famille, et mes amis, A mon binôme Chaima. Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

Hadjer





DEDICACE

*A mes parents, Pour vos mains qui ont tant travaillées, Pour
votre cœur qui m'a tant donné*

*Pour votre sourire qui m'a tant réchauffé, Pour vos yeux qui
furent parfois mouillés, Pour vous qui m'avez tant aimé.*

*A mes très chères sœurs : khadidja, imen dounia amani , ines et
sara*

A mon très cher frère : miliani

A mes Neveux : Hicham, Yasser et younes

A mes Nièces : aicha et ines

A mon binôme hadjer

A tous mes amis

A Toute la promotion de génie pharmaceutique 2019/2020

Chaïmaa





Remerciements

Nous tiens tout d'abord à remercions Dieu, le tout-puissant de nous avoir donnée la volonté pour réaliser ce travail.

En second lieu, nous tenons à remercier très chaleureusement notre encadreur **Mr A.KHADRAOUI**.

qui nous a honoré en acceptant de diriger ce travail, pour ses encouragements, ses conseils, sa disponibilité et surtout pour sa patience dans la correction de ce mémoire.

Nos remerciements s'étendent également à tous nos enseignants du département de sciènes De technologie impliqués dans notre université durant les 5 années des études.

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 prés ou lion A l'élaboration de ce mémoire



Résumé

L'intérêt croissant pour les plantes naturelles ces derniers temps est apparu du fait de la présence d'éléments très efficaces possédant de nombreuses propriétés biologiques utiles.

Dans ce contexte s'inscrit le présent travail de recherche dont le but principal est une études comparative relative a l'activités antioxydantes, antimicrobiennes et anticorrosion des différents extraits de thymus.

Les résultats de l'étude comparative de l'activité antioxydante, par différentes méthodes (DPPH ,ABTS,FRAP)En s'appuyant sur ces différents résultats, nousavons constaté que les huiles essentielles de Thymus étudiées, possèdent une très bonne activité antioxydante

D'après les résultats obtenus, par l'étude comparative nous avons constaté que, l'activité antimicrobienne par différentes méthodes et CMI le thymus possède un large spectre d'action vis à vis de toutes les bactéries et levures testées. Ainsi qu'elle est bactéricide et fongicide par sa riche composition en produits phénoliques.

Aucours de cette étude nous avons réalisé également l'efficacité inhibitrice des extraits de thymus vis-à-vis la corrosion de l'acier en milieu acide par des méthodes gravimétrique et électrochimique Les mesures électrochimiques montrent que le thymus confirme son bon pouvoir inhibiteur de corrosion surtout à faibles concentrations.

Mots clés : thymus, l'activités antioxydantes, l'activité antimicrobiennes ,l'activité anticorrosion, inhibiteur.

Abstract

The increasing interest in natural plants in recent times has arisen due to the presence of very effective elements with many useful biological properties .

In this context, the present research work, the main goal of which is a comparative studies relating to activities antioxidants, antimicrobial and anticorrosion of the various thymus extracts.

The results of the comparative study of antioxidant activity, by different methods (DPPH, ABTS, FRAP) Based on these different results, we have found that the essential oils of Thyme studied have very good antioxidant activity 'after the results obtained, by the comparative study we found that, the antimicrobial activity by different methods and MIC the thymus has a broad spectrum of action with respect to all the bacteria and yeasts tested.

As well as being bactericidal and fungicidal by its rich composition in phenolic products. During this study we also realized the inhibitory efficacy of thymus extracts vis-à-vis corrosion of steel in an

acidic medium by gravimetric and electrochemical methods Electrochemical measurements show that thym

Keywords: thymus, antioxidant activity, antibacterial activity, corrosion activity , inhibitor.

ملخص

نشأ الاهتمام المتزايد بالنباتات الطبيعية في الآونة الأخيرة بسبب وجود عناصر فعالة للغاية مع العديد من الخصائص البيولوجية المفيدة.

في هذا السياق يقع العمل البحثي الحالي ، والهدف الرئيسي منه هو دراسة مقارنة تتعلق بأنشطة مضادات الأكسدة ومضادات الميكروبات والتآكل لمستخلصات الغدة الصعترية المختلفة.

نتائج الدراسة المقارنة لنشاط مضادات الأكسدة ، بطرق مختلفة (DPPH ، ABTS ، FRAP) بناءً على هذه النتائج المختلفة ، وجدنا أن الزيوت الأساسية للزعرور المدروسة لها نشاط مضاد للأكسدة جيد جدًا

من النتائج التي تم الحصول عليها ، من خلال الدراسة المقارنة وجدنا أن النشاط المضاد للميكروبات بطرق مختلفة و MIC للغدة الصعترية له طيف واسع من الإجراءات ضد جميع البكتيريا والخمائر التي تم اختبارها. فضلًا عن كونه مبيد للجراثيم والفطريات بتركيبته الغنية بالمنتجات الفينولية.

خلال هذه الدراسة ، أدركنا أيضًا الفعالية التثبيطية لمستخلصات الغدة الصعترية في مواجهة تآكل الفولاذ في وسط حمضي بطريقتين قياس الجاذبية والكهروكيميائية. وأظهرت القياسات الكهروكيميائية أن الغدة الصعترية تؤكد قدرتها الجيدة على تثبيط التآكل. خاصة بتركيزات

الكلمات المفتاحية: الغدة الصعترية ، نشاط مضادات الأكسدة ، نشاط مضاد للميكروبات ، نشاط مضاد للتآكل ، مثبط

Liste des figures

Figure I-1- Types de corrosion	5
Figure I-2- Corrosion généralisé	6
Figure I-3 : les différentes formes de corrosion localisée	7
Figure I- 4: Représentation schématique du phénomène de corrosion érosion	8
Figures I -5- corrosion par piqure	8
Figure I-6. Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.	9
Figures I -7 corrosion caverneuse	9
Figure I-8 : La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique	10
Figure I-9 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique	11
Figure I -10 La corrosion galvanique	12
Figure I11 : Représentation schématique de quelques types d'attaque localisée	13
Figure I –12. Classification des inhibiteurs de corrosion	18
Figure I-13 : Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	19
Figure I –14: Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide. 20	20
Figure.I.15.: Représentation du processus d'inhibition cathodique(a)sansinhibiteur, (b) avec inhibiteur 21	21
Figure. I.16. : Représentation du processus d'inhibition cathodique(a)sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	21
Figure .17. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique 23	23
Figure II.1 : Aspects morphologiques de <i>Thymus vulgaris</i> 27	27
Figure II .2: le thymol 33	33
Figure II. 3: Formule structurale de thymol 33	33
Figure II.4: Formation de l'ABTS par un oxydant persulfate de potassium 37	37

figure II .5 : dépôt des disques et détermination de la CMI	
Figure II.6: Illustration de la méthode des micro-atmosphères 40	40
Figure II .7: Illustration de la méthode des aromatogrammes sur boîte de Pétri40	40
Figure II .8: Méthode de micro-dilution	41
Figure II .9: Méthode de macro-dilution	41
Figure II.10 : Détermination de la CMI par dilution en milieu gélosé.42	42
Figure III.1: activité de piégeage du radical DPPH des huiles essentielles de thymus satureioides, thymus vulgaris	49
Figure III.2 : Pourcentage d'inhibition de radical libre DPPH en fonction des différentes concentrations des extraits des feuilles étudiée.	49
FigureIII.3: Pourcentage d'inhibition de radical libre DPPH en fonction des différentes concentrations des extraits des fleurs étudiées.	50

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Taux de la corrosion et la tenue convenable	7
Tableau .I2. les facteurs influent la corrosion 14	14
Tableau II.1 : Teneur en polyphénols (en µg EAG/mg d'extrait) dans l'infusion aqueuse duThymus vulgaris 28	28
Tableau II.2 : Classification botanique du thym 28	28
Tableau II.3 : Localisation des principales espèces du thym en Algérie30	30
Tableau II.4 : Utilisations traditionnelles du Thym.31	31

Liste des abréviations

ISO	International Standard Organization
Vcorr	Vitesse de corrosion
Vads	Vitesse d'adsorption
Vdes	Vitesse de désorption
Δm	Perte de masse
ABTS	Acide 2,2'-Azino-Bis(3-éthylbenzoThiazoline-6-Sulphonique)
DPPH	2,2-DiPhényl-PicrylHydrazyle
ERO	Espèces Réactives de l'Oxygène.
FRAR	Ferric ion Redicing Antioxidant Parameter
Fe	Fer
Fe²⁺	Ion ferreux
Fe³⁺	Fer ferrique.
HE	Huile essentielle
H₂O₂	Peroxyde d'hydrogène.
IC₅₀	Concentration qui inhibe 50% des radicaux Libres
CMI	Concentration Minimal Inhibitrice
CMB	Concentration Minimal Bactericide

Sommaire

Dédicaces

Remerciement

Résumé

Listes des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

Chapitre I : La Corrosion et protection

I.1. Généralités..... 2

I.2. Définition de la corrosion 3

I.3. Les différents modes de corrosion 4

I.3.1. Corrosion chimique 4

I.3.2. Corrosion électrochimique..... 4

I. 3.3. Corrosion bactérienne 5

I. 4. Morphologie de la corrosion 5

I.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée 5

I.4.2. Corrosion localisée 6

4.2.1. Corrosion par érosion..... 7

4.2.2. Corrosion par piqûres 8

4.2.3. Corrosionpar crevasse 9

4.2.4. Fragilisation par l'hydrogène 10

4.2.5. Corrosion sous contrainte 10

4.2.6. Corrosion intergranulaire 11

4.2.7. Corrosion galvanique 11

4.2.8. Corrosion sélective 12

4.2.9. Corrosionpar frottement 12

4.2.10. Corrosion filiforme.....	12
I.5. Facteurs de corrosion.....	13
I.6.-Moyens de lutte contre la corrosion.....	14
I. 6.1.Protection par revêtements.....	15
I .6.2 Protection électrochimique.....	15
I.6. 3 protection par inhibition.....	15
I.7. Les inhibiteurs de corrosion	16
I.7.1 Définition	16
I.7.2 Mécanismes et principes d'action	16
I.7.3 Propriétés	16
I.7.4 Utilisations	17
I.7.5 - Les classes d'inhibiteur.....	17
I.7.5.1.Les inhibiteurs organiques	18
I.7.5.2.Inhibiteurs inorganiques	19
I.7.5.3. Les inhibiteurs minéraux	20
I.7.5.4. selon le Mécanismes d'action électrochimique	20
I.7.5. 5. Mécanismes d'action interfaciale	21
a. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique	22
b. Formation d'un film intégrant	22
I.7.6. Comportement des inhibiteurs en milieu acide	23
I.7.6 .1. Types d'adsorption.....	23
a- Adsorption physique	23
b .Chimisorption	23
I.8. Les méthodes d'évaluation de la corrosion.....	23
I.8.1. Détermination de la vitesse de corrosion.....	24
I.8.2 La gravimétrie	24
I.8.3.Méthodes électrochimiques.....	25

Chapitre II : Activité biologique de la plante

II.1 Généralité sur le Thym	26
II.1.1 Historique	26
II.1.2 Caractéristiques botaniques.....	26
II.1.2. 1 Description.....	27
II. 1.2. 2 Composition chimique	27
II. 1.2. 3 Classification	28
II.1. 3 Répartition géographique	29
II. 1. 3 .1 Dans le monde	29
II. 1. 3. 2 En Algérie	29
II.1.4 Principale utilisations du Thym.....	30
II.1.5 Activité pharmacologique du Thym.....	31
II.1.6 Huile essentielle du thym	32
II.2. Thymol	33
II.2.1 Extraction de thymol	34
II.2.2 Activités biologiques de thymol.....	34
II.2. 2.1 Activité antimicrobienne du thymol.....	34
II.3 activité antioxydant et stress oxydant	35
II.3.1 Historique.....	35
II.3.2 Le stress Oxydant.....	35
II.3.3 Les radicaux libres.....	35
II.3. Méthodes d'évaluation de la présence d'antioxydants dans les plantes	36
II.3.4.1 Test de piégeage du radical libre DPPH.....	36
II.3.4.2 Test de la réduction du fer FRAP	37
II.3.4.3 Test d'ABTS•+.....	37
II .4. Activité antibactérien.....	38
II .4 .1 Généralité	38
II.4.2 Evaluation de l'activité antimicrobienne des HE	38

II.4 .3.Principales méthodes.....	38
II.4.3.1. Méthode de diffusion en disque dans un milieu gélosé (L'Aromatogramme).....	39
II.4.3.2.Méthode de dilution	40
II.4.4. Les principales substances antimicrobiennes.....	41
II.4.4.1. Les antibiotiques.....	42
II .4.4.2. Les composés phénoliques.....	42
II .4.5.Activité antibactérienne.....	43
II.4.5 .1 .Propriétés antibactériennes	43
II.4.5 .2 .la méthode de l'activité antibactériennes	43
II.4.5 .2 .1. Préparation du milieu de culture	43
II.4.5 .2 .2. Stérilisation du matériel.....	43
II.4.5 .2 .3. Préparation des dilutions d'extraits deR. alaternus.....	43
II.4.5 .2 4. Préparation de l'inoculum.....	43
II.4.5 .2 .5. Ensemencement et dépôt des disques	44
II.4.5 .2 .6. Lecture des antibiogramme.....	44
II.4.5 .2 .7. Détermination des CMI et CMB.....	44

Chapitre III: les travaux ultérieur

Première partie : Etude de l'activité antioxydant	45
III.1Evaluation d'Activité antioxydante des huiles essentielles.....	47
III.1.1. Piégeage du radical libre DPPH.....	49
III.1.2Piégeage du radical ABTS	51
Deuxième partie : Etude de l'activité antimicrobienne.....	52
III 4. Activité antimicrobienne	53
III. 4.1. Aromatogramme sur milieu solide	53
III. 4.2. Détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI) et (CMB)	54
Troisième partie : Evaluation de l'activité anticorrosive :	
III.3 Techniques d'évaluation de l'efficacité inhibitrice de corrosion.....	55
III.3.1Mesures gravimétrique.....	56
III.3.2Méthodes électrochimique	57

Conclusion

Référence bibliographiques

Introduction

Général

Introduction

L'utilisation des Plantes Aromatiques et Médicinales (PAM) dans différents domaines (pharmacie, parfumerie, cosmétique et agroalimentaire) est due principalement à leurs propriétés thérapeutiques, organoleptiques et odorantes). Ainsi, ces plantes renferment un nombre très élevé de composés chimiques (huile essentielle, flavonoïdes, quinone, vitamine, saponines, caroténoïdes, terpènes, polyphénols, alcaloïdes, etc) de propriétés physico-chimiques très variées et qui ont des activités biologiques différentes (antimicrobienne, antioxydante, anticorrosion, antivirale, ...) [1]

La situation géographique de l'Algérie en fait un pays riche en espèces végétales, beaucoup d'entre elles sont dotées de vertus thérapeutiques par le biais des métabolites secondaires qu'elles synthétisent et constituent une source inépuisable de principes actifs ; les huiles essentielles comptent parmi les plus importants et les plus méritants d'entre eux. C'est à cette dernière catégorie qu'appartient *Thymus* l'espèce qui constitue le thème de notre étude. [2]

Le *Thymus* regroupe un grand nombre d'espèces, avec souvent à l'intérieur de celui-ci des chimio types très différents les uns des autres.

. Les espèces du genre *Thymus* (Lamiaceae) sont des plantes vivaces aromatiques largement utilisées dans le bassin méditerranéen. Plusieurs études ont mis en évidence, chez les espèces du genre *Thymus*, une forte activité antibactérienne, antifongique, antivirale, et antioxydante et anticorrosion ce qui justifie le choix du sujet de notre travail. [3]

La majorité des espèces de *Thymus* est caractérisée par la richesse de leur huile essentielles en monoterpènes, en particulier le composé phénolique thymol et son isomère le carvacrol, accompagnée d'une série de composés plus ou moins biologiquement actifs, tels que l'eugénol, le p-cymène, le terpinène, le linalol, le géraniol et le bornéol. [4]

D'autre part le thym possède des atouts considérables grâce à la découverte progressive de leurs applications dans les soins et beauté, ainsi que leurs utilisations dans d'autres domaines d'intérêts économiques selon l'OMS. Leurs nombreux usages font qu'elles connaissent une demande de plus en plus forte sur le marché mondial [5] Elles ont un potentiel thérapeutique énorme pour guérir plusieurs maladies infectieuses) [6].

Dans ce contexte s'inscrit le présent travail de recherche dont le but principal est d'étudier les activités antioxydantes, antimicrobiennes et anticorrosion des différents extraits organiques. La

plupart des recherches ont étudié les huiles essentielles, alors que certaines d'entre elles ont étudié les extraits organiques et aqueux.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres qui se termine par une conclusion.

Le premier chapitre : est consacré à une présentation générale relative à la corrosion des aciers dans les milieux acides, particulièrement avec une bibliographie exhaustive sur les inhibiteurs verts de corrosion dans les milieux acides, les méthodes de protection et les différentes techniques d'évaluation de la corrosion .

Le deuxième chapitre : la première partie est une synthèse bibliographique consacrée à l'étude des plantes médicinales, description botanique, les propriétés thérapeutiques de l'espèce *Thymus vulgaris*. Le deuxième partie vis a L'étude de l'activité biologique tel que de l'activité antioxydant et antimicrobienne les méthodes et les différentes techniques d'évaluation de ces activité.

Le troisième chapitre : dans ce chapitre une étude comparative approfondie a été effectuée entre les résultats des recherches documentaires préalables inscrites dans le même contexte de notre recherche. Elle est subdivisée en trois parties essentielles :

- **La première partie** L'activité antioxydant à été étudiée avec trois différentes méthodes : technique de piégeage du radical libre DPPH, ABTS.
- **Le deuxième partie :** L'effet antimicrobien été étudiée avec deux différentes méthodes : l'aromatogramme avec détermination des concentrations minimale inhibitrice (CMI), bactéricide (CMB) et fongicide(CMF).
- **Le troisième partie** Au cours de cette étude nous avons déterminé l'efficacité inhibitrice des extraits de thym vis-à-vis la corrosion de l'acier en milieu acide par deux méthodes (électrochimiques et d'étude gravimétrique).

Chapitre I :

La corrosion et protection

I.1- Généralités

I.2-Définitions de la corrosion :

La corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement [7]. Il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible: elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue.

Du point de vue étymologique le terme «corrosion» vient du mot latin «corroder » qui signifie ronger, attaquer. Elle a été définie de plusieurs manières à cause de la diversité des environnements rencontrés.

La définition qui apparait décrire mieux ce phénomène de corrosion est celle retenue par la norme ISO: interaction physico-chimique entre le métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. Cette interaction est généralement de nature électrochimique. [8]

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [9]. La corrosion d'un métal ou d'un alliage pouvant être de différentes formes : uniforme, localisée, etc, et se développe selon différents processus, qui caractérisent chacun un type de corrosion.

On estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconde [10]. Or, la corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les matériaux tels que les polymères et les céramiques..., elle résulte d'interactions chimiques et / ou physiques entre le matériau et son environnement.

Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- transformation de l'acier en rouille,
- fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque
- corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz,
- dégradation du PVC par le rayonnement ultraviolet,
- attaques des briques réfractaires par les laitiers,

- attaque d'un verre minéral par une solution alcaline.

I. 3. Modes de corrosion :

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion.

D'une façon générale, la corrosion peut être de trois types:

- corrosion chimique (sèche)
- corrosion électrochimique
- corrosion bactérienne.

I.3.1. Corrosion chimique :

La corrosion chimique est généralement connue comme la corrosion ne fait pas intervenir le passage d'un courant électrique entre le solide et le gaz et/ou liquide. Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux (c'est le cas de l'oxygène qui a été le plus étudié), apparaît un phénomène de la corrosion sèche. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même [11].

- C est le résultat de l'attaque d'un métal par un gaz à des températures élevées

La réaction qui se produit est de la forme :



I.3.2. Corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique est le type le plus fréquent mais aussi le plus dangereux pour les métaux [12]. Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le réactif, conduisant à la formation d'une pile électrochimique. La tendance d'un métal à se corroder dans un électrolyte conducteur implique deux réactions distinctes :

La dissolution du métal, au cours de laquelle les atomes du réseau métallique passent en solution cédant des charges négatives [13].



™ La réduction d'une espèce oxydante qui se trouve dans le milieu :



I.3.3. Corrosion bactérienne (biocorrosion) :

Dans ce type d'attaque les micro-organismes peuvent intervenir dans la corrosion d'une ou de plusieurs façons [14] :

- Action directe sur les taux de réaction anodique ou cathodique.
- Modification de la résistance des films métalliques par leur métabolisme ou leurs produits. ™
Création de milieux corrosifs. ™
- Croissance et multiplication des micro-organismes avec création des cellules électrochimiques à la surface des métaux.

I. 4. Morphologie de la corrosion:

Les mécanismes mis en jeu dans le processus de corrosion sont très divers ce qui conduit aux différents types et formes de corrosion. En général, ces formes se répartissent en deux grandes familles: la corrosion généralisée et la corrosion localisée [15]

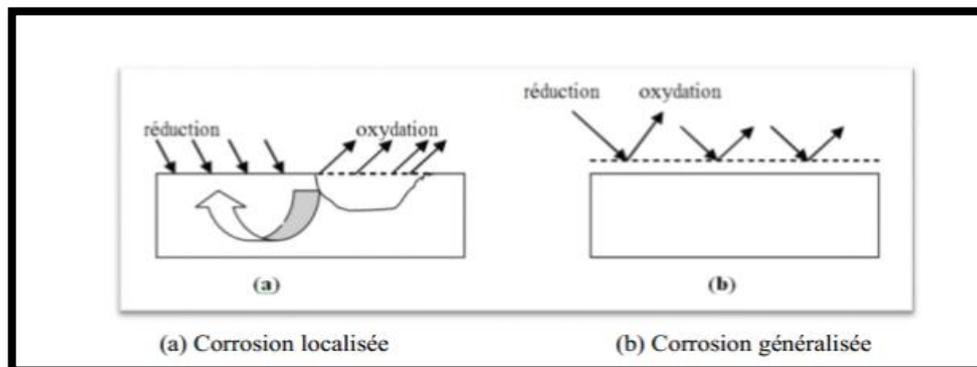


Figure I-1-Types de corrosion

I.4 .1. Corrosion généralisé :

Il se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée, appelée aussi corrosion uniforme. Elle survient dans le cas d'un environnement homogène (la température, de pression ou des concentrations sont ont les mêmes valeurs sur le long de l'interface) et lorsque le métal lui même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. 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) [16].

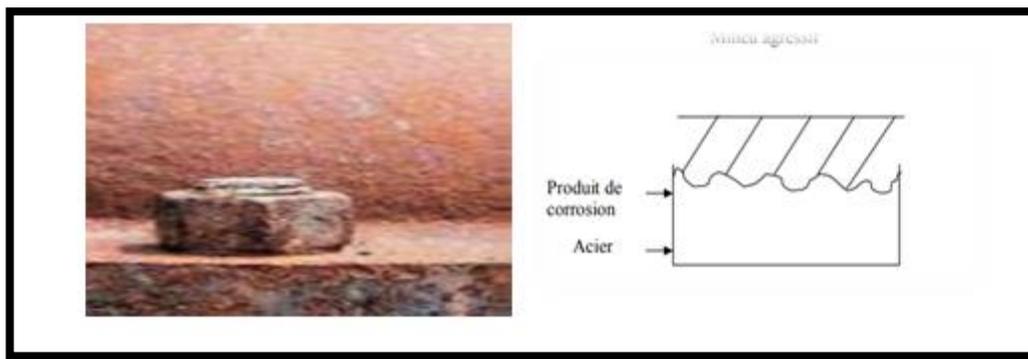


Figure I-2- Corrosion généralisé

Elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps ou par perte en poids par unité de surface, et par unité de temps. [17]

$$\text{Taux de corrosion} = \frac{(\text{Masse perdue en g}) \text{ pendant } t \text{ heures} \times 8750}{\text{Surface en mm}^2 \text{ du métal} \times (\text{densité}) \times \text{temps en heures}} \quad (\text{I.4})$$

Classification :

Taux de corrosion peut s'exprime par :

Mdd : milligrammes par dm² et par jour (milligrams by dm² and day)

Mm/an: millimètres par an

Ipy: pouces par an (inches per year)

Mpy : millième de pouce par an (1mpy = 0,025mm/an)

Taux de corrosion	Tenue
< 0.002 iPY	Excellente
<0,05 mm/an	Excellente
0,002 à 0,005 iPY	Bonne
0,05 à 0,130 mm/an	
0,005 à 0,05 ipy	Satisfaisante
0,130 à 1,25 mm/an	
>0,05 ipy	Non satisfaisante
>1,25 mm/an	

Tableau I-1 : Taux de la corrosion et la tenue convenable

I.4.2. Corrosion localisée :

La corrosion localisée est définie comme étant une attaque qui se déroule en un milieu spécifiquement anodique d'une surface d'un matériau. Dans ce cas de réaction, on distingue clairement les zones anodiques et cathodiques [18]. Il existe différents types de corrosion localisée des aciers inoxydables :

La corrosion localisée en milieux neutres regroupe [19] :

- La corrosion sous contrainte
- La corrosion par piqûres
- La corrosion caverneuse
- La corrosion intergranulaire

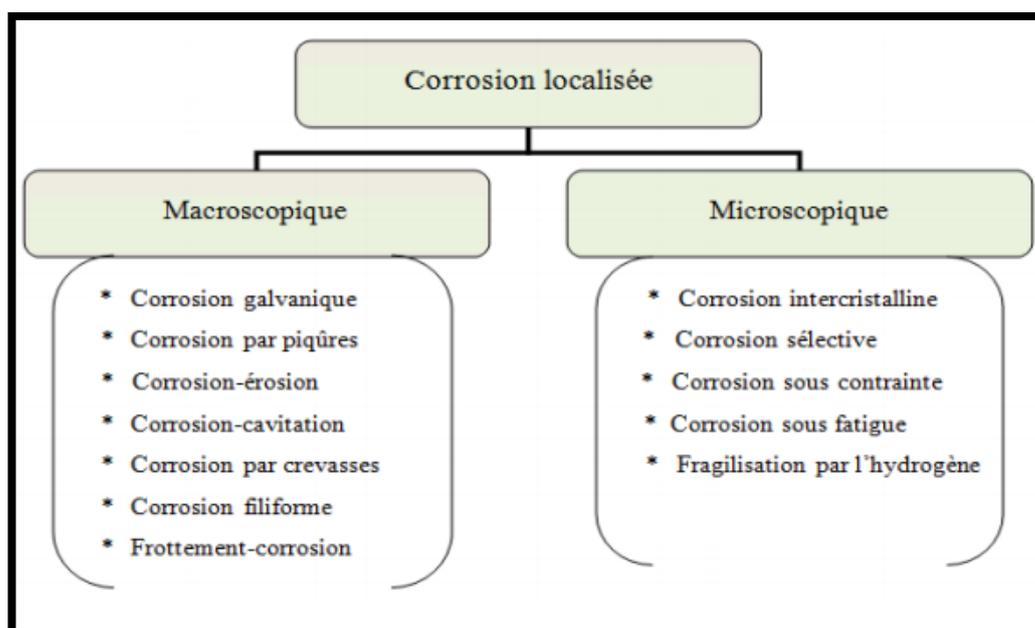


Figure I-3 : les différentes formes de corrosion localisée

I .4.2.1. La corrosion érosion :

Elle est à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière; elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

Cette forme est produite par l'écoulement d'un fluide corrosif sur une surface métallique .Le métal est éliminé en surface sous la forme d'ions dissous, ou encore sous la forme de produits solides de corrosion [20] .

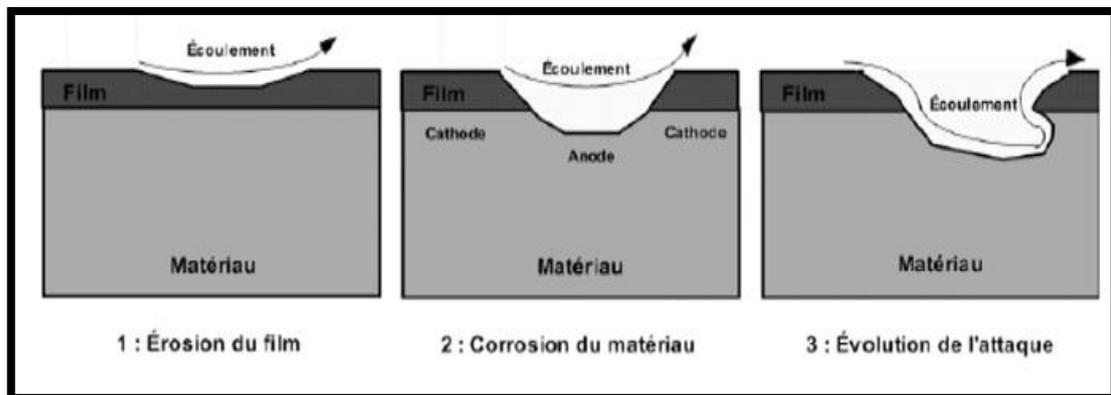


Figure I- 4: Représentation schématique du phénomène de corrosion érosion

I .4.2.2. Corrosion par piqûre :

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres [21]



Figures I -5-corrosion par piqure

Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les halogénures (chlorures...), sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium). Cette forme de corrosion comprend au moins deux étapes, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation (Figure I.6). [22]

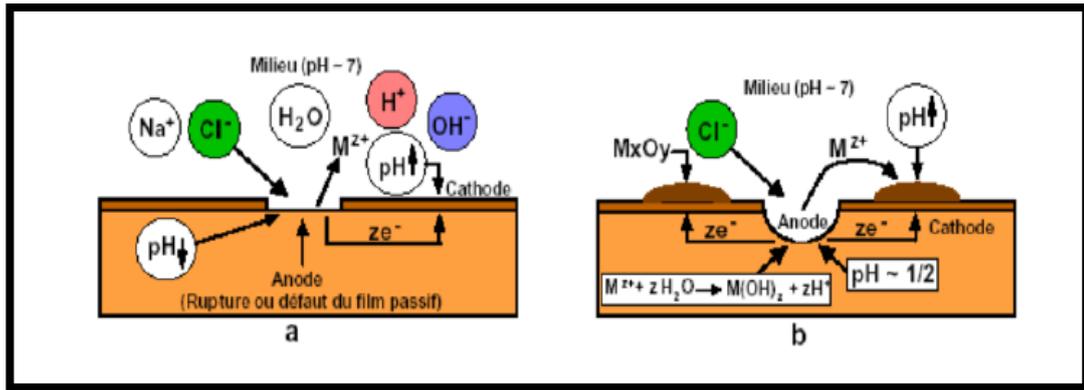
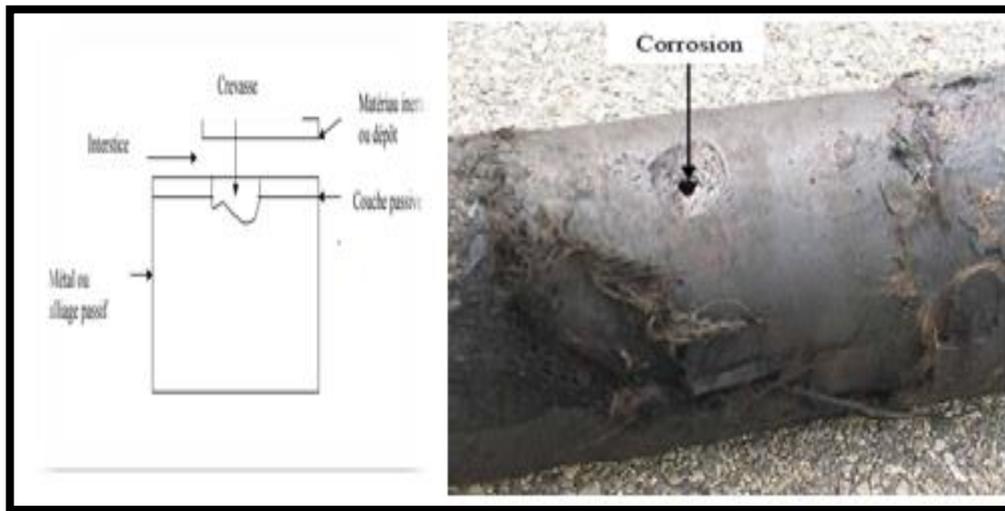


Figure I-6. Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre

I.4.2.3 Corrosion par crevasse :

Appelée aussi corrosion caverneuse, elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène. l'attaque s'étend en largeur a la surface de l'interstice ou sous le dépôt et non pas en profondeur comme corrosion pour les piqûres [23]



Figures I -7corrosion caverneuse

I.4.2.4 Fragilisation par l'hydrogène:

L'hydrogène peut pénétrer dans le métal quand il est produit à l'interface métal-film d'oxyde lors d'une réduction liée à la corrosion. En fond de fissure, le métal est nu .Il réagit avec l'eau et libère de l'hydrogène naissant qui se concentre aux joints des grains et facilite une décohésion inter cristalline.

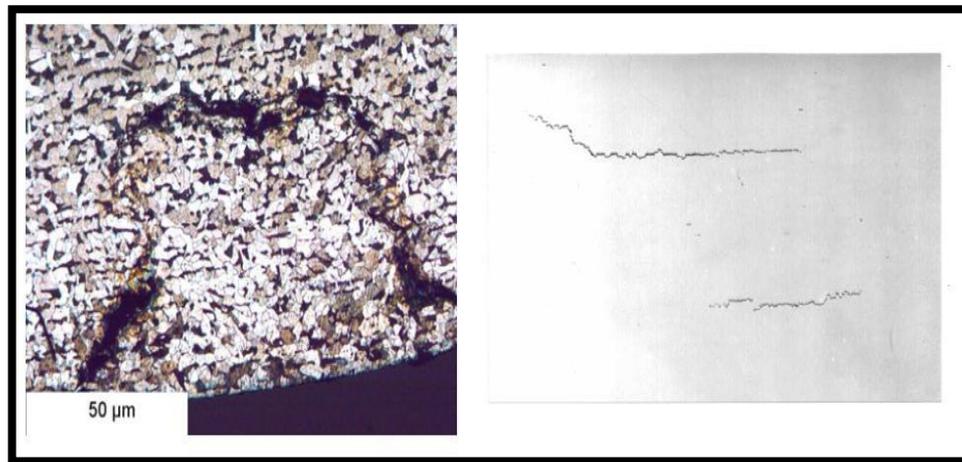


Figure I-8 : La fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique

I .4.2.5- La Corrosion sous contrainte :

Est le résultat de l'action simultanée d'un milieu corrosif et d'une contrainte mécanique. Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. Ce sont les contraintes de tension, qui sont dangereuses ; les contraintes de compression exerçant au contraire une action protectrice.

Les pertes en poids sont généralement très faibles et sans commune mesure avec l'ampleur des dégâts

I .4.2.6. -La Corrosion inter granulaire :

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau (Figure I.9). En effet, ces derniers en constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains.

➤ Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide.

➤ Cette forme de corrosion qui peut conduire à la ruine d'une installation avec une perte

de matière relativement faible est souvent difficile à détecter par un examen non destructif. Elle peut survenir dans les alliages d'aluminium, associée à la formation d'intermétalliques comme Al_3Mg_2 ou $CuAl_2$ et s'explique alors par un effet de couplage galvanique ou d'appauvrissement en cuivre. Les cas les plus fréquents de corrosion inter granulaire concernent toutefois les aciers inoxydables.

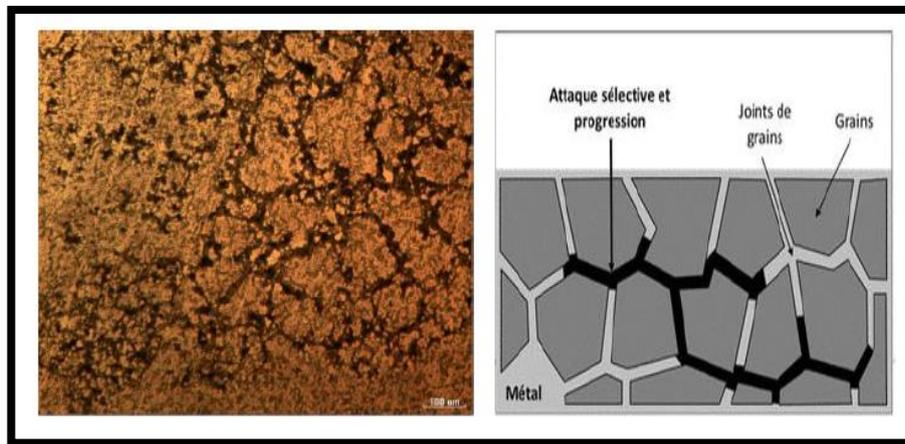


Figure I-9 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique

I.4.2.7 Corrosion galvanique:

Elle est due à un contact entre des matériaux de nature différente exposés au même milieu conducteur appelé électrolyte. Cette situation est appelée "couplage galvanique", la corrosion galvanique fonctionne comme une pile qui constituée de deux électrodes plongent dans une solution électrolyte qui est en général une solution diluée d'acide. Les deux électrodes sont reliées extérieurement par un circuit électrique qui assure la circulation des électrons.

Par exemple : dans la figure suivante :

- H_2SO_4 . → L'électrolyte
- Zn. → Anode
- Cu. → Cathode
- L'anode en Zn est oxydée : $Zn + 2 e^- \rightarrow Zn^{2+}$ (I.5)

Sur la cathode en cuivre il y a réduction des H^+ : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (I.6)

Cette pile produise de l'électricité en consommant du zinc (moins noble) par rapport au cuivre (plus noble).

Les conditions de cette corrosion :

- Métaux de nature différente (potentiel différent)
- Présence d'un électrolyte.
- Continuité électrique entre les deux métaux [24]

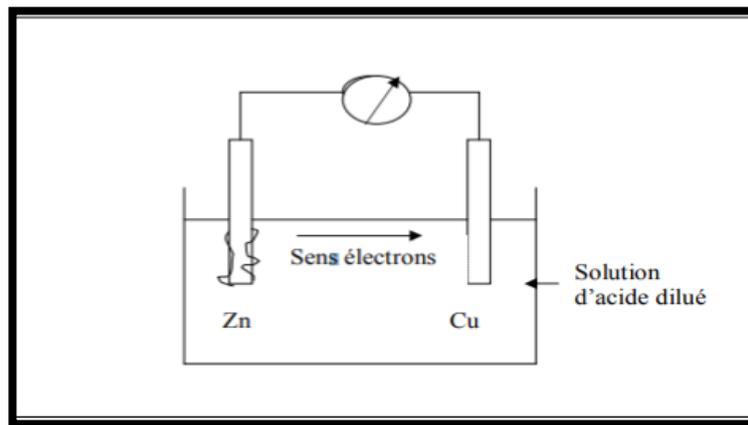


Figure I -10 La corrosion galvanique

I .4.2 .8 Corrosion et dissolution sélective : C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

I .4.2.9 Corrosion par frottement: C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces.

I .4.2.10. Corrosion filiforme : Ce type est souvent associé à la présence d'un revêtement protecteur semi perméable à l'eau et à l'oxygène (peinture, vernis...). L'attaque se manifeste par des filaments émis dans tout les sens à partir d'un défaut. L'eau et l'oxygène sont les principales causes à l'origine de cette dégradation

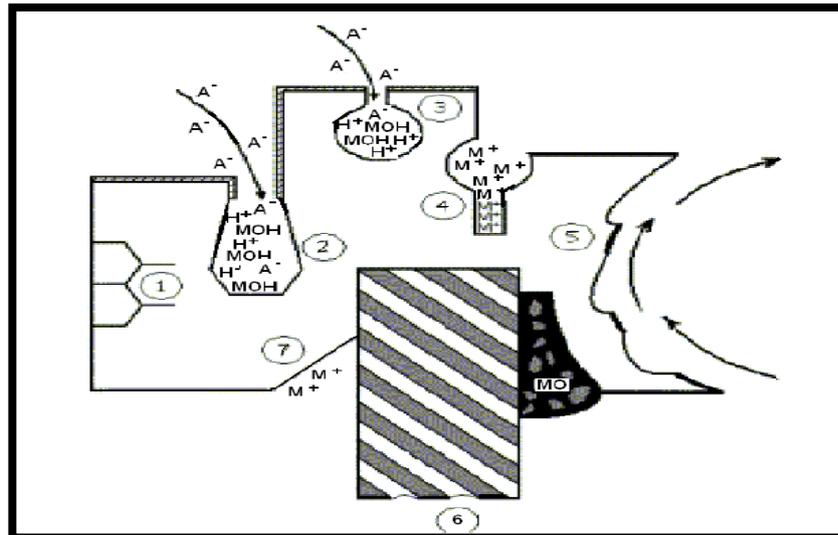


Figure I.11 : Représentation schématique de quelques types d'attaque localisée

A : halogène (généralement Cl-) , **M** : Métal, **MOH** : hydroxyde métallique.

- 1 : corrosion intergranulaire
- 2 : corrosion par piqûres
- 3 : corrosion par effet de crevasse
- 4 : corrosion par pile de concentration
- 5 : corrosion érosion
- 6 : corrosion sélective
- 7 : corrosion par couplage galvanique [25]

I.5. les facteurs influent la corrosion :

La corrosion dépend d'un très grand nombre de facteurs dont nous avons dressé une liste (Tableau 1), d'après **Portevin**. La corrosion mettant en présence deux « partenaires », le réactif et le métal ou l'alliage, il est logique de penser qu'elle dépendra à la fois des caractéristiques du réactif et de celles du métal. En ce qui concerne ces dernières, il convient de souligner que la connaissance de la composition chimique est nécessaire mais tout à fait insuffisante. C'est ainsi qu'un acier inoxydable du type 18Cr- 10Ni peut avoir un comportement tout à fait différent vis-à-vis de la corrosion, selon qu'il est hypereffrité ou refroidi lentement. Il faut donc connaître, en plus de la composition chimique, les traitements thermiques et mécaniques subis par le métal de façon à savoir quelle est sa structure [26]

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
- Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression	- Composition de l'alliage - Procédés d'élaboration - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique	- Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage	- Vieillessement - Tensions mécaniques - Modification des revêtements protecteurs

Tableau .I.2. les facteurs influent la corrosion

I.6. Lutte contre la corrosion :

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs. Et dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation. Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci-après [27] :

Dans notre travail, on s'est intéressé à la corrosion électrochimique des métaux, et en particulier de l'acier. La lutte contre la corrosion des métaux peut être envisagée de plusieurs manières, les trois principales sont les suivantes:

- prévention par une forme adaptée des pièces.
- prévention par un choix judicieux des matériaux.
- protection par revêtements.
- protection par inhibiteurs.
- protection électrochimique

I.6.1. Protection par revêtements :

A. Revêtements non métalliques :

- Peintures. Matières plastiques.

b. Revêtements métalliques :

- Immersion dans un bain fondu.
- Electrolyse.
- Métallisation au pistolet.
- Métallisation sous vide.
- PVD (dépôt en phase vapeur)
- CVD (dépôt en phase chimique).

I.6.2. Protection électrochimique :

Pour effectuer la protection électrochimique d'un métal, on modifie son potentiel de dissolution de façon à l'utiliser soit dans la zone d'immunité, soit dans la zone de passivité (diagramme de Pourbaix). On parle alors de protection cathodique ou anodique.

a. Protection cathodique :

La protection cathodique est peut être le plus important de tous les moyens permettant de contrôler la corrosion par l'application d'un courant électrique. La corrosion peut être virtuellement réduite à zéro et une surface d'un métal peut être maintenue dans un milieu Corrosif sans aucune détermination pendant un temps indéfini.

La protection cathodique peut être utilisée en pratique pour protéger les métaux tels que l'acier, le cuivre, le plomb, le laiton et l'aluminium contre la corrosion dans tous les sols et pratiquement dans tous les milieux aqueux.

b. Protection anodique :

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

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

I.7. Protection par inhibiteurs de corrosion :

I.7.1. Définition :

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. [28].

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [29].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [30].

I.7.2. Mécanismes et principes d'action :

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mode d'action propre, unique, mais ils sont liés au système de corrosion. Un inhibiteur peut agir comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif et celle-ci peut être préexistante: couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée et, dans ce cas les mécanismes font intervenir le plus souvent des processus d'adsorption et de blocage de surface.

Le mode d'action peut aussi être de nature cinétique, l'inhibiteur peut alors ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur les deux, . L'inhibition peut aussi résulter de la formation d'un composé insoluble qui colmate les zones sensibles et la vitesse de corrosion diminue alors avec le temps.

I.7.3. Propriétés des inhibiteurs :

D'une manière générale, un inhibiteur doit:

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques Physicochimiques, en particulier la résistance mécanique,
- ✓ Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- ✓ Etre stable aux températures d'utilisations.
- ✓ Etre efficace à faible concentration.
- ✓ Etre compatible avec les normes de non-toxicité.

- ✓ Etre peu onéreux [31].

I. 7.4. Utilisations des inhibiteurs :

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.);
- L'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations;
- les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la Protection anticorrosion des métaux.

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

I.7.5. Les classes d'inhibiteurs :

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- Par domaines d'application (la formulation des produits : inhibiteurs organiques → ou minéraux).
- Par mécanisme réactionnel (les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et / ou formation d'un film).
- Par réaction partielle (les mécanismes d'action électrochimique : inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes)

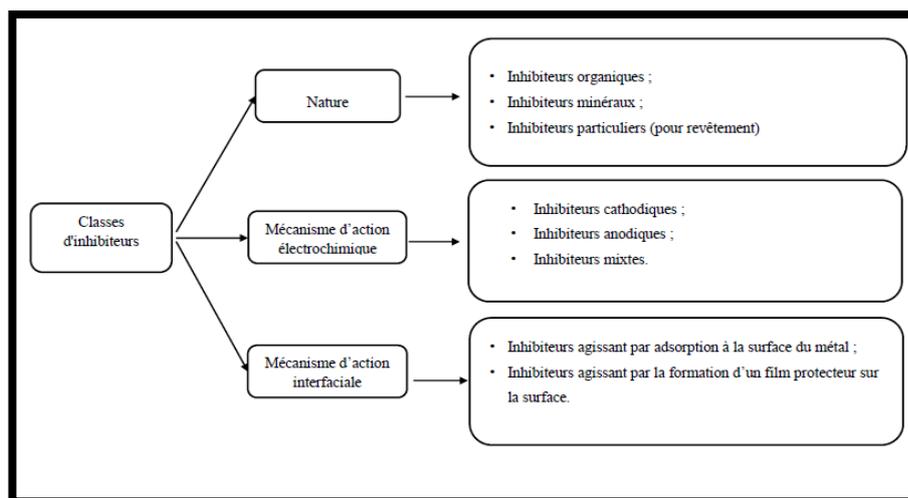


Figure I.12. Classification des inhibiteurs de corrosion

I.7.5.1. Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [32]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont :

- Le radical amine (-NH₂),
- Le radical mercapto (-SH),
- Le radical hydroxyle (-OH),
- Le radical carboxyle (-COOH).

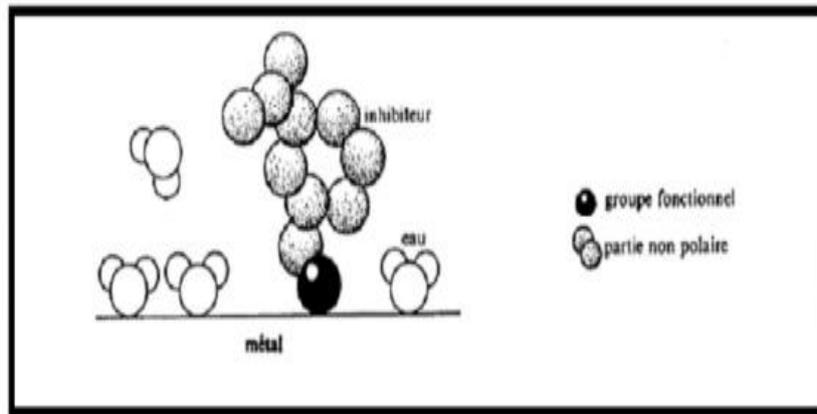


Figure I-13: Représentation schématique des modes d'adsorption des molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

I.7.5.2. Inhibiteurs inorganiques :

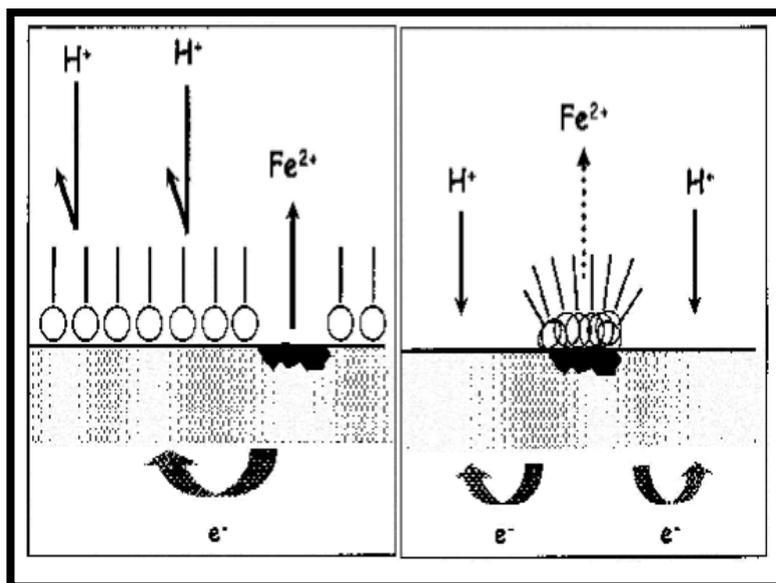
D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivant ou passivant

I.7.5.3. Les inhibiteurs minéraux :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} . Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [33].

I.7.5.4. Selon les mécanismes d'action électrochimique :

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux (figure I.14).



a) blocage des sites CATHODIQUES b) blocage des sites ANODIQUES

Figure I.14: Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre 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 [34]

➤ Selon la réaction électrochimique à inhiber, on en discerne trois cas :

A .Cathodiques :

qui ralentissent les réactions de réduction de l'oxygène ou du proton H^+ de l'eau en diminuant la diffusion ou la concentration de ces espèces (Figure I.15), [35]

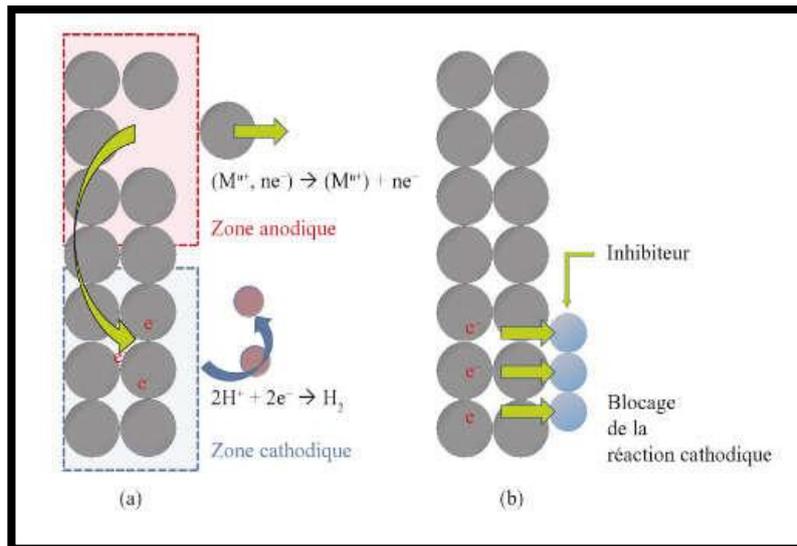


Figure. I.15. : Représentation du processus d’inhibition cathodique(a)sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur

b . Anodiques :

les inhibiteurs anodiques agissent sur les sites anodiques en ralentissant la vitesse de la réaction d’oxydation du métal, diminuent la densité de courant de dissolution du métal et augmentent le potentiel de corrosion, et ce par formation de film protecteur à base des produits de corrosion insolubles (Figure I.16), [36]

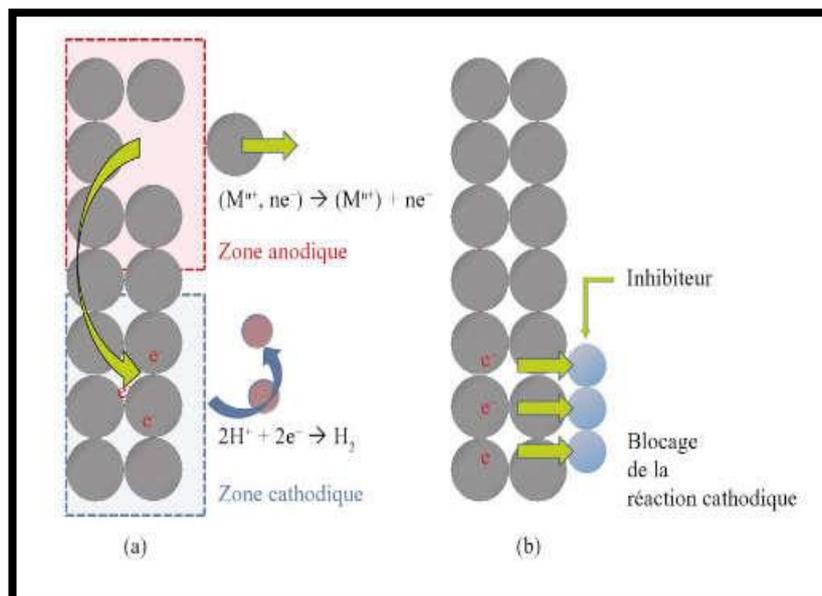


Figure. I.16. : Représentation du processus d’inhibition cathodique(a)sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur

C. Mixtes : qui diminuent simultanément la vitesse des deux réactions anodique et cathodique [37].

I.7.5. 5. Mécanismes d'action interfaciale ;

a. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :

L'adsorption est un phénomène de surface universel. L'action inhibitrice des composés organiques est liée à la formation d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la dissolution au métal. Ce film doit être formé par l'adsorption de substance organique polaire sur la surface du métal. Plusieurs corps s'adsorbent sur le métal suivant les différentes isothermes d'adsorption : de Langmuir, Temkin et Frumkin [38].

B : Coefficient d'adsorption

A : Constante d'interaction entre particules adsorbées

k : Constante d'équilibre du processus d'adsorption

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur dans la solution Les inhibiteurs de corrosion sont donneurs d'électrons. Ils s'adsorbent en formant une liaison entre l'espèce adsorbée et la surface métallique. Le mode d'adsorption de l'inhibiteur dépend de sa structure [39]

Deux types d'adsorption peuvent être distingués: la physisorption et la chimisorption. La première appelée aussi adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées; trois types de forces sont à distinguer:

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

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car elles sont basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublets non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible [40].

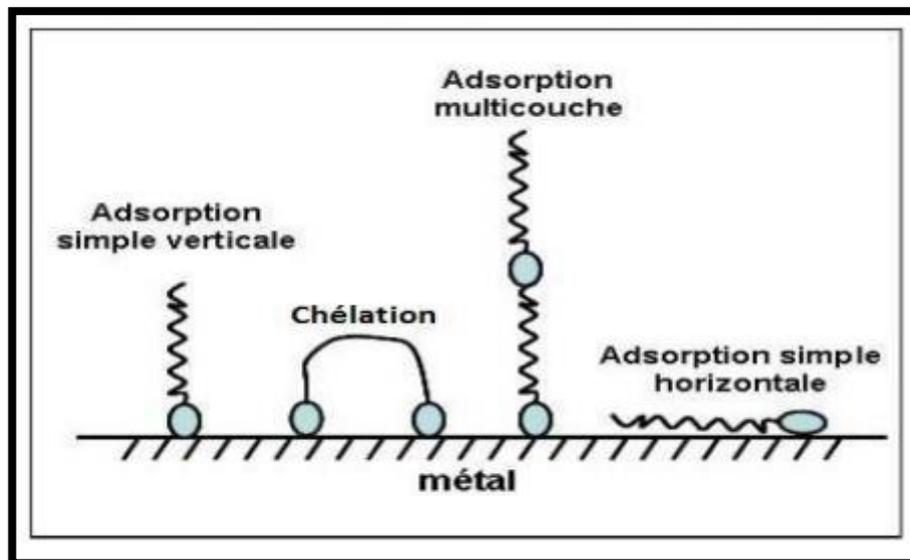


Figure I.17. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :

ent solubles. Si les corps formés sont solubles alors la concentration s'accélère

b. Formation d'un film intégrant ;

les produits de dissolution du substrat L'inhibiteur s'adsorbe sur la surface du métal, ensuite forme avec celui-ci une liaison chimique (en faisant intervenir les forces de VANDER WAALS). Les films formés confèrent une bonne protection seulement lorsqu'ils constituent des corps difficilement solubles. Si les corps formés sont solubles alors la concentration s'accélère [41]

I.7.6. Comportement des inhibiteurs en milieu acide :

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

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. D'après Bockris [42], l'adsorption d'une substance organique 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 d'une molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle-ci est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

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 (MEB) et la spectroscopie des photoélectrons (XPS).

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.8. Les méthodes d'évaluation de la corrosion :

I.8.1. Détermination de la vitesse de corrosion :

Dans les premiers temps de l'industrie, en particulier l'industrie pétrolière, la sélection des inhibiteurs a été effectuée sur une base d'essai et d'erreur. Des études fondamentales intensives sur les inhibiteurs de corrosion et les facteurs influençant leur efficacité ont été en cours au cours des 50 dernières années [43].

Avec le développement industriel et technologique, les méthodes d'évaluations de la corrosion sont plus diversifiées. Les plus utilisées 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 voltamétrie cyclique ;
- La spectroscopie d'impédance électrochimique ;
- Méthode d'évolution de l'hydrogène

I.8.2 La gravimétrie :

I.3. D'une façon générale, l'étude de la corrosion fait appelle en premier lieu aux méthodes directes ; par excellence c'est la mesure de perte de masse. Mais dans des conditions spécifiques, on fait appelle à la détermination de la teneur en espèce dissoute dans le bain acide par la torche à plasma, mesure de l'épaisseur de l'échantillon avant et après expérimentation [44].

La mesure de perte de poids présente l'avantage d'être d'une mise e oeuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important [45]. Elle consiste à mesurer la perte de masse (Δm) subit par un échantillon de surface (S) pendant un temps (t) d'immersion dans une solution corrosive maintenue à 1. La gravimétrie :

$$W_{Corr} = \frac{\Delta m}{t.S} (\text{mg. h}^{-1} \text{ cm}^2) \quad (\text{I.8})$$

I.8.3. Méthodes électrochimiques :

Ces méthodes permettent d'expliquer les processus d'inhibition, de déterminer les mécanismes mis en jeu lors de la dégradation, de quantifier et de prévoir. La variété des données fournis par ces méthodes permet de choisir parfois plus judicieusement les méthodes adéquates de protection et de prévention. Notons que les grandeurs électrochimiques déterminées traduisent en paramètres électriques les processus chimiques responsables de la corrosion par l'entremise d'échanges d'électrons à l'interface matériau/milieu corrosif.

Un bref aperçu sur l'interface métal/électrolyte est incontournable pour la compréhension des différents mécanismes réactionnels. [46].

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires
- Méthodes transitoires

Chapitre II :

Etude de lactivité biologique

II.1. Généralité sur le Thym :

II.1.1. Historique :

Le terme « Thym » est apparu dans la langue française au XII^e siècle, d'abord sous la forme de « tym » selon certaines sources. Il est dérivé du latin thymus qui l'a emprunté du grec thymos signifiant, de façon quelque peu obscure, « grosseur ou loupe » (par référence à la glande, le thymus). D'autres pensent plutôt que le mot vient du grec thymos ou thyein qui signifie « fumée », par allusion au fait qu'il était jadis brûlé comme encens et qu'on lui attribuait alors le pouvoir d'éloigner les créatures venimeuses. D'autres enfin, font dériver le mot du grec thumus, qui signifie « courage », la plante étant jadis considérée comme revigorante.

Il semblerait que, pendant longtemps, le thym ait surtout été utilisé en médecine et dans les rituels religieux ou magiques, ses usages culinaires se limitant à aromatiser le fromage et les liqueurs. Les égyptiens s'en servaient pour embaumer leurs morts, les grecs pour parfumer les temples et l'eau des bains et les Romains pour purifier leurs appartements.

De nos jours, le thym est un élément caractéristique de la flore méditerranéenne. Ses feuilles sont riches en huiles essentielles dont les propriétés sont mises à profit en phytothérapie et en médecine, comme produit vétérinaire (antiparasites, antispasmodique, antiseptique et digestif). Cela a été mentionné dans plusieurs études [47].

Il est très utilisé en médecine traditionnelle sous plusieurs formes : les feuilles sont utilisées en infusion contre la toux, en décoction pour guérir les maux de tête, hypertension et gastrites, en usage externe comme cicatrisants. Il possède des vertus antiseptiques utilisées pour soigner les infections pulmonaires, calmer les toux quinteuses, diminuer les sécrétions nasales et soulager les problèmes intestinaux comme il a été rapporté par certains auteurs [48].

II.1.2. Caractéristiques botaniques:

II.1.2 .1. Description :

Les thym (Thymus) sont des plantes basses sous-ligneuses, pouvant atteindre 40cm de hauteur. Ils possèdent de petites feuilles recourbées sur les bords de couleur verte foncé, et qui sont recouvertes de poils et de glandes (appelés trichomes). Les trichomes contiennent l'huile essentielle majoritairement composée de mono-terpènes. Les calices et les jeunes tiges sont aussi couverts de ces structures qui libèrent l'essence par simple contact, bien qu'en plus faible densité sur les tiges.

Ses petites fleurs zygomorphes sont regroupées en glomérules et leur couleur varie du blanc au violet en passant par la rose [49].

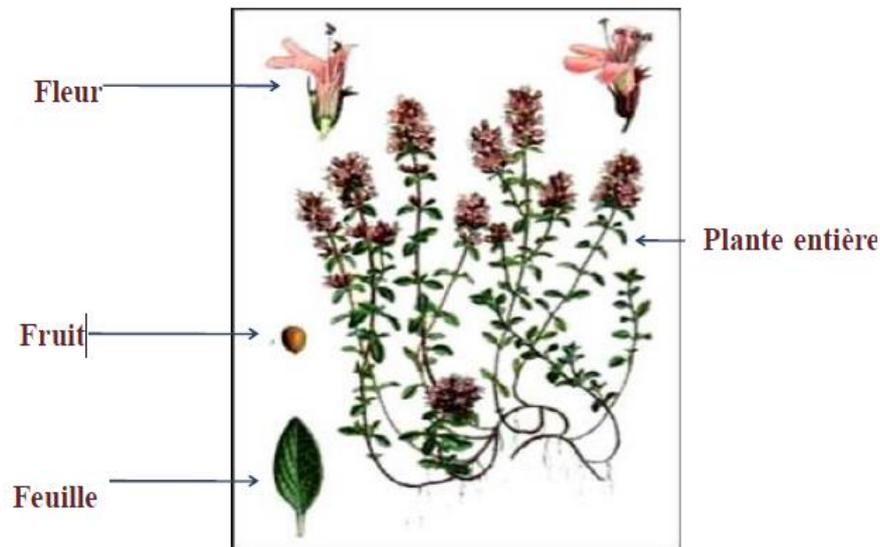


Figure II.1 : Aspects morphologiques de *Thymus vulgaris*.

Nom : Thym.

Nom scientifique : *Thymus vulgaris*.

Parties utilisées : Feuilles, fleurs, Huiles essentielles rectifiées (sans substance irritantes).

Origine : Europe du sud.

Habitat : Originaire de l'ouest des régions méditerranéennes

II. 1 .2. 2. Composition chimique :

De nombreuses études ont révélé que les parties aériennes de *Thymus vulgaris* sont très riches en plusieurs constituants dont la teneur varie selon la variabilité des conditions géographiques, climatiques, de séchage, de stockage et des méthodes d'études (extraction et détection). L'hybridation facile de l'espèce mène à une grande variabilité intraspécifique, qui affecte l'homogénéité du rendement d'extrait et sa composition en produits chimiques [50].

La teneur en huile essentielle de la plante varie de 5 à 25 ml/Kg et sa composition fluctue selon le chémotype considéré (Bruneton, 1999) ; l'huile essentielle de *Thymus vulgaris* a été analysée en utilisant la chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à une spectrométrie de masse (SM), 30 composés ont été identifiés et caractérisés, les plus abondants sont respectivement : thymol (44,4 - 58,1 %), *p*-cymène (9,1 - 18,5 %), α -terpinène (6,9 - 18,0 %), carvacrol (2,4 - 4,2 %), linalol (4,0 - 6,2 %). La caractéristique d'huile essentielle de *Thymus vulgaris* était sa teneur élevée du thymol [51].

Le contenu phénolique total, flavonoïdes, catéchine, et anthocyanine dans l'infusion

aqueuses préparée du thymus vulgaris a été déterminé par des méthodes spectrophotométriques, Le **tableau 1**, ci-dessous résume les résultats. [52].

Plante	Phénols totaux	Flavonoïdes	Non-flavonoïdes	Catéchines	Anthocyanines
Thymus vulgaris	33.3	25.0	8.3	1.2	6.7

Tableau II.1 : Teneur en polyphénols (en µg EAG/mg d'extrait) dans l'infusion aqueuse du Thymus vulgaris

II. 1 .2 . 3. Classification :

✓ La classification botanique de thym est présentée dans le **tableau n°2** :

Règne	Plante (végétal)
Embranchement	Spermaphytes (phanérogames)
Sous embranchement	Angiospermes
Classe	Dicotylédones
Ordre	Tubiflorales
Sous ordre	Verbéninées
Famille	Labiacées (labiées)
Genre	Thymus

Tableau II.2 : Classification botanique du thym

II. 1 .3. Répartition géographique :

II. 1 .3 .1. Dans le monde :

Le genre *Thymus* est l'un des 250 genres les plus diversifiés de la famille des labiées il existe près de 350 espèces de thym réparties entre l'Europe, l'Asie de l'ouest et la Méditerranée. C'est une plante très répandue dans le nord ouest africain (Maroc, Tunisie, Algérie et Libye). Elle pousse également sur les montagnes d'Ethiopie et d'Arabie du sud ouest en passant par la péninsule du Sinaï en Egypte. On peut la trouver également en Sibérie et même en Himalaya. [53].

Selon une étude menée par environ 110 espèces différentes du genre *Thymus* se concentrent dans le bassin méditerranéen. C'est pour cela que l'on peut considérer la région méditerranéenne comme étant le centre de ce genre. [54].

II. 1.3.2. En Algérie :

L'Algérie est connue par sa richesse en plantes médicinales au regard de sa superficie et de sa diversité bioclimatique. Le *Thymus* de la famille des Lamiacées ou Labiées, comprend plusieurs espèces botaniques réparties sur tout le littoral et même dans les régions internes jusqu'aux zones arides [55].

Il est représenté en Algérie par de nombreuses espèces qui ne se prêtent pas aisément à la détermination en raison de leur variabilité et leur tendance à s'hybrider facilement. Sa répartition géographique est représentée dans le **tableau n°3**.

Espèces	Découverte par	Localisation	Nom local
<i>Thymus capitatus</i>	Hoffman et Link	Hoffman et Link	–
<i>Thymus fontanesii</i>	Boiss et Reuter	Commun dans le Tell Endémique Est Algérie-Tunisie	–
<i>Thymus commutatus</i>	Battandier	Endémique Oran	–
<i>Thymus numidicus</i>	Poiret	Atlas tellien La grande et la petite Kabylie De Skikda à la frontière tunisienne, Tell constantinois	Tizaatarte
<i>Thymus guyonii</i>	Noé	secteur des Hauts plateaux Algérois, Oranais et constantinois	–
<i>Thymus lancéolatus</i>	Desfontaine	Le secteur de l'atlas tellien (Terni de Médéa Benchicao) et dans le sous secteur des Hauts plateaux algérois, Oranais (Tiaret) et constantinois	Zaâteur

Thymus pallidus	Coss	Atlas Saharien et constantinois	Zizerdite
Thymus hirtus	Willd	Commun sauf sur le littoral	Djertil Hamrya
Thymus glandulosus	Lag	Hauts Plateaux Algérois	-
Thymus algériensis	Boiss et Reuter	Très commun dans le sous secteur des Hauts Plateaux Algérois et Oranais	Djertil Zaitra
Thymus munbyanus	Boiss et Reuter	Endémique dans le secteur Nord Algérois	Djertil

Tableau II.3 : Localisation des principales espèces du thym en Algérie

II.1.4. Principale utilisations du Thym :

Le Thym possède un large spectre d'utilisation (**Tableau 4**), parmi lesquelles ont peut citer:

Partiesutilisées	Indications	Mode d'emploi
Plante entière	Fièvre Rhumes grippes Maladies bronchopulmonaires	De l'eau avec la plante, mettre une serviette sur la tête, et inhaler les vapeurs dégagées. Ensuite, boire une tasse de cette décoction filtrée avant de se coucher
Racines	Diarrhée	Décoction
Feuilles	Fièvre La toux Les blessures Infection	Utilisées comme poudres ou en infusions

	Condiment culinaire	Employée pour donner de saveur à la viande. Conserve plus longtemps les aliments et empêche la formation des moisissures
Plante entière	Antiseptiques Antispasmodiques Antimicrobiennes	Décoction ou infusion

Tableau II.4 : Utilisations traditionnelles du Thym.

II. 1 .5. Activité pharmacologique du Thym :

Les propriétés pharmacologiques de la plante *Thymus vulgaris* et de ses différents extraits, en particulier l'huile essentielle et l'extrait aqueux, ont été bien étudiées. En plus de leurs nombreuses utilisations traditionnelles, la plante et ses extraits ont trouvé de nombreuses applications industrielles (principalement comme additifs alimentaires) et médicinales [56].

Les recherches actuelles réalisées sur les effets des extraits de cette plante sur différents systèmes in vitro et in vivo ont ressorti plusieurs effets de grande importance pour la médecine, la pharmacie et l'industrie moderne, parmi lesquels on cite les plus importants :

➤ Effets antioxydants

Thymus vulgaris L. se situait parmi les fines herbes séchées contenant les plus grandes capacités antioxydantes. Différents composés du thym lui permettent de posséder un tel statut, comme les phénols (thymol et carvacrol), les flavonoïdes, l'acide rosmarinique, l'acide caféique et la vitamine E [57]. Ces constituants inhibent la peroxydation lipidique induite in vitro au niveau des mitochondries et des microsomes. Ils inhibent également partiellement la production de l'anion super oxyde. Des recherches menées dans les années 1990 en Écosse ont établi les vertus potentielles de la plante et de son huile essentielle, en prévention du vieillissement. Des études récentes indiquent que *Thymus vulgaris* est un puissant antioxydant et assure des doses élevées d'acides gras essentiels dans le cerveau [58].

L'huile essentielle de *Thymus vulgaris* a été testée pour son activité antioxydante par deux méthodes différentes : la technique de décoloration de la carotène et le test du

DPPH(Diphenylpicrylhydrazyl). Les résultats obtenus montrent que l'huile de *Thymus vulgaris* témoigne d'une grande activité antioxydante in vitro [59].

A coté de l'huile, qui a été largement étudiée pour ses propriétés antioxydantes, l'extrait aqueux des feuilles de *Thymus vulgaris* a présenté une activité antioxydante importante, et les caractéristiques antioxydantes observées n'étaient pas entièrement liées à la teneur en phénols de l'huile essentielle dans n'importe quelle méthode analytique, mais vraisemblablement fortement dépendantes de l'acide rosmarinique, composé phénolique principal dans l'extrait aqueux de *Thymus vulgaris* [60].

➤ Effets antimicrobiens :

L'huile essentielle de thym, riche en phénols, est douée de propriétés antibactériennes facilement mises en évidence in vitro L'huile essentielle de trois plantes dont *Thymus vulgaris* a été testée, par Bouhdid et ses collaborateurs (2006), pour leur activité antibactérienne, l'huile de *Thymus vulgaris* témoigne d'une activité antibactérienne intéressante sur les bactéries gram positives comme sur les bactéries gram négatives. En effet, L monocytogènes, souche hautement pathogène, présente une sensibilité élevée à cette huile.

Des résultats similaires ont été obtenus par Ettayebi et ses collaborateurs (2000), qui ont montré que l'activité de l'huile du thym a été plus efficace contre les bactéries gram positive que contre les gram négative D'autre part ces mêmes auteurs ont trouvé que cette grande activité de l'huile essentielle de *Thymus vulgaris* est reliée au thymol qui est majoritaire de cette huile.

L'activité antibactérienne de 11 huiles essentielles de plantes aromatiques contre la souche bactérienne *Bacillus cereus* INRA L2104, microbe pathogène développé en bouillon de carotte à 16° C, a été étudiée. Une inhibition totale de la croissance des spores bactériennes a été observée pour l'agent antimicrobien *Thymus vulgaris* [61].

II. 1 .6 .Huile essentielle du thym :

L'essence de thym est souvent rapportée comme étant parmi les huiles essentielles les plus actives). Les huiles essentielles de thym sont composées par des molécules aromatiques d'origine végétale présentant une très grande diversité de structure .

La variabilité chimique des huiles essentielles de thym dépend de plusieurs facteurs qui sont généralement d'ordres climatiques et environnementaux mais, qui peuvent être aussi d'ordres génétique et saisonnier (stade végétale). Ainsi, une étude menée par sur les *Thymus* d'Afrique du

Nord a montré que le composé majoritaire est le thymol chez les espèces d'Algérie et du Maroc et le carvacrol chez les espèces de Tunisie

II.2. Thymol :

Le thymol est l'un des principaux phénols reconnus dans l'huile essentielle de quelques lamiacées comme le thym, l'origan et la sarriette dont le contenu peut atteindre jusqu'à 84%[62].

Le thymol a été découvert par qui lui a donné le nom « thymol » et lui a attribué la formule $C_{20}H_{14}O_2$ formule qui aujourd'hui, correspond à $C_{10}H_{14}O$ de la nouvelle notation. Le thymol est un phénol (2-isopropyl-5-méthyl-phénol) et est isomérique avec le carvacrol (2-isopropyl-5-méthyl-phénol).



Figure II 2: le thymol

Le thymol existe dans l'huile de thym et est lié à d'autres hydrocarbures d'une plus grande volatilité comme le p-cymène ($C_{10}H_{14}$) et le thymène ($C_{10}H_{16}$)

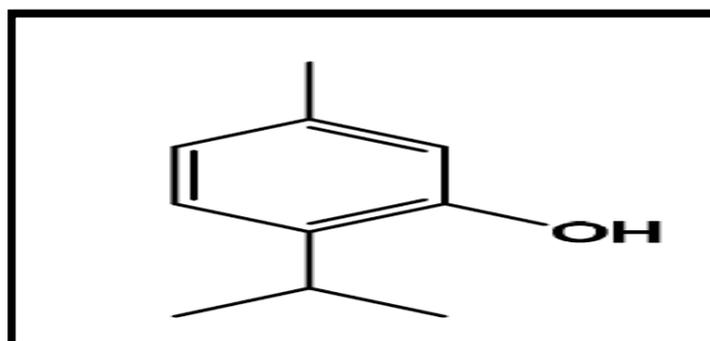


Figure II. 3: Formule structurelle de thymol

Plusieurs études ont montré que le thymol possède de nombreuses activités biologiques telles que l'activité antispasmodique, antimicrobienne, fongicide, insecticide, antioxydant, anti-cancérigène et anti-inflammatoire [63].

II.2.1 Extraction de thymol :

Le thymol, isolé par cristallisation sous l'action du froid ou par traitement de l'huile essentielle de thym avec une solution de soude caustique, provoque l'élimination des hydrocarbures formant la couche de verseur et, la solution inférieure contenant le thymolate de sodium ($C_{10}H_{13}ONa$) est neutralisée avec l'acide chlorhydrique. Le thymol vient surnager à la surface de liqueur et est recueilli par décantation ou en utilisant un dissolvant approprié suivie d'une recristallisation alcoolique [64].

II.2.2. Activités biologiques de thymol:

Le thym est la plante médicinale la plus utilisée en médecine traditionnelle algérienne comme expectorant, antitussif, antiseptique, stomachique, antispasmodique, carminatif, anthelminthique et diurétique. Il est aussi utilisé comme condiment: le thym sec, ayant subi un séchage préalable permettant sa conservation, est destiné aux grillades alors que les huiles essentielles, extraites du matériel végétal, servent d'aromatisants. En usage cosmétique, l'emploi du thym est classique dans la constitution des parfums, on trouve également, dans l'huile essentielle du thym une composante antiseptique et cicatrisante dans les produits destinés aux soins de beauté. [65].

Les études ont surtout montré l'activité anti-oxydante des espèces de genre *Thymus* étudiées. Les activités, antimicrobiennes spasmolytique et mutagénique (vis-à-vis de la bactérie *Salmonella triphymurium*) ont été établies.

II.2. 2 .1 . Activité antimicrobienne du thymol :

Dans les années 1980, plusieurs études sur les huiles essentielles pour prouver leurs effets antimicrobiens. Elles agissent en empêchant la multiplication des bactéries, leur sporulation et la synthèse de leur toxines[66].

L'huile essentielle de Thym a montré une large gamme de l'activité antibactérienne. Contre les microorganismes qui avaient développé une résistance aux antibiotiques. Confirment que ce sont les phénols (Thymol, Carvacrol), qui donne à l'huile essentielle le caractère antibactérien. Ces terpènes se lient à l'aminé et aux groupes hydroxylamine des protéines de la membrane bactérienne modifiant leur perméabilité et entraînant la mort de la bactérie.[67]

II.3 activité antioxydant et stress oxydant :

II.3.1 Historique :

Les radicaux libres, les espèces réactives à l'oxygène (ROS), le stress oxydant et les antioxydants deviennent des termes de plus en plus familiers pour les professionnels de la santé même pour le grand public. Ces notions ne sont toutes fois pas nouvelles puisqu'il faut rappeler que dans le milieu des années cinquante, R. Gerschman puis D. Hartman évoquaient déjà la toxicité de l'oxygène et la théorie dite « Free radical theory » pour expliquer le processus de vieillissement. En 1969, les Américains McCord et Fridovich isolent à partir des globules rouges humains un système enzymatique antioxydant de la SOD (Super-oxyde dismutase), démontrant ainsi pour la première fois que notre organisme produit bel et bien des ROS dont il doit se protéger. Cette découverte sera le point de départ d'une intense recherche scientifique dans le monde entier sur le stress oxydant et

Les antioxydants[68]

Il existe de nos jours un intérêt croissant vis-à-vis de la biologie des radicaux libres. Ce n'est pas seulement dû à leur rôle dans des phénomènes aigus tels que le traumatisme ou l'ischémie, mais aussi à leur implication dans de nombreuses pathologies chroniques associées au vieillissement tels que le cancer, les maladies cardiovasculaires et inflammatoires et la dégénérescence du système immunitaire[69]

II.3.2 Le stress Oxydant :

Le stress oxydatif est défini comme un déséquilibre entre la production des radicaux libres et des métabolites réactifs, appelés oxydants ou ERO (espèces réactives de l'oxygène), et leur élimination par des mécanismes protecteurs appelés antioxydants. Ce déséquilibre endommage les biomolécules importantes des cellules, avec un impact potentiel sur l'organisme entier[70]. Le stress oxydatif est un phénomène associé à l'action des radicaux libres et aux métabolites réactifs dans l'organisme.

II.2.3. Les radicaux libres :

Un radical libre est une espèce chimique (atome ou molécule) contenant un électron non apparié sur une orbitale externe. Ce déséquilibre n'est que transitoire et est comblé par l'acceptation d'un autre électron ou par le transfert de cet électron libre sur une autre molécule qui devient, à son tour un radical libre.

La probabilité d'aller vers l'une ou l'autre de ces deux possibilités dépend essentiellement de l'instabilité du radical libre considéré, ce dernier a donc la propriété d'être extrêmement réactif vis-à-

vis des autres molécules et possédant un temps de demi-vie extrêmement court (de nano à la milliseconde) Ils sont émis soit au cours de la rupture symétrique d'une liaison covalente pendant laquelle chaque atome conserve son électron, soit au cours d'une réaction redox avec perte ou gain d'électron à partir d'un composé non radicalaire [71]

II.3.2 .Méthodes d'évaluation de la présence d'antioxydants dans les plantes :

Les antioxydants présentent une grande diversité moléculaire agissant contre les processus d'oxydation de différentes manières. Ainsi, afin de mesurer l'activité antioxydante d'une molécule, on peut coupler plusieurs tests. Par exemple, on retrouve le test au radical libre DPPH• (2,2-DiPhényl-1-PicrylHydrazyle) ainsi que le test au radical libre ABTS• qui est obtenu à partir de l'ABTS (sel d'ammonium de l'Acide 2,2'-azinobis-(éthylBenzoThiazoline-6-Sulfonique)). Ces deux tests sont les plus utilisés mais on peut également retrouver d'autres méthodes d'évaluation du pouvoir antioxydant : ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity), TRAP (Total Radical-Trapping Antioxidant Parameter) et FRAP (Ferric ion Reducing Antioxidant Parameter)[72] .

II.3.2. 1. Test de piégeage du radical libre DPPH :

Cette méthode est basée sur la mesure de la capacité des antioxydants à piéger le radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH•). Ce dernier est réduit à la forme d'hydrazine (non radical) en acceptant un atome d'hydrogène.

Le DPPH est généralement le substrat le plus utilisé pour l'évaluation rapide et directe de l'activité antioxydante en raison de sa stabilité en forme radicale libre et la simplicité de l'analyse. Il absorbe dans le visible à la longueur d'onde de 515 à 520 nm [73]. Le test consiste à mettre le radical DPPH (de couleur violette) en présence des molécules dites « antioxydantes » afin de mesurer leur capacité à réduire le radical DPPH. La forme réduite (de couleur jaune) n'absorbe plus, ce qui se traduit par une diminution de l'absorbance à cette longueur d'onde

II.3.2.2. Test de la réduction du fer FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power) :

Analyse FRAP mesure la capacité des antioxydants à ramener le complexe ferrique de la tripyridyl-s-triazine 2.4.6 [Fe (III) - (TPTZ) 2]3+ intensément au complexe ferreux coloré par le bleu [Fe (II) - (TPTZ) 2]2+ dans un milieu acide [74].

Les valeurs sont calculées en mesurant l'augmentation de l'absorbance à 593 nm et en la rapportant à une solution étalon d'ions ferreux ou à une solution étalon d'antioxydants [75]. Un point à prendre en

compte est la production concomitante de Fe (II), qui est un prooxydant bien connu, et peut avoir comme conséquence la génération des radicaux additionnels dans le milieu de réaction. En plus, les composés qui absorbent à la même longueur d'onde peuvent s'y mêler, entraînant une surestimation des résultats [76].

II.3.3.3. Test de l'ABTS^{•+} :

Dans la méthode ABTS (sel d'ammonium de l'acide 2,2-azinobis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)), l'activité antioxydante totale d'une molécule est déduite de sa capacité à inhiber le radical ABTS^{•+}. L'obtention du radical cation ABTS^{•+} résulte du contact de l'ABTS avec une enzyme de peroxydation qui est la peroxydase avec la myoglobine [77]. En présence de H₂O₂ ou d'un oxydant, le dioxyde de manganèse ou le persulfate de potassium [79].

Cette formation se traduit par l'apparition d'une coloration verte bleue intense. En présence d'un donneur d'hydrogène (agent antioxydant), le passage du radical ABTS^{•+} à la forme non radicalaire s'accompagne de la disparition de cette coloration mesurée à une longueur d'onde de 734 nm [80].

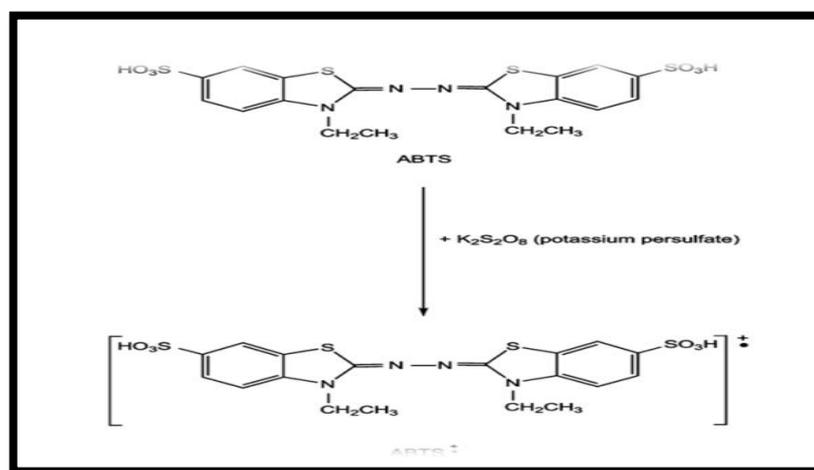


Figure II.4: Formation de l'ABTS par un oxydant persulfate de potassium [81].

II.4. Activité antimicrobienne :

II.4.1 Généralité :

Les qualités antiseptiques de plantes médicinales et aromatiques, et de leurs extraits ont été reconnues depuis l'antiquité. L'idée de caractériser ces propriétés en laboratoire remonte au début des années 1900 [82]

Il a été alors identifié que certaines huiles essentielles ont des propriétés antimicrobiennes comme les épices (Shelef, 1983). La source botanique, la période de récolte ou l'étape du développement de la plante, la technique d'extraction, le matériel de la plante frais ou séché, les souches des microorganismes et la méthodologie du test antimicrobien sont tous autant de facteurs qui influencent la détermination de l'activité antimicrobienne des extraits [83]

II.4.2 Evaluation de l'activité antimicrobienne des HE :

La technique de détermination de l'activité antimicrobienne des HE et des extraits a une grande influence sur les résultats. Les difficultés pratiques viennent de l'insolubilité des constituants de ces huiles dans l'eau, de leur volatilité, de la nécessité de les tester à de faibles concentrations et des problèmes de standardisation des méthodes [84].

II.4.3. Principales méthodes:

Il existe plusieurs méthodes pour tester le pouvoir antimicrobien et le choix de la méthode doit être conditionné par l'insolubilité des huiles essentielles dans les milieux aqueux, leur volatilité et la nécessité de les tester à de faibles concentrations.

Les différents protocoles peuvent être classés selon:

- Le milieu dans lequel se fait la diffusion de l'HE ou d'extrait (liquide, solide ou gazeux) ;
- La nature du contact de l'HE ou de l'extrait avec le germe : diffusion sur disque, solution alcoolique ou dispersion dans un émulsionnant.

II.4.3.1. Méthode de diffusion en disque dans un milieu gélosé (L'Aromatogramme) :

L'aromatogramme est une méthode qui se réalise *in vitro*, basée sur une technique utilisée en bactériologie médicale, appelée antibiogramme ou méthode par diffusion en milieu gélosé ou encore méthode des disques. Elle permet de déterminer l'activité des huiles essentielles sur la croissance des

microorganismes par la mesure du diamètre des zones d'inhibition. Selon il existe trois types d'aromatogrammes utilisés pour l'étude de l'effet antibactérien des huiles essentielles :

- a. L'aromatogramme sur milieux solide (gélose) comporte la méthode des disques qui est basée sur le pouvoir migratoire des huiles essentielles, à l'intérieure d'une boîte de

Détermination de la concentration minimale inhibitrice (CMI) :

Des dilutions en série de 1/2 à 1/16 ont été réalisées avec le Dimethylsulfoxyde (DMSO). Parallèlement, des boîtes témoins dotées de disques imprégnés de méthanol (solvant d'extraction) sont préparées afin de tester son effet sur les souches microbiennes. Trois répétitions sont réalisées pour chaque souche bactérienne. Ceci, va nous permettre de déterminer la concentration minimale inhibitrice (CMI) de notre extrait Pétri, dans le milieu Mueller-Hinton

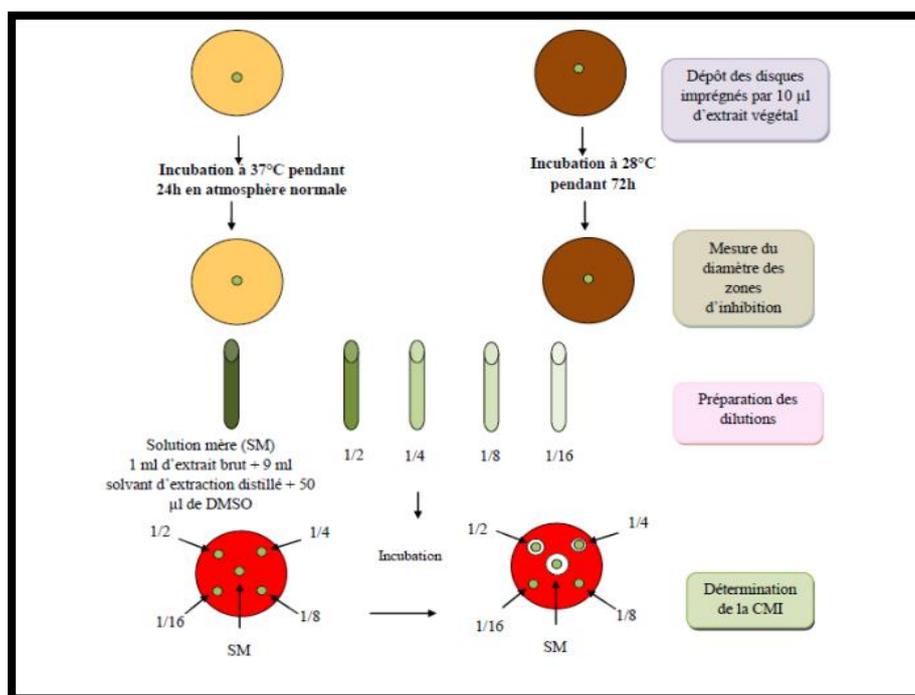


Figure II .5: dépôt des disques et détermination de la CMI

- b .L'aromatogramme sur milieu liquide (sur bouillon) qui consiste à faire agir, en phase liquide, des concentrations croissantes d'huiles essentielles après adjonction d'untensio-actif sélectionné [85]

- c. L'aromatogramme sur milieu gazeux (micro atmosphère) qui consiste à déposer le disque imbibé d'une quantité déterminée d'huile essentielle, au milieu du couvercle de laboite de pétri et non plus en contact avec la géloseensemencée. La boîte est fermée avec

le couvercle en bas, ce qui empêche le disque de tomber sur la gélose[86] ., et non de l'HE elle-même.

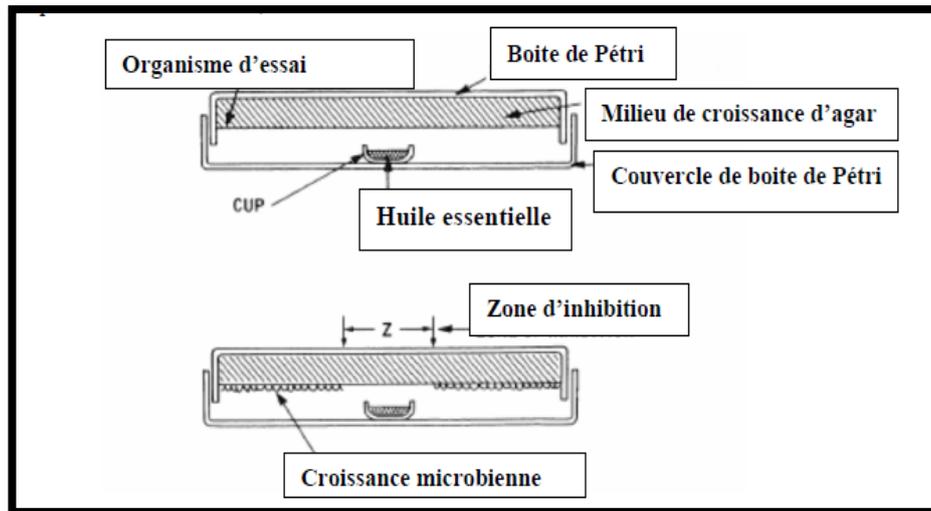


Figure II.6 : Illustration de la méthode des micro-atmosphères

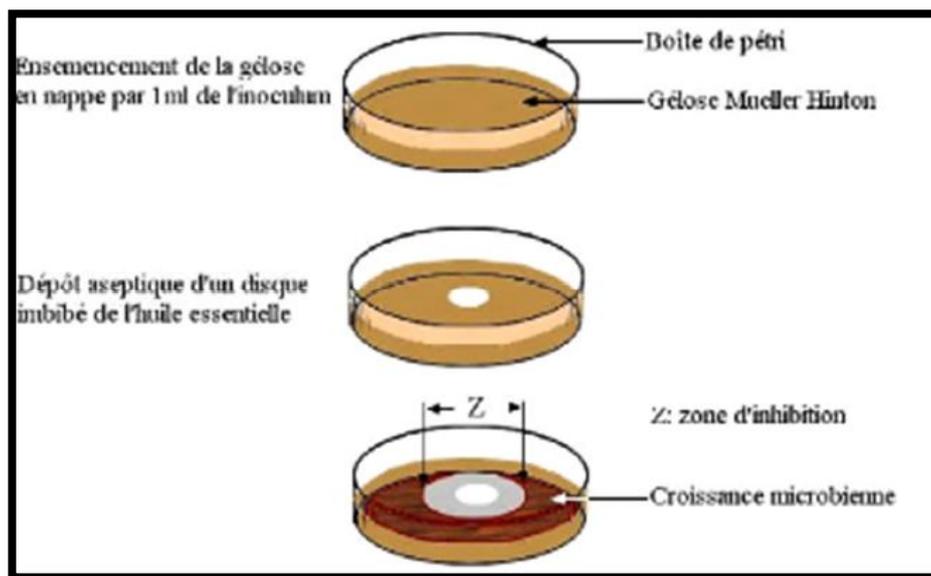


Figure II.7 : Illustration de la méthode des aromagrammes sur boîte de Pétri

II.4.3.2.Méthode de dilution :

Ces méthodes peuvent être appliquées en gélose ou en bouillon, à partir desquelles nous pouvons déterminer les CMI. Il existe une relation simple entre les diamètres des zones d'inhibition et les CMI mesurées par les techniques de dilution. Cette relation, appelée droite de concordance ou droite de régression dont la zone d'inhibition correspond inversement à la CMI de l'essai [87] .

➤ En milieu liquide :

L'inoculum bactérien est distribué dans des cupules (méthode de micro dilution) (Figure10) ou dans une série de tubes (méthode de macro dilution) (figure11) contenant l'agent antimicrobien. Après incubation, la CMI est indiquée par le tube ou la cupule qui contient la plus faible concentration d'agent antimicrobien ou aucune croissance n'est visible



Figure II 8: Méthode de micro-dilution



Figure II .9: Méthode de macro-dilution

➤ En milieu solide :

L'agent antimicrobien est incorporé dans un milieu gélosé coulé en boîtes de Pétri. La surface de la gélose estensemencée avec un inoculum microbien à étudier. Après incubation, la CMI de chaque souche est déterminée par l'inhibition de la croissance sur le milieu contenant la plus faible concentration d'agent antimicrobien (12).

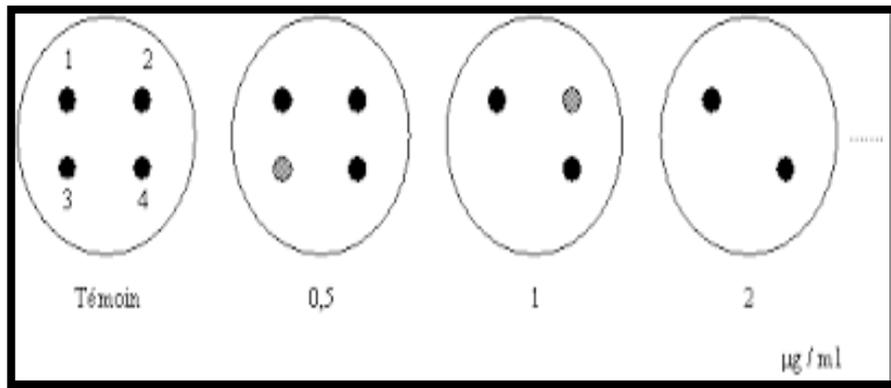


Figure II.10 : Détermination de la CMI par dilution en milieu gélosé.

II.4.4. Les principales substances antimicrobiennes :

II.4.4.1. Les antibiotiques :

Les antibiotiques, au sens strict, sont des produits élaborés par des micro-organismes, mais on inclut généralement parmi eux les dérivés semi-synthétiques et les produits entièrement synthétiques. La thérapeutique des infections bactériennes se base principalement sur l'usage des antibiotiques qui inhibent sélectivement certaines voies métaboliques des bactéries, sans exercer habituellement d'effets toxiques pour les organismes supérieurs. Cette propriété les distingue des antiseptiques [88]

II .4.4.2. Les composés phénoliques :

Plusieurs études *in vitro* et *in vivo* ont été focalisées sur l'évaluation des propriétés antimicrobienne des polyphénols. A l'heure actuelle, cet effet est certain et démontré par de nombreuses recherches expérimentales. Les études du pouvoir inhibiteur des flavonoïdes sur la croissance bactérienne ont démontré que de nombreux composés flavoniques (apigénine, kaempférol et d'autres) sont doués d'un effet important sur différentes souches bactériennes à Gram négatif (*Escherichia coli*) et Gram positif (*Staphylococcus aureus*)[89]

Des flavonoïdes, une flavone et une flavanone, respectivement isolés des fruits de *Terminalia bellerica* et de l'arbuste *Eysenhardtia texana* ont été montré comme possédant

l'activité contre le microbe pathogène opportuniste *Candida albicans*[90] . Deux autres flavones isolés de la plante *Artemisia giraldi* ont été rapportés exhiber une activité contre l'espèce *Aspergillus flavus* une espèce de mycète qui cause la maladie envahissante chez les patients immunosuppresseurs [91]

II.4.5. Activité antibactérienne :

II.4.5 .1 .Propriétés antibactériennes :

En 1987, Deans et Ritchie ont étudié l'effet de 50 HE sur 25 genres de bactéries, grâce à la méthode des puits. Ils ont abouti au fait que uniquement 9 HE qui manifestent des propriétés inhibitrices les plus importantes sur plus de 20 genres de bactéries, on retrouve notamment l'HE du thym, romarin, laurier, de la cannelle et du clou de girofle.

II.4.5 .2 .la méthode de l'activité antibactériennes :

II.4.5 .2 .1. Préparation du milieu de culture :

Le milieu de culture approprié à cette étude est le milieu Muller-Hinton préparé comme suit : Dissoudre 38 g de la gélose Muller-Hinton dans un litre d'eau distillée. Faire bouillir avec agitation jusqu'à dissolution complète, puis auto-claver pendant 15 minutes à 121°C et finalement couler le milieu dans les boîtes de Pétri.

II.4.5 .2 .2. Stérilisation du matériel :

L'eau distillée, le milieu de culture, les tubes à essai utilisés dans la préparation des solutions bactériennes et les disques en papier Wattman (6 mm de diamètre) enrobés dans du papier aluminium ont été stérilisés à l'autoclave à 121°C pendant 15 minutes.

II.4.5 .2 .3. Préparation des dilutions d'extraits de *R. alaternus* :

Les extraits de *R. alaternus* ont été dissous dans le diméthyle sulfoxyde (DMSO) pour préparer les différentes concentrations avec des dilutions successives au demi, sachant que la concentration de la solution mère de chaque extrait est de 200 mg/ml.

II.4.5 .2 4. Préparation de l'inoculum :

Les souches bactériennes sontensemencées dans la gélose nutritive et incubées à 37°C pendant 24 h, pour optimiser leur croissance. On racle à l'aide d'une anse de platine quelques colonies bien isolées et identiques de chacune des souches bactériennes à tester. Décharger l'anse dans 10 ml d'eau distillée stérile, La suspension bactérienne est bien homogénéisée, son opacité doit être équivalente à 0.5 Mc Farland ou à une DO de 0.08 à 0.10 à 625 nm. L'inoculum peut être ajusté en ajoutant, soit de la culture s'il est trop faible, ou bien de l'eau physiologique stérile s'il est trop fort.

II.4.5 .2 .5. Ensemencement et dépôt des disques :

L'ensemencement est réalisé par écouvillonnage sur boîtes Pétri, un écouvillon est trempé dans la suspension bactérienne, puis l'essorer en pressant fermement sur la paroi interne du tube. L'écouvillon est frotté sur la totalité de la surface gélosée, de haut en bas en stries serrées.

L'opération est répétée deux fois en tournant la boîte de 60° à chaque fois. L'ensemencement est fini en passant l'écouvillon une dernière fois sur toute la surface gélosée. L'écouvillon est rechargé à chaque fois qu'on ensemence plusieurs boîtes de Pétri avec la même souche. Les disques imprégnés d'extraits sont déposés délicatement sur la surface de la gélose inoculée à l'aide d'une pince stérile. De même les antibiogrammes réalisés avec des disques contenant des antibiotiques (témoin positif) appropriés prêts à l'emploi ont été utilisés pour la comparaison avec les résultats des extraits testés et les disques Wattman imprégnés de DMSO (témoin négatif).

Finalement, les boîtes de Pétri sont incubées pendant 18 à 24 heures à 37°C. [92]

II.4.5 .2 .6. Lecture des antibiogrammes :

La lecture des antibiogrammes a été faite par la mesure des diamètres des halos d'inhibitions au tour des disques.

II.4.5 .2 .7. Détermination des CMI et CMB :

Pour les concentrations minimales inhibitrices (CMI), Il s'agit de déterminer les plus petites concentrations auxquelles les extraits présentent encore une activité antibactérienne visible à l'oeil

nu. Des dilutions successives au demi ont permis de préparer une gamme de dilution allant de 200 à 0,095 mg/ml pour les extraits, en effet de chaque dilution on prélève 10 µl et on la met dans les disques qui sont déjà dans les boîtes de pétri. Après détermination de la CMI, pour la détermination des concentrations minimales bactéricides (CMB) un prélèvement à l'anse est réalisé autour chacun des disques ne présentant aucune culture visible. Chaque prélèvement est déposé en strie sur gélose Mueller-Hinton. La boîte ensemencée est incubée 24 heures à 37°C. [

Chapitre III

Les travaux ultérieurs

Objectif :

Dans le présent chapitre l'étude expérimentale n'a pas eu lieu à cause des mesures préventives pour la lutte contre le COVID-19. Une étude comparative approfondie a été effectuée entre les résultats des recherches documentaires préalables inscrites dans le même contexte de notre recherche.

Cette étude comparative relative à des activités biologiques et l'action anti-corrosion des huiles essentielles et extraits de différentes espèces de thymus. Elle est subdivisée en trois parties essentielles :

La première partie : L'activité antioxydante a été étudiée avec trois différentes méthodes : technique de piégeage du radical libre DPPH, ABTS et le pouvoir chélateur du fer. Les résultats obtenus de l'activité antioxydante ont montré une bonne efficacité des extraits.

La deuxième partie : L'effet antimicrobien a été effectué sur des bactéries Gram +, Gram - et des levures. La méthode utilisée est l'aromatogramme avec détermination des concentrations minimale inhibitrice (CMI), bactéricide (CMB) et fongicide (CMF).

La troisième partie : nous avons également déterminé l'efficacité inhibitrice des extraits de différentes espèces de thymus vis-à-vis la corrosion de l'acier en milieu acide par des méthodes électrochimiques (courbes de polarisation et mesures de l'impédance électrochimique) et gravimétrique.

Première partie : Etude de l'activité antioxydant

III.1 Evaluation de l'activité antioxydante des huiles essentielles :

L'activité antioxydante a été évaluée in vitro par trois méthodes citées par la littérature. Le pouvoir antioxydant des huiles essentielles testées a été comparé à un ou plusieurs antioxydants de synthèse (BHT, BHA, acide ascorbique, mannitol) et un antioxydant naturel : le tocophérol.

III.1.1. piégeage du radical libre DPPH :

Cette méthode est utilisée pour l'évaluation du piégeage du radical DPPH par les HE des plantes étudiées, décrite par **Dandlen et al.(2010)[94]**.

Parmi ces recherches on trouve, Activité antioxydant des huiles essentielles de thymus satureioides, thymus vulgaris corydo thymus capitatus a été utilisée par **S. Bouhdid et al. en janvier 2006. Cette étude montre** que les trois huiles réduisent la concentration de ce radical libre (figure III.1). L'activité de l'huile de thymus vulgaris (57.46%) et similaire à celle de l'huile de corydorthymus capitatus (55.73%) ($p > 0.05$) mais supérieure à celle de l'huile de thymus satureioides (42.99)(($p < 0.01$), cependant cette activité est inférieure à celle du control positif (BHT) ($p < 0.01$)[95].

Une autre étude portait sur Les feuilles, les tiges et les fleurs de Thymus ciliatus menée par **KoribGhaoutien 2017** pour l'évaluation du piégeage du radical DPPH. Les résultats obtenus lors du test de mesure de la réduction du radical DPPH par les feuilles et fleurs de la plante étudiée sont représentés dans les figures III. 2 et III. 3[96].

Le premier constat de ces résultats montre que le pourcentage d'inhibition du radical DPPH en enregistrant un taux d'inhibition supérieur à 96% à une concentration inférieure à 7,31 mg/ml pour les feuilles et 95,77% à une concentration de 1,80 mg/ml pour les fleurs.

Ces résultats ont été comparés avec d'autres études traitant différents extraits. *T. ciliatus* ssp. *eu-ciliatus* s'est montré nettement plus efficace comparé à aux autres types de thym du Maroc étudié par **Ramchoun et al. (2012)**, qui ont enregistré des IC50 de l'ordre de 0.44 ± 0.02 , 0.54 ± 0.02 , 0.48 ± 0.01 , 0.70 ± 0.02 mg/ml pour les extraits aqueux respectivement de *T. atlanticus*, *T. zygis* L., *T. satureioides*, et *T. vulgaris*[97].

L'étude menée par **Kulšic et ses collaborateurs (2006)** a montré aussi que l'extrait aqueux des feuilles de *Thymus vulgaris* présente une activité antioxydante importante. Dans cet extrait, les polyphénols (surtout les flavonoïdes), l'acide rosmarinique, l'acide caféique et la vitamine E peuvent expliquer l'activité exhibée[98].

Sokmen et al. (2004) a enregistré des IC₅₀ de l'ordre de 243.2±7.20, 16.15±0.55 et 102.4±1.50 µg/ml respectivement pour les huiles essentielles, la fraction polaire (soluble dans l'eau) et la fraction non polaire (non soluble dans l'eau) de *Thymus spathulifolius*[99].

Les résultats de travail mené par **Samah DJEDDI et al. 2015** sur *T. numidicus* révèlent que les différents extraits possèdent une activité antiradicalaire dose dépendante. Parmi les cinq extraits testés, l'extrait NUH a été enregistré comme le plus actif avec une activité antioxydante égale à 92,10 ± 0,55% ce dernier est suivi par l'extrait NUM avec activité égale à 88,40 ± 1,82%,

Les mêmes résultats ont été obtenus lors de l'étude de l'activité anti-radicalaire de *T. pulegioides*, où il a été clair que les extraits obtenus avec des solvants polaires tel le méthanol ou l'éthanol ont été enregistré comme les plus actifs avec un potentiel de réduction qui dépasse les 80% [19]. Parallèlement le contrôle positif BHT a montré un potentiel légèrement plus faible (76.13 ± 3.68%) que les deux extraits polaires[100].

Selon **Amarti et al., (2011)** qui ont étudié l'activité antioxydant de quatre espèces de thym du Maroc, un bon effet antioxydant tel que *T. capitatus*, *T. ciliatus* et *.bleicherianus* avec IC₅₀= 0.069mg/mL, 0.074mg/mL et 0.078 mg/mL respectivement, Ces résultats montrent que l'HE de *T.ciliatus* possède une bonne activité antioxydante[101].

De même, l'étude menée par **Tefiani et al., (2015)** a aussi révélé une faible efficacité des huiles essentielles de *Thymus ciliatus* avec une IC₅₀ de l'ordre de 0.4447 ± 0.0139mg/ml comparé ces extraits par les huiles essentielles d'*Ammoides verticillata* ont enregistré une efficacité similaire avec une IC₅₀ de l'ordre de 0.0387 ± 0.0073mg/ml que ces extraits[102].

Les résultats obtenus par **Ismaili et al. [5]** ont montré que l'extrait de dichlorométhane de *T. satureioides* n'a présenté aucune activité antioxydante. Un faible potentiel antioxydant a été enregistré pour l'huile essentielle étudiée avec 22,06 ± 3,07%, ce résultat est en accord avec plusieurs études similaires menées sur plusieurs espèces : *T. lotocephalus* (32.08 ± 1.56%) [20], *T. capitatus* (21.1 ± 2.7%) [16] et *T. algeriensis*(6.3 ± 0.3%) [103].

Les activités anti-radicalaires et antioxydantes d'huile essentielle de *Thymus vulgaris* ont été testées par **Bouhdid et ses collaborateurs (2006)**, par la technique de décoloration de la β carotène et le test du DPPH, le pouvoir antioxydant a été interprété par une action combinée des différents antioxydants endogènes contenus dans l'huile[104].

Le thymol, composé majeur de l'huile essentielle, aussi bien que le carvacrol, sont de puissants

agents réducteurs du radical DPPH et inhibent la peroxydation lipidique (Brunton,1999) [105].

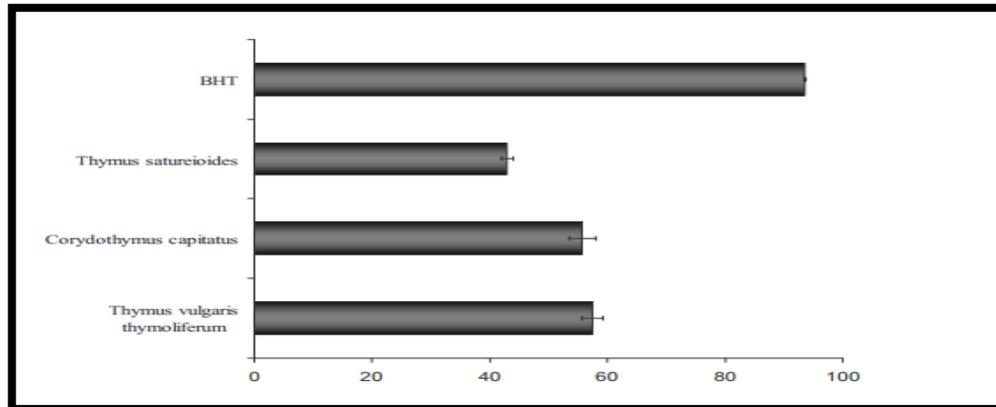


Figure III.1: activité de piégeage du radical DPPH des huiles essentielles de thymus saturoioides, thymus vulgaris

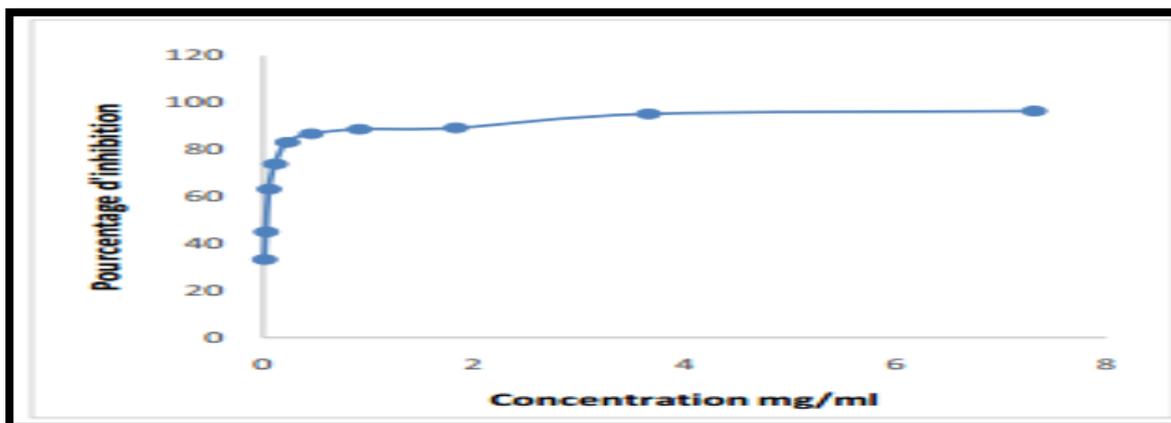


Figure III.2 : Pourcentage d'inhibition de radical libre DPPH en fonction des différentes concentrations des extraits des feuilles étudiée.

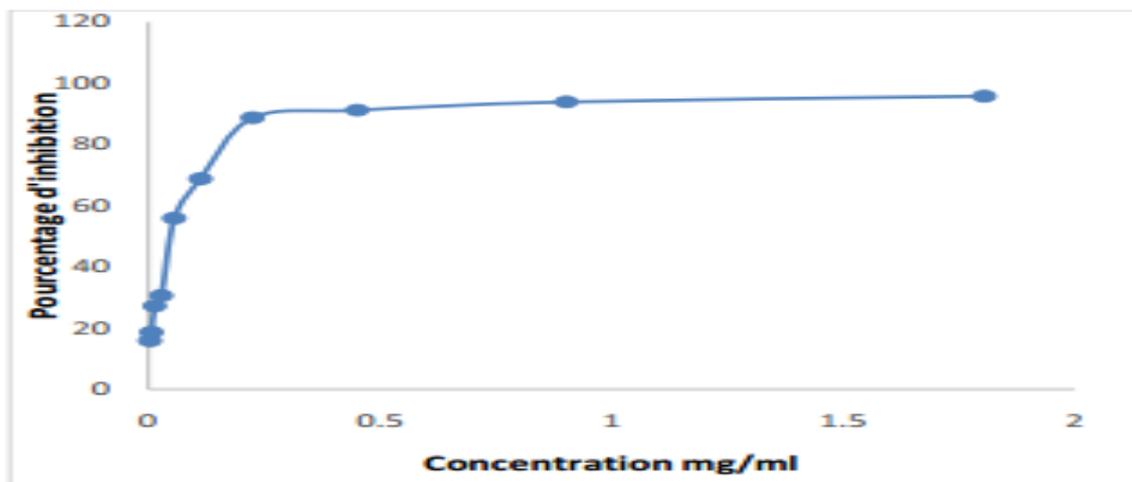


Figure III.3: Pourcentage d'inhibition de radical libre DPPH en fonction des différentes concentrations des extraits des fleurs étudiées.

III.1.2. Piégeage du radical ABTS :

Selon **Re et al., (1999)**, la méthode de piégeage du radical ABTS est une excellente méthode pour déterminer l'activité antioxydante pour une large diversité des substances, comme antioxydants donneurs d'hydrogène ou piègeurs de radicaux en phase aqueuse et d'antioxydant briseur de chaînes ou bien comme piègeur de radicaux pyroxylé[106].

Parmi les recherches de l'évaluation du piégeage du radical ABTS par les HE de *Thymus capitatus* riche en carvacrol, on trouve l'étude de **El Abed et al., (2014)** qui présente une excellente efficacité par rapport au BHT (en enregistrant des IC₅₀ respectif de 0.463 µg/mL, 3.204 µg/mL)[107].

Une autre étude portait sur les huiles essentielles d'Ajowan et du thym étudié par **BELHADJ HANANE** a exercée une forte activité inhibitrice du radical ABTS en atteignant les 90% avec une dose inférieure à 0.01mg/mL.

Les valeurs des IC₅₀ des différentes HE nous donnent une idée sur leurs efficacités car l'Ajowan a donné une IC₅₀ de l'ordre de 0.0013 mg/mL suivi par celle du thym avec 0.0017mg/mL[108].

Les travaux menés par **Ceylan et ses collaborateurs, (2016)** sur *T.hirtus* ont démontré une faible activité antiradicalaire de l'ABTS+. (16 % à une dose de 50 µg/mL)[109]. De leur côté, **Ali et son équipe, (2015)**, ont étudié le *T. algeriensis* de différentes stations de Tunisie, et ont signalé des IC₅₀ de l'ordre de 11,69 ± 0,64; 18,13 ± 0,92 et 28,23 ± 1,2µg/mL, qui sont plus importantes[110] . De même, **Aazza et Miguel, (2011)**, ont obtenu une activité antiradicalaire moins importante, avec une IC₅₀ de 3 ± 2,4 mg/mL[111].

Undeger et al., (2009) et **Damasceno et al., (2011)** ont attribué l'efficacité antioxydante des étudiées par le test d'ABTS à leur teneur en composés à structure phénolique (thymol et carvacrol)[112].

D'après d'autres travaux, le thymol est considéré comme le composé antioxydant le plus efficace de tous les mono et sesquiterpènes (**Amensour et al., 2009 ; Viuda et al., 2011**). Même comparé au carvacrol le thymol possède l'activité antioxydante la plus élevée (**Viuda et al., 2010**) [113].

Deuxième partie : Etude de l'activité antimicrobienne

III .2.1 . Méthode de diffusion par disque (aromatogramme):

Pour les bactéries, le pouvoir antimicrobien a été obtenu par la mesure des diamètres des zones d'inhibitions (D) en millimètre pour les bactéries. Parmi les recherches on trouve, une étude de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles et l'extrait brut de *thymus vulgaris* menée par m. lamine. m. libdiri.f en 2019

Nous remarquons que toutes les souches bactériennes ont été inhibées par l'huile essentielle extraite respectivement des feuilles sèches de **T. vulgaris**. Elles ont toutes montrées une sensibilité à l'HE. Les diamètres des zones d'inhibition varient de 13 à 32 mm pour l'HE de *T. vulgaris*. Le diamètre de la zone d'inhibition diffère donc d'une bactérie à une autre. [114]

Selon (Ponce et al. 2003) et (Moreira et al. 2005), la sensibilité des germes à été classée par le diamètre des halos d'inhibition comme suit : non sensible (-) pour les diamètres moins de 8 mm ; sensible (+) pour les diamètres de 9 à 14 mm ; très sensible (++) pour les diamètres de 15 à 19 mm et extrêmement sensible (+++) pour les diamètres de plus de 20 mm. [133]

Les grandes zones d'inhibition ont été constatées chez toutes les souches bactériennes testées avec l'extrait Brut de *T. vulgaris*. Les diamètres des zones d'inhibition varient de 24 à 34 mm.

Par ailleurs, nous avons comparé les résultats obtenus avec l'extrait EP (extrait polaire) de *Thymus vulgaris* avec ceux de Bouhdid et ses collaborateurs (2006), qui ont étudié le pouvoir antimicrobien de l'huile essentielle de *T. vulgaris* à chémotypes thymol (36.58 %), sur plusieurs souches, notamment *P. aeruginosa*, *E. coli*, et *S. aureus* ; ils ont obtenu les résultats suivants : 8.0 mm, 20.0 mm et 22.0 mm respectivement. Ces résultats sont beaucoup plus élevés par rapport à ces dernières, Pa 13mm, *E. Coli* 32 mm, *S. aureus* 23 mm. [115], cela est dû à plusieurs raison, premièrement, leurs souches sont peut être plus résistantes; deuxièmement, au fait que les échantillons de plante (*Thymus vulgaris*) utilisés sont d'origine géographiques différentes, ce qui fait intervenir le phénomène de polymorphisme chimique ; enfin, ces chercheurs ont utilisé comme extrait l'huile essentielle pure alors que l'extrait (EP) contient en plus de l'huile essentielle d'autres composés chimiques à activité antimicrobienne (surtout les flavonoïdes apolaires) qui travaille en synergie au sein de l'extrait.

Les résultats obtenus avec les extraits polaires de *Thymus vulgaris* ont été comparé avec ceux de (Essawi et Srour, 2000), ces derniers ont étudié l'activité antibactérienne des extraits alcoolique de *Thymus vulgaris*. Ils ont enregistré une faible activité par rapport aux résultats de l'extrait alcoolique *S. aureus* (26.0 mm), *E. coli* (18.5 mm) *E. coli* ATCC(0.0 mm) et *P. aeruginosa* ATCC (0.0 mm).

Les résultats obtenus montrent que l'activité antibactérienne est fonction de la bactérie cible. Il s'est avéré que toutes les bactéries testées ont été sensibles vis-à-vis de HE et de l'extrait Brut.

Les résultats montrent aussi que l'extrait de *thymus vulgaris* possède une forte activité antibactérienne représentée avec des diamètres d'inhibition variant entre 24 mm et 34 mm pour les souches bactérienne et avec un diamètre de 13 mm à 32 mm pour huile essentielle.

Les huiles de *Thymus vulgaris* et *Thymus satureioïdis* témoignent d'une activité antibactérienne intéressante par rapport à la concentration utilisée (1,5µl) surtout contre la bactérie *Staphylococcus aureus* [116]. En effet, *S. aureus*, souche hautement pathogène, présente une sensibilité élevée à ces deux huiles. Cette grande activité antibactérienne peut être reliée dans le cas de l'huile de *thymus vulgaris* à la présence du thymol qui est majoritaire et dans le cas de l'huile de *Thymus satureioïdis* aux constituants dominants dont le thymol fait partie. Ce composé phénolique a un effet connu pour ses propriétés antimicrobiennes [117].

D'autres travaux ont souligné que plus les teneurs en phénols sont élevées, plus l'efficacité antimicrobienne des huiles essentielles est grande, ceci s'applique aux deux huiles de *Thymus vulgaris* et *Thymus satureioïdis* qui renferment la molécule de thymol ayant un très large spectre d'activité antimicrobien et qui est naturellement présente dans les essences de la plupart des espèces de thym [118]. L'huile de *Thymus vulgaris* présente d'une activité antibactérienne importante surtout contre les deux bactéries *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus*. Cette activité pourrait principalement être due aux composés majoritaires.

D'après Dorman et al. [119], l'huile essentielle de *Thymus vulgaris* a présentée également d'une sensibilité plus importante contre *E. coli*. L'huile de *Thymus satureioïdis* a montré une plus grande activité antibactérienne sur tout contre *Salmonella sp.* Cette activité pourrait également être due aux constituants dominants. El Bouzidi et al. [120] ont montré également que l'huile de *Thymus satureioïdis* possède une activité antibactérienne significative contre la souche *Salmonella sp.*

Selon autre étude portait sur l'huile essentielle de *Thymus guyonii* réalisé par B.Faiza et CH.Cherifa en 2018 ; Les diamètres des zones d'inhibition ont été mesurés et comparées avec celle de l'échelle de Mutai et al. Nous avons vu que l'huile essentielle de *Thymus guyonii* a fortement inhibé la croissance de toutes les bactéries et levures testées Nous avons remarqué que la zone d'inhibition la plus élevée est celle de *Candida albicans* qui est de (64,00 ± 2,00 mm), ce qui est très important pour la thérapie contre les infections contre ce microorganisme pathogène pour l'homme. [121]. La plus faible valeur est celle de (22,00 ± 0,00 mm), qui n'est pas négligeable pour un microorganisme très résistant à tout agent antimicrobien et antibiotique [122]. Ces résultats ont été comparés avec le *Thymus guyonii* de Ghardaia (30,0±1,5mm), qui a été citée comme la plus haute zone d'inhibition des souches étudiées. L'huile essentielle de *Thymus guyonii* a exercé une action inhibitrice

importante vis-à-vis des microorganismes testés. Toutes les souches sont inhibées à des concentrations allant de 0,03 à 0,25%(v/v).

Les résultats de l'activité antimicrobienne indique que l'huile essentielle de *Thymus guyonii* possède un large spectre d'action vis à vis de toutes les bactéries et levures testées. Ainsi qu'elle est bactéricide et fongicide par sa riche composition en produits phénoliques. Ce qui favorise son utilisation dans les produits pharmaceutiques comme l'antibiotique naturel du futur. [123].

II.2.2. La méthode de détermination des (CMI) sur milieu solide :

La méthode par dilution a pour but d'évaluer les concentrations minimales inhibitrices exprimées en $\mu\text{L}/\text{mL}$ (CMI: Elle consiste à déterminer la plus faible concentration d'un agent antimicrobien, nécessaire pour inhiber la croissance d'un microorganisme.

L'extrait brut de *thymus vulgaris* a **été utilisée par** libdiri.f en 2019 ; Les résultats obtenu sur le *thymus vulgaris*, *Pseudomonas* c'est la souche la plus sensible à l'action de l'huile essentielle avec une CMI de l'ordre de $0.007 \mu\text{L}/\text{ml}$ et de $0.0031 \mu\text{L}/\text{ml}$ avec l'extrait Brut.

La souche ayant présenté la valeur de CMI la plus faible est *Escherichia coli*, à l'opposé, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, ont montrées les valeurs de CMI les plus élevées.

Ces résultats montrent que *Staphylococcus* était la plus sensible que *Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa* et la concentration minimale inhibitrice de l'extrait Brut de *thymus vulgaris* vis-à-vis de *Staphylococcus* est de 1/16, et de *Pseudomonas aeruginosa* est de 1/32, par contre *Staphylococcus* est de 1/8, et de *Pseudomonas aeruginosa* est de 1/16. Dans cette étude, l'huile et l'extrait brut de *thymus vulgaris* sont efficace contre les organismes à Gram+ et à Gram-. Ainsi, cette étude permet de conclure que l'huile et l'extrait brut de thym possède une activité antibactérienne. [114]

Dans une étude de l'activité antimicrobienne de l'huile essentielle de *T.vulgaris* et *T.satureioides* du Nord d'Algérie réalisé par Brada en 2017 ; Le screening de l'activité antibactérienne de ces huiles montrent que les deux huiles de *T.vulgaris* et *T.satureioides* présentent une activité antibactérienne élevée contre les 4 souches de bactéries testées (CMI varie de 2,5 à $10 \mu\text{L}/\text{mL}$). Alors que les deux huiles essentielles possèdent une activité antibactérienne relativement faible (CMI varie entre 10 et $20 \mu\text{L}/\text{mL}$). Les souches *S.aureus* et *S.fascie* sont plus sensibles aux huiles essentielles de *T.vulgaris* et *T.satureioides* (CMI = $2,5 \mu\text{L} / \text{ml}$) tandis que la CMI de ces HE contre *E.coli* est égale à $5 \mu\text{L}/\text{mL}$ (tableau 27), ce même classement a été enregistrée par la méthode d'antibiogramme.

Troisième partie : Evaluation de l'activité anticorrosive :

L'interface métal-solution est un système complexe, chaque méthode de détermination de la vitesse de corrosion conduira donc à une approche différente de cette grandeur, suivant la nature des hypothèses sur lesquelles est fondée la technique utilisée.

III.3.1 Mesures gravimétriques :

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la perte de masse Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

Parmi ces recherches, on trouve l'huile essentielle de Thymus Sahraoui (TSEO), utilisé pour protéger l'acier doux dans 1 M. HCl selon un travail de **Z. Bensouda et col 2018**. Les mesures gravimétriques ont été réalisées dans une double cellule en verre équipée avec un condenseur de refroidissement thermostaté.

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion a diminué, tandis que l'efficacité accrue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans la solution. Le $E\%$ maximum de 78,31% a été atteint à 2 g L^{-1} d'inhibiteur, et toute augmentation supplémentaire de la concentration de TSEO n'a pas modifié l'inhibiteur performance. Ces résultats indiquent que cette huile essentielle est une bonne corrosion inhibiteur pour l'acier doux dans une solution HCl 1 M, et que l'inhibition de la corrosion peut être imputée à l'adsorption de certains composants TSEO sur l'interface acier / solution d'acide chlorhydrique [124].

Dans une autre étude réalisée par **Latifa EL HATTABI**, les mesures gravimétriques de l'acier C38 en milieu HCl (1M) en l'absence et en présence de différentes concentrations en HE des graines de carum carvi (C.carvig) et en extrait méthanolique de thymus vulgaris (T.vulgaris)

Les résultats obtenus montrent clairement que les deux inhibiteurs utilisés possèdent des excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M.

Pour les deux inhibiteurs testés, nous remarquons que la vitesse de corrosion (W) diminue avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur tandis que l'efficacité inhibitrice augmente et atteint des valeurs maximales de l'ordre de 73% pour l'HE de C.carvi et de 81,27% pour l'extrait MeOH de T.vulgaris [125].

III.3.2 Tests électrochimiques :

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}),

Parmi ces recherches on trouve, l'étude menée par **Lahcen Bammou et al 2010** sur l'huile de thymus satureioides (TS) qui a été hydrodistillée et analysée par chromatographie. L'huile naturelle a été testée en tant qu'inhibiteur vert du fer-C dans une solution de HCl 0,5 M. l'étude électrochimique a été réalisée à l'aide d'un potentiostat PGP 201 piloté par le logiciel Voltmaster. La solution agressive de HCl 0,5 M a été préparée par dilution de HCl concentré avec l'eau bidistillée.

Les résultats obtenus montrée que les branches anodique et cathodique des courbes de polarisation présentent les mêmes caractéristiques en l'absence et en présence d'inhibiteur. Les données de polarisation indiquent que le l'huile étudiée agit comme un inhibiteur de type mixte sans changer le mécanisme de dégagement d'hydrogène réaction[126].

Une autre étude menée par **F.Toufik et cols** sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone, en milieu acide sulfurique (0,5 M), à l'aide de l'huile essentielle de Thymus satureioides (TSEO) mélangée à l'huile cosmétique d'Arganiaspinosa (CAO). Les résultats obtenus ont démontré que (CAO + TSEO) agissent comme des inhibiteurs de corrosion efficaces de l'acier au carbone dans une solution 0,5M H_2SO_4 .

Le processus de la corrosion a été inhibé par l'adsorption de la matière organique sur la surface de l'acier doux. Efficacité d'inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs testés et la synergie entre (CAO) et (TSEO) est plus élevée que celle présentée par seulement (CAO)[127].

De même, l'étude menée par **T. Ibrahim et al 2012**. sur extrait aqueux de feuilles de thym a été étudié pour son efficacité en tant qu'inhibiteur de corrosion pour l'acier dans 2 M HCl en utilisant des diverses techniques électrochimiques, les résultats montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration de l'extrait de feuilles de thym.

Une efficacité inhibitrice contre la corrosion de 84% a été obtenue dans 2 M HCl. Les études de polarisation montrent que le thym l'extrait de feuilles agit comme un inhibiteur mixte[128].

Dans un travail mené par **Latifa EL HATTABI 2017**, une étude de l'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) au cours des premières 60 minutes d'immersion de l'acier C38 en milieu HCl 1M en absence et présence de diverses concentrations de (HE de C.carvig, HE de C.carvip, HE de T.vulgaris, HE de T.satureioides, extrait de T.vulgaris et extrait de T.satureioides) à 303K a été

réalisée. Le résultat indique clairement que les inhibiteurs étudiés ont un effet cathodique et anodique. Il a été rapporté dans la littérature qu'un déplacement dans E_{corr} supérieure à 85 mV par rapport à E_{corr} du blanc implique que l'inhibiteur peut agir comme un type anodique ou cathodique, tandis qu'un déplacement dans E_{corr} inférieure à 85 mV implique que l'inhibiteur est de type mixte [302,303].

Dans la présente étude, l'évolution des valeurs d' E_{corr} pour toutes les huiles étudiées est dans la gamme de 3-64 mV, ce changement dans le β_c suggère que ces huiles agissent comme des inhibiteurs de type mixtes, avec prédominance cathodique [125].

Un autre travail a été réalisé par **R. Salghi et al 2014** sur HE de thymus pallidus en milieu HCL 1M. Les résultats obtenus indiquent que l'extrait de l'huile essentielle de T.pallidus inhibe le processus de corrosion dans la gamme de concentrations étudiée et que l'EI (%) augmente avec C_{inh} , atteignant sa valeur maximale de 87,92 % [129].

Un autre travail a été réalisé par **Smara Mahdia et Zaoui Chahira** sur l'effet inhibiteur du thymol sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M. Les résultats montrent que le thymol confirme son bon pouvoir inhibiteur de corrosion surtout à faibles concentrations.

Conclusion

Le Thym est une plante aromatique très utilisée depuis l'antiquité en médecine traditionnelle grâce à ses activités biologiques.

Le but de ce travail, est de citer à partir des travaux publiés dans la littérature au cours de ces dix dernières années, les études de l'activité antioxydante, antibactérienne et anticorrosion des HE et extraits de ces plantes et d'examiner l'effet inhibiteur des huiles essentielles et des extraits contre la corrosion de l'acier.

Les résultats de l'étude comparative de l'activité antioxydante a été fait par différentes méthodes (DPPH ,ABTS,FRAP). En s'appuyant sur les différents résultats, nous avons constaté que les huiles essentielles de Thym étudiées, possèdent une très bonne activité antioxydante, qui peut être due à leurs richesses aux monoterpènes oxygénés et hydrocarbonés notamment, le Carvacrol, le Thymol. Les résultats de la présente étude suggèrent que ces plantes peuvent constituer une source d'antioxydants naturels. On souhaite étudié leurs toxicité afin de recommandé leurs utilisation dans de nombreux domaines, tels que les conservateurs naturels de la nourriture, les cosmétiques, les domaines pharmaceutiques.

Les résultats de l'activité antimicrobienne indique que l'huile essentielle de Thym possède un large spectre d'action vis à vis de toutes les bactéries et levures testées. Ainsi qu'elle est bactéricide et fongicide par sa riche composition en produits phénoliques. Ce qui favorise son utilisation dans les produits pharmaceutiques comme l'antibiotique naturel du futur.

Les résultats d'étude gravimétrique et électrochimique montrent que les différents inhibiteurs étudiés sont des bons boi-inhibiteurs de la corrosion de l'acier, dont l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration en huile et en extrait.

Références bibliographique

Références bibliographiques

- [1] Michel T. (2011). Nouvelles Méthodologies d'Extraction, de Fractionnement et d'Identification: Application aux Molécules Bioactives de l'Argousier (*Hippophaë rhamnoides*). Thèse de Doctorat, Chimie Analytique-Phytochimie, Université D'Orléans, France, 288p.
- [2] Véla E., Benhouhou S., 2007. Évaluation d'un nouveau point chaud de biodiversité végétale dans le Bassin méditerranéen (Afrique du Nord). *C. R. Biologies*. 330: 589–605
- [3] Saad H-E. A., El-Sharkawy S. H. and Halim A. F. (1995). Composition of the Essential Oils of the Leaves and Stems of *Torilis arvensis*. *Pharm Acta Helv.* (70): 85-87.
- [4] STAHL-BISKUP, Elisabeth et SÁEZ, Francisco (éd.). *Thym: le genre Thymus*. CRC Press, 2002
- [5] Walter L. H., Vaisberg A., Lamas G., Sarasara C., and Memory E.L. (2004). Advantage of Ethnobotanically-based Research for Searching New Pharmaceuticals. *Ethnobotany*, **16**, 10 –15.
- [6] Janovska D., Kubikova K., and Kokoska L. (2003). Screening for antimicrobial activity of some medicinal plants species of traditional Chinese medicine. *Czech J. of Food Sciences*, **21**, 107 – 110.
- [7] Wayne W.F, Sonald G.H; *Corrosion*. (2004) 04407
- [8] ISO 8044, "Corrosion des métaux et alliages – Termes principaux et définitions,"(2000). URL :<http://www.iso.org/iso/fr/home/store/catalogue>
- [9] Nesic S, T.Solvi G, Skjerve S; *British corrosion journal*., 32 (1997) 269.
- [10] Landolt D.; *Edition Alden Press.*, (1993) 495.
- [11] J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie Générale*, 2ème Edition, Masson, P
- [12] W. FLICK, *Corrosion Inhibition, An Industrial guide second*, Edit. Noyes publication, USA, 1993.
- [13] G. TrabANELLI, et V. Carassiti, *Corrosion Science and Technology*, Plenum Press, New York, 1970.
- [14] J.J. L'AMOREUX, *Précis de corrosion*, Edit. Beau chemin, Itée, 1994. aris, 1991
- [15] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12*, Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993)
- [16] Karima Rouïba, mémoire de magistère" Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle", (2003).
- [17] Masse molaire calculée d'après « Atomic weights of the elements 2007 », sur www.chem.qmul.ac.uk.
- [18] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, "Corrosion Localisée", Les Editions de Physique, (1994).
-

- [19] G. Pinard Legry et A. Pourbaix, “Corrosion Localisée” Les Editions de Physique,(1994).
- [20] J.J. L'amooureux, Précis de corrosion, Edit. Beau chemin, Itée, 1994.
- [21] Nitty-Gritty's, «Internal Website Administrator,» 15 Février 2016. [En ligne].
- [22] S. Athmani, «Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion,» Université Mohamed- Chérif Messaidia, Souk Ahras, Mémoire de Magister, 2013.
- [23] L.L. Shreir, Corrosion, chap. Localized Corrosion, Ed. Newnes, pp. 1-130, (1976).
- [24] F.Dammarie, F.Goubard et P.Griesmas, La chimie aux capes préparation méthodique aux épreuves écrites , Edit. Paris, 2001.
- [25] Souhail amami, La Corrosion électrochimique. Science des matériaux, (2005).
- [26] Sidhu, et al, —Enhancement of wound healing by curcumin in animals. — Wound Repair Regen. (1998), 6, PP. 167–177.
- [27] D. LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux),Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993) 165-205
- [28] A. Zelinski, E. Renaud, Puiggali et Al, Effects of Tempers on Environmental- Assisted Failure on an Al-Zn-Mg-Cu Alloy, Journal of Materials Processing Technology, vol 53,pp .491-498, 1995
- [29] I. Ichochou; Étude électrochimique de l’inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l’acier au carbone XC38, Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid, 2011.
- [30] E. Schaschl, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28
- [31] E. Barsoukov, and J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy: Theory,Experiment, and Applications: Wiley, 2005.
- [32] A. Ostovari, S. Hoseinieh, M. Peikari et al., “Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic acid),” Corrosion Science, vol. 51, no. 9, pp. 1935-1949, 2009.
- [33] D. Daoud1, T. Douadi, H. Hamani, D. Ghobrini1, K. Aiboud, 3rd International Conference on Control, Engineering & Information Technology, CEIT 2015, DOI:10.1109/CEIT.2015.7233032.
- [34] T. Arslan, F. Kandemirli, E.E. Ebenso, I. Love, H. Alemu, Corros. Sci., 51 (2009) 35.
- [35] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhlifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, Corros. Sci., 90 (2015) 572.
-

- [36] M. Yadav, S. Kumar, D. Behera, I. Bahadur, D. Ramjugernath, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 5235.
- [37] V.S. Sastri, J.R. Perumareddi, *Corrosion*, 53 (1997) 617.
- [38] L.M. Rodriguez-Valdez, A. Martinez-Villafane, D. Glossman-Mitnik, *J. Mol. Struct. Theochem*, 716 (2005) 61.
- [39] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, *Corros. Sci.*, 79 (2014) 50.
- [40] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, *Ann. Univ. Ferrara, Italy*, 453 (1980).
- [41] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 147 (1962).
- [42] I.L. Rozenfeld, *Corrosion Inhibitors*, McGraw-Hill, (1981)
- [43] X. Z. Yuan, C. Song, H. Wang et al., *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications*: SpringerLondon, 2009
- [44] S. Abdel-Rehim, K. Khaled, and N. Abd-Elshafi, "Electrochemical frequency modulation as a new technique for monitoring corrosion inhibition of iron in acid media by new thiourea derivative," *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 16, pp. 3269-3277, 2006.
- [45] S. Toshima, and I. Uchida, "Specific adsorption of halide ions at the germanium electrolyte-solution interface; frequency dispersion of interfacial impedance," *Electrochimica Acta*, vol. 15, no. 10, pp. 1717-1732, 1970.
- [46] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*: Springer New York, 2010.
- [47] A., Yousefzadi M-Essential oil composition and antibacterial activity of *Thymus caramanicus* at different phonological stages- *Journal Food Chemis*; 2008, Vol. 10; pp 1016.
- [48] I., Rezaei M.B., Allameh A- Ultrastructural studies on antimicrobial efficacy of thyme essential oils on *Listeria monocytogenes*-*International Journal of Infectious Diseases* ; 2006, Vol. 10; pp 236-241.
- [49] M., Garcia-Fajardo JA et Obledo-Vazquez E.N-Chemical composition and fungicidal activity of the essential oil of *Thymus vulgaris* against *Alternaria citri*-*E-Gnosis* [online]; 2006, Vol. 4; N° 16.
- [50] H., Yazdani D., Mohammed Ali S., Nazari F-Effects of spacing and harvesting time on herbage yield and quality/quantity of oil in thyme. *Thymus vulgaris* L-*Industrial Crops and Products*; 2004, Vol.19; pp 231-236.
- [51] B., Mojab F., Dolat-Abadi R-Analysis of the essential oils of two *Thymus* species from Iran-*Food Chemistry*; 2005, Vol. 90; pp 609-611
- [52] F-Extraction de l'huile essentielle de thym : *Thymus numidicus kabylica*-Thèse de magistère en Technologie des hydrocarbures, Département génie des procédés chimiques et pharmaceutiques ; université M'Hamed Bougara-Boumerdes.2006
-

- [53] M., Speroni E., Pietra A. M. D., Carvin V. (2002) GC/MS evaluation of thyme (*Thymus vulgaris*L.) oil composition and variations during vegetative cycle. *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **29**: 691-700.
- [54] T. Dragovic-Uzelac V., Miloš M. (2006) Antioxidant Activity of Aqueous Tea Infusions Prepared from Oregano, Thyme and Wild Thyme. *Food Technol. Biotechnol.* **44** (4) : 485-492. Iserin P. (2001) *Encyclopédie des plantes médicinales*. 2ème Ed. Larousse. Londres Pp : 143 et 225-226.
- [55] A., Naji M.A. (2003) Novel antiviral agents: a medicinal plant perspective. *Appl. Microbiol.* **95**(3) : 412-27.
- [56] S., Idaomar, M. ; Zhiri, A.; Bouhdid, D.; Skali, N. S. ; Abrini, J. (2006) *Thymus* essential oils: chemical composition and in vitro antioxidant and antibacterial activities.
- [57] *Biochimie, Substances Naturelles et environnement, Congrès International de biochimies*, Agadir. 324-327
- [58] T., Fille M., Nagl M. (2003) Bactericidal activity of herbal extracts. *Int. J. Hug. Environ. Health.* **206** : 217-221.
- [59] M.Valero. Salmerón M.C. (2003) Antibacterial activity of 11 essential oils against *Bacillus creus* in
- [60] tyndallized cravot broth. *Inter. J. Food Microbiology* **85**: 73-81.
- [61] Sagdiç O. (2003) Sensitivity of four pathogenic bacteria to Turkish thyme and oregano hydrosols. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.* **36**: 467-473.
- [62] Kaloustian J., Chevalier J., Mikail C., Martino M., Abou L., Vergnes MF-Etude de six huiles essentielles : composition chimique et activité antibactérienne-Phytothérapie ; 2008, Vol. 6 ; pp 160-164
- [63] Ipek E., Zeytinoglu H., Okay S., Tuylu B.A., Kurkcuoglu M., Can Baser K.H-Genotoxicity and antigenotoxicity of *Origanum* oil and carvacrol evaluated by Ames Salmonella/ microsomal test-Food Chemistry; 2005, Vol. 93; pp 551-556.
- [64] Pauli A., Knobloch K- Inhibitory effects of essential oil components on growth of food-contaminating fungi-Z *Lebensm Unters Forsch* ; 1987, Vol.185 ; pp 10-13.
- [65] Kansole, M.M.R. Etude ethnobotanique, phytochimique et activités biologiques de quelques lamiaceae du Burkina Faso: cas de *Leucas martinicensis* (Jacquin) R. Brown, *Hoslundia opposita* vahl et *Orthosiphon pallidus* royle ex benth. Mémoire pour obtenir un diplôme d'Etudes Approfondies (D.E.A) en Sciences Biologiques Appliquées, Burkina Faso. 2009
- [66] Edris, A. E. (2007). Pharmaceutical and therapeutic potentials of essential oils and their individual volatile constituents: a review. *Phytotherapy research*, **21**(4), 308-323.
- [67] Nelson, R. R. (1997). In-vitro activities of five plant essential oils against methicillin resistant *Staphylococcus aureus* and vancomycin-resistant *Enterococcus faecium*. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **40**(2), 305-306
- [68] Favier, A. Le stress oxydant. Intérêt conceptuel et expérimental dans la compréhension des mécanismes des maladies et potentiel thérapeutique. *Actualité en chimie*, 2003, pp 108-115.
-

- [69] Guinebert E., Durand P., Prost M., Grinand R., Bernigault R. Mesure de la résistance aux radicaux libres. *Sixièmes Journées de la Recherche Avicole*. 2005, pp : 554-558.
- [70] Ďuračková, Z. (2010). Some Current Insights into Oxidative Stress. *Physiol. Res*, 59, 459-469.
- [71] Dusser, D. (1997). Inflammation neurogène , Radicaux libres et tabac. *Allergologie et d'immunologie cliniqu.*, 37(7): 851-858.
- [72] Guillouty amandine :Plantes médicinales et antioxydants thèse Pour le diplôme d'état de docteur en pharmacie 2016
- [73] Bozin, B., Mimica-Dukic, N., Samojlik, I., Goran, A., Igetic, R., (2008). Phenolics as antioxidants in garlic (*Allium sativum L., Alliaceae*), *Food Chemistry*, Vol. 111, 925-929.
- [74] Benzie I. F. F., Strain J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": The FRAP assay. *Anal. biochem.* 1996, Vol. 239; pp 70-76.
- [75] Tsao, R., Yang, R., Young, J.C. Antioxidant Isoflavones in Osage orange, *Maclura pomifera* (Raf.) Schneid, *Journal Agric Food Chem*, 2003, Vol. 51 (22); pp 6445-6451.
- [76] Ou, B.X., Hampsch-Woodill, M., Flanagan, J., Deemer, E.K., Prior, R.L., Huang, D.J.
- [77] Miller N.J. et Rice-evans C.A. (1997). The relative contributions of ascorbic acid and phenolic antioxidants to the total antioxidant activity of orange and apple fruit juices and black currant drink, *Food Chem*, 60 : 331.
- [78] Benavente-Garcia O., Castillo J. et Lorente J. (2000). Antioxidant activity of phenolics extracted from *oleaeuropaea L* leaves, *Food chem.*, 68: 457-62
- [79] Shibamoto T. (2009). Antioxidant Assays for Plant and Food Components. *J. Agric. Food Chem.*, 2009, 57: 1655–1666.
- [80] Lien E.J., Ren S., Bui H.H. et Wang R. (1999). Quantitative structure-activity relationship analysis of phenolic antioxidants. *Free Radic Biol Med*, 26: 285-294
- [81] Moon J. K. & Shibamoto T. (2009). Antioxidant Assays for Plant and Food Components. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 57: 1655–1666.
- [82] Dorman H. et J.D. Deans S. G., (2000). Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *Journal of Applied Microbiology*, 88, 308-316.
- [83] Conner D. E., (1993). Naturally occurring compounds, 441-468. In Davidson P. M. and Branen A. L. *Antimicrobials in foods*, 2nd ed. Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y Hulin V., Mathot A.G., Mafart P. et Dufossé L., (1998). Les propriétés antimicrobiennes des huiles essentielles et composés d'arômes. *Sciences des aliments*, 18, 563-582
- [84] Belaiche P. (1979) : Traite de phytothérapie et d'aromatherapie . Tom l'aromatogramme. Ed Maloine. Paris. NPibiri M-C, (2005) ; Assainissement microbiologique de l'aire et des systemes de ventilation au moyen d'huile essentielle. Thèse N °3311, Lausan Suisse.
- [85] Guérin-Faubleé V, Carret. 1999. L'antibiogramme : principes, méthodologie, intérêt et limites. *Journées nationales GTV-INRA*, 5-12.
-

- [86] Bergogne-Berezin E and Dellamonica P. Antibiothérapie en pratique clinique. Ed. Masson, Paris, 1995, p. 486.
- [87] Ulanowska K., Majchrzyk A., Moskot M., Jakubkiewicz-Banecka J. and W_Âgrzyn G. Assessment of antibacterial effects of flavonoids by estimation of generation times in liquid bacterial cultures. *Biologia* 2007; 62: 132-135.
- [88] Wächter G. A., Hoffmann J. J., Furbacher T., Blake M. E. and Timmermann B. N. Antibacterial and antifungal flavanones from *Eysenhardtia texana*. *Phytochem.* 1999; 52: 1469-1471.
- [89] Valsaraj R., Pushpangadan P., Smitt U. W., Adsersen A., Christensen S. r. B. g., Sittie A., Nyman U., Nielsen C. and Olsen C. E. New Anti-HIV-1, Antimalarial, and Antifungal Compounds from *Terminalia bellerica*. *J. Nat. Prod.* 1997; 60: 739-742.
- [90] Billing J. and Sherman P. W. Antimicrobial Functions of Spices: Why Some Like it Hot. *Q. Rev. Biol.* 1998; 73: 3-49.
- [91] Malecky M. (2007). Métabolisme des terpénoïdes chez les caprins. Thèse de Doctorat de l'institut des Sciences et Industries du Vivant et de l' Environnement(Agro. Paris,Tech.).
- [92]Tassou C.C, Drosinos E.H et Nychas G.J.E. (1995). Effects of essential oil from mint (*Mentha piperita*) on *Salmonella* Enteritidis and *Listeria monocytogenes* in model food systems at 4 and 10°C. *Journal of Applied Bacteriology*, 78, 593-600.
- [93] Burt S.A. (2004). Des huiles essentielles, leurs propriétés antibactériennes et applications dans les aliments-Un examen. *Journal International de Microbiologie des Aliments*, 94, 223- 253.
- [94]Dandlen A.S., Lima A.S., Mendes M.D., Miguel M.G., Faleiro M.L., Sousa M.J., Pedro L.G., Barroso J.G. et Figueiredo A.C., (2010). Antioxidant activity of six Portuguese thyme species essential oils. *Flavour and fragrance journal*, 25 : 150-155
- [95]S.BouhdidM.Idaomar ,A.Zhiri,D.Baudoux,N.S.Skali and J.Abrini Thymus essential oils :chemical composition in vitro antioxydant and antibacterial activities january 2006
- [96]KoribGhaouti activités antioxydantes des extraits méthanoliques de *Thymus ciliatus* ssp-*euciliatus* (Thym) en 2017.
- [97]Ramchoun M., Harnafi H., Alem C., Büchele B., Simmet T., Rouis M., Atmani F., AmraniS.(2012). Hypolipidemic and antioxidant effect of polyphenol-rich extracts from Moroccan thyme varieties. *e-SPEN Journal*,7: e119-e124.
- [98]Kulšić T., Dragovic-Uzelac V., Miloš M. Antioxidant Activity of Aqueous TeInfusions Prepared from Oregano, Thyme and Wild Thyme. *Food Technol. Biotechnol.* 2006, Vol. 44 (4); pp485-492.
- [99]Sokmen A., Gulluce M., Akpulat H. A., Daferera D., Tepe B., Polissiou M., Sokmen M., Sahin F. (2004). The in vitro antimicrobial and antioxidant activities of the essential oils and methanol extracts of endemic *Thymus spathulifolius*. *Food Control*,15: 627–634
- [100]Samah DJEDDI 1,3*, Elina YANNAKOPOULOU 2, Kyriakos PAPADOPOULOS 2 et Helen SKALTSA :Activités anti-radicalaires de l'huile essentielle et des extraits bruts de *Thymus numidicus* Poiret., Algérie Afrique *SCIENCE* 11(2) (2015) 58 – 65
-

- [101] Amarti F., Satrani B., Ghanmi M., Farah A., Aafi A., Aarab L., El Ajjouri M. et Chaouch A. (2010). Composition chimique et activité antimicrobienne des huiles essentielles de *Thymus Algeriensis* Boiss. Reut. et *Thymus ciliatus* (Desf) Benth. Du Maroc. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*, 14(1) : 141-148
- [102] Tefiani C. (2015). Les propriétés biologiques des huiles essentielles de *Curcuma longa*, *Ammoides verticillata* et *Thymus ciliatus* ssp. *eu-ciliatus*. Thèse de Doctorat en sciences de l'université de Mostaganem. 145 pages.
- [103] Ismaili H., Milella L., Fkih-Tetouani S., Ildrissi A., Camporese A., Sosa S., Altinier G., Della
- [104] Bouhdid S., Idaomar, M.; Zhiri, A.; Bouhdid, D.; Skali, N. S.; Abrini, J. (2006) *Thymus* essential oils: chemical composition and in vitro antioxidant and antibacterial activities. *Biochimie, Substances Naturelles et environnement, Congrès International de biochimies*, Agadir. 324-327.
- [105] Bruneton J. (1999) *Pharmacognosie et phytochimie des plantes médicinales*. 3ème Ed Tec&Doc. Paris
- [106] Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M. & Rice-Evans C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic. Biol. Med.*, 26: 1231-1237.
- [107] El Abed N., Habibi K., Kaabi B., Mejri M.I., Marzouki M.N., Chabbouh M. et Ben HadjAhmed S. (2014). Chemical composition, Antioxidant and antimicrobial activities of *Thymus capitata* essential oil with its preservative effect against *Listeria monocytogenes* inoculated in minced beef meat. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*. 2014: 1-11.
- [108] BELHADJ HANANE : Activités antioxydantes et l'effet hémolytique des huiles essentielles de *Thymus ciliatus* ssp-*eu-ciliatus* et d'*Ammoïdes Verticillata*. et d'*Ammoïdes verticilla*. mémoire de master, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID –TLEMCEM 2015
- [109] Ceylan, R., Zengin, G., Uysal, S., Ilhan, V., Aktumsek, A., Kandemir, A., & Anwar, F. (2016). GC-MS analysis and in vitro antioxidant and enzyme inhibitory activities of essential oil from aerial parts of endemic *Thymus spathulifolius* Hausskn. et Velen. *Journal of enzyme inhibition and medicinal chemistry*, 31(6), 983-990.
- [110] Ali, I. B. E. H., Chaouachi, M., Bahri, R., Chaieb, I., Boussaïd, M., & Harzallah-Skhiri, F. (2015). Chemical composition and antioxidant, antibacterial, allelopathic and insecticidal activities of essential oil of *Thymus algeriensis* Boiss. et Reut. *Industrial Crops and Products*, 77, 631-639.
- [111] Aazza, S., & Miguel, M. G. (2011). Antioxidant activity of some Moroccan hydrosols. *Journal of Medicinal Plants Research*, 5(30), 6688-6696.
- [112] Viuda-Martos M., Mohamady M.A., Fernández-López J., Abd ElRazik K.A., Omer E.A., Pérez-Alvarez J.A. & Sendra E. (2011). In vitro antioxidant and antibacterial activities of essential oils obtained from Egyptian aromatic plants. *Food Control*, 22: 1715-1722.
- [113] BOUKRIF, RYM et BOUKABOUS, SALIHA. Étude de l'activité antibactérienne de *Thymus vulgaris*. 2019.
-

[114]Ponce, A. G., Fritz, R., Del Valle, C., &Roura, S. I. (2003). Antimicrobial activity of essential oils on the native microflora of organic Swiss chard. *LWT-Food Science and Technology*, 36(7), 679-684.

[115]Bouhdid, S., Idaomar, M., Zhiri, A., Baudoux, D., Skali, N. S., &Abrini, J. (2006). Thymus essential oils: chemical composition and in vitro antioxidant and antibacterial activities. *Congrès international de biochimie*, 324, 327.

[116]Essawi, T., &Srour, M. (2000). Screening of some Palestinian medicinal plants for antibacterial activity. *Journal of ethnopharmacology*, 70(3), 343-349. Ettayebi, K., El Yamani, J., & Rossi-Hassani, B. D. (2000). Synergistic effects of nisin and thymol on antimicrobial activities in *Listeria monocytogenes* and *Bacillus subtilis*. *FEMS Microbiology Letters*,

[117]LALAMI, A. E. O., Fouad, E. A., OUEDRHIRI, W., CHAHDI, F. O., GUEMMOUH, R., & GRECHE, H. (2013). Composition chimique et activité antibactérienne des huiles essentielles de deux plantes aromatiques du centre nord marocain: *Thymus vulagris* et *Thymus satureioïdis*. *Les technologies de laboratoire*, 8(31).

[118]Ettayebi K, El Yamani J, Rossihassani BD. Synergistic effects of nisin and thymol on antimicrobial activities *Listeria monocytogenes* and *Bacillus subtilis*, *FEMS microbial Lett*: 2000, 183, 191-195

[119]Dorman HJD et Deans SG. Antimicrobial agents from plants: antimicrobial activity of plant volatile oils. *J. Appl. Microbiol.* : 2000, 88, 308-316.

[120]ZBouzidi L, Alaoui Jamali C, Bekkouche K, Hassani L, Wohlmuth H, Leach D, Abbad A. Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities of essential oils obtained from wild and cultivated Moroccan *Thymus* species. *Industrial Crops and Products* : 2013, 43, 450– 456.

[121]BOULAGHMEN, F., CHAOUIA, C., HAZZIT, M., et al. Chemical composition and microbial activity of essential oil extract from *Thymus guyonii* de Noé from Aflou Algeria. *AgroBiologia*, 2018, vol. 8, no 1, p. 853-862.

[122] Mutai C., Bii C., Vagias C., Abatis D. et Roussis V. (2009). Antimicrobial activity of *Acacia mellifera* extracts and lupane triterpenes. *Journal of Ethnopharmacology*, 123: 143-

148.

[123] Oussou K.R. (2008). Etude chimique et activité antidiarrhéique des huiles essentielles de deux plantes aromatiques de la pharmacopée Ivoirienne. *European Journal of Scientific Research*, 24 (1) : 94-103.

[124]Z. Bensoudaa,*, M. Drioucha, R.A. Belakhmimab, M. Sfairaa, M. EbnTouhamib and A. Farah Thymus Sahraouian Essential Oil as Corrosion Eco-friendly Inhibitor for Mild Steel in a Molar Hydrochloric Acid Solution *Portugaliae Electrochimica Acta* 2018, 36(5), 339-364

[125]Latifa EL HATTABI Valorisation de *carum carvi*, *thymus vulgaris* et *thymus satureioides*, trois plantes marocaines aux activités antimicrobiennes et antioxydantes et aux propriétés anticorrosives, THÈSE DE DOCTORAT, Faculté des Sciences, 4 Avenue Ibn Battouta B.P. 1014 RP, Rabat – Maroc

[126]Lahcen Bammou a ,BouchraChebli a , Rachid Salghi a , LahcenBazzi b , BelkheirHammouti c , Mohamed Mihit b &HassaneIdrissi :Thermodynamic properties of *Thymus satureioides* essential oils

as corrosion inhibitor of tinplate in 0.5 M HCl: chemical characterization and electrochemical study, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2015.

[127] F. Taoufik¹, A. Anejjar², A. Asdadi³, R. Salghi², B. Chebli², M. EL Hadek¹, L. M. Idrissi Hassani³: Synergic effect between *Argania spinosa* cosmetic oil and *Thymus saturoioides* essential oil for the protection of the carbon steel against the corrosion in sulfuric acid medium, *Journal of Materials and Environmental Sciences* 2017.

[128] *Progress in Organic Coatings* Taleb Ibrahim*, Hisham Alayan, Yasmin Al Mowaqet ; The effect of Thyme leaves extract on corrosion of mild steel in HCl 2012

[129] MC Elbouchtaoui¹, A. Anejjar¹, R. Salghi^{1,*}, B. Chebli¹, LM Idrissi Hassani², M. Hmamouchi³ et B. Hammouti Inhibition de la corrosion de l'acier dans 1 M HCl par l'Essentiel de *Thymus pallidus* *Der Pharma Chemica*, 2014, 6 (4): 406-414.

[130] Smara Mahdia ZaouiChahira : Étude de l'effet inhibiteur du Thymol sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique. Approche électrochimique et théorique (DFT), mémoire Master, Université de DJILALI BOUNAAMA DE KHEMIS MILIANA 2018