

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par

HAMADACHE Sara

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

**Utilisation de l'extrait brut de la plante de
Zizyphus.Lotus.L ; application en tant qu'inhibiteur de
corrosion de l'acier APIX52 en milieu NaCl 3%**

A présenter le : 16 /01/2020

Devant le jury composé de:

Mr LOINICI H.	Professeur	UAMO, Bouira	Président
Mme HADIOUCHE D.	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme ZAABAR A.	MCA	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mr BELKACEMI S.	MAA	UAMO, Bouira	Encadreur

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciements

Ce présent travail a été réalisé au sein de plusieurs laboratoires ; le Laboratoire de Génie des Procédés de l'Université Akli Mohand OULHADJ de Bouira, le Laboratoire de Centre de Recherche et de Développement (CRD) de Sonatrach et le Laboratoire de l'Institut Algérienne du Pétrole (IAP) de Sonatrach, les deux sis à Boumerdes. Ce mémoire doit beaucoup aux nombreuses personnes qui m'ont encouragé, soutenu et conforté au long de sa réalisation. Qu'elles trouvent dans ce travail l'expression de mes plus sincères remerciements.

*Je remercie tout d'abord **Dieu** le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience, la force et la volonté pour mener à bien ce travail.*

*Tout d'abord, j'exprime mes sincères remerciements à **Monsieur Samir BELKACEMI**, enseignant de l'université de Bouira, sans qui ce travail n'aurait pu aboutir. Je lui exprime toute ma gratitude pour ses précieux conseils, sa grande disponibilité et le suivi constant de ce travail. Je le remercie aussi pour la confiance qu'il m'a accordé et surtout pour ses compétences scientifiques et son rigueur qui m'a permis de mener à bien cette étude.*

Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux nombreuses personnes de :

*Centre de Recherche et Développement (Sonatrach) de Boumerdès qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail en particulier : **Mme R.AMROUNE, Mme D.MENSOUR, Mme S.BENHAM A, Mme F.KHOUKHI, Mme S. CHIKHI, Mr H.Dali** pour leurs aides au sein de laboratoire de corrosion.*

*Institut Algérienne du Pétrole (Sonatrach) de Boumerdès qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail en particulier : **Mme A.AIT WAKLI, Mme M.Zaidi, Mme DIAF** pour leurs aides ai sein de laboratoire de sécurité et d'environnement*

*Je remercie **M.LOUNICI**, Professeur à l'Université de Bouira, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Mes remerciements s'adressent également à **Mme D.***

HADIOUCHE et **Mme A. ZAABAR** Maîtres de Conférences (A) à l'Université de Bouira pour avoir accepté, d' être les examinatrices de ce manuscrit.

Je voudrais exprimer tous mes remerciements au **Dr.A.Merati** docteur à école militaire ENITA et Docteur génie des matériaux (INSA de Lyon-France), Certifié Icorr Niveau II- Protection cathodique (Sheffield- UK), **Mr H.MESSOUADI**, chercheur Associé CRDI.CANADA-Université Blida 1 et Ingénieur Biotech AGRONOV France pour leurs aides et ses conseils précieux, ses orientations, ses encouragements.

Je remercie également :

Mme H.FARKOUS, **Mme A.BELKHADRI**, **Mr A.MADACI**, **Mr H.BAHOUL** de l'université de Bordj Bou-Raridj et **Mme K.CHOUCHANE** de l'université de Khmis meliana, **Mr H.AKSSAS** de l'université de Boumerdès, **Z.MARAH** de l'université de Bab-Ezzouar, **M.Zaaboubi** de l'école polytechnique d'Alger pour leurs aides et ses orientations, ses conseils.

Mr M.MOUFFOUK et **H.YAHIAOUI** de laboratoire de DP/ HASSI R' mel et **Mr LECHKHEM** chef de département de corrosion du HASSI R' MEL pour ses orientations et leurs aides.

J'adresse mes meilleurs remerciements pour **ma famille** qui m'a soutenu tout au long de mes études.

Mes meilleurs sentiments de respect s'adressent à tous **les membres du Laboratoire de Génie de procédés et du laboratoire de science de la matière de l'université de Bouira** (étudiants, enseignants, chercheurs).

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents. :

*Élever, éduquer constituent les actes les plus nobles de
la vie.*

*Grandir dans un environnement sain, avec toutes les
qualités humaines c'est-à-
dire la discipline, l'ordre, l'assiduité et la persévérance
forgent l'être humain.*

*Ma force, ma persévérance c'est à vous papa et maman
que je le dois et ma réussite aussi.*

*Merci pour tout et que Dieu vous 'accordez longue vie
pour qu'à mon tour je puisse vous témoigner ma
gratitude.*

Ma sœur :

*SONIA et son fils Abdelmalek et sa fille Liliane et son
mari Abderrahmane.*

Mes frères :

Khalef et walid

Toute ma famille.

Tous mes amis (es).

SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Sommaire	
Introduction générale	1
Références bibliographiques	

Chapitre I

I.1. Généralité sur la corrosion.....	3
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Origine de la corrosion.....	3
I.1.3. Types de corrosion.....	3
I.1.3.1 Corrosion chimique.....	4
I.1.3.2 Corrosion bactérienne (biochimique)	4
I.1.3.3 Corrosion électrochimique (aqueuse)	4
I.1.3.3.a. Définition	4
I.1.3.3 .b . Mécanismes réactionnels	4
I.1.4. Différentes formes de corrosion	5
I.1.4.1 Corrosion généralisée (uniforme).....	5
I.1.4.2 Corrosion localisée	6
I.1.5. Paramètres influençant la corrosion du fer	7
I.1.5.1. Effet de l'oxygène dissous.....	7
I.1.5.1.a. Air-saturé d'eau.....	7
I.1.5.1.b. Pression partielle élevée d'oxygène	7
I.1.5.2. Influence de la corrosion microbiologique.....	8
I.1.5.3. Effet de la température.....	9
I.1.5.4. Effet du pH.....	9
I.1.5.5. Effet du couplage galvanique.....	10
I.1.5.6. Effet des sels dissous.....	10
I.1.6. Aspect thermodynamiques de la corrosion électrochimique.....	11
I.1.6.1. <i>Interface métal/solution</i>	11
I.1.6.2. <i>Modèles de la double couche électronique</i>	11
a- Modèle de Helmholtz (1879).....	12
b- Modèle de Gouy-Chapman (1913)	12
c- Modèle de Stern (1924).....	12
I.1.6.3. Analogie électrique du double couche	13
I.2.Méthodes de protection contre la corrosion.....	13
I.2.1 Prévention par design ou forme adaptée des pièces.....	13
I.2.2. Prévention par un choix judicieux des matériaux.....	14
I.2.3. Prévention par électrochimique	14
I.2.3.a. Protection cathodique	14
I.2.3. b. Protection anodique.....	15
I.2.4. Prévention par revêtements	15

I.2.5. Prévention par inhibiteurs	16
I.2.5.a. Définition	16
I.2.5.b. Propriétés.....	16
I.2.5.c. Les classes des inhibiteurs.....	17
I.2.5.c.1. Domaine d'application	17
I.2.5.c.2. Inhibiteurs organiques et inhibiteurs minéraux.....	17
I.2.5.c.3. Inhibiteurs cathodique, anodiques ou mixtes	18
I.2.5.c.4. Dans la classification liée au mécanisme réactionnel	19
I.2.5.d. Domaine d'utilisation	20
Références bibliographiques	

Chapitre II

II.1. Inhibition de la corrosion par des substances naturelles et méthodes d'extraction	21
II.2. Méthodes d'extraction	21
II.2.1. Définition et rôle écologique.....	21
II.2.2. Méthodes et équipement d'extraction	22
II.2.2.a. Méthodes classiques.....	23
II.2.2.a.1.Extraction à reflux	23
II.2.2.a.2. Macération.....	23
II.2.2.a. 3. Extraction au soxhlet.....	24
II.2.2.a. 4.Décoction.....	24
II.2.2.a. 5.Infusion.....	25
II.2.2.a. 6. Hydrodistillation.....	25
II.2.2.a. 7. Entrainement à la vapeur.....	26
II.2.3.b. Méthodes alternatives.....	27
II.2.3.b. 1. Extraction par micro-onde.....	27
II.2.3.b. 2. Extraction par ultrasons.....	28
II.2.3.b. 3.Extraction par le fluide super critique CO ₂	29
II.2.3.b. 4.Extraction par solvant accéléré.....	30
II.3. Généralités sur le jujubier.....	31
II.3.1. Jujubier.....	31
II.3.2. Appellation	31
II.3.3. Classification botanique de Zyziphus .Lotus (L).....	31
II.3.4. Aire géographique.....	32
II.3.5. <i>Composition chimique</i>	33
Références bibliographiques	

Chapitre III

III. Conditions expérimentales et techniques d'étude	34
III.1. Echantillon.....	34
III .2. Préparation du matériel végétal.....	34
III.3. Milieux électrolytique.....	35
III.4. Méthodes d'extraction.....	35
III.5. Méthodes de caractérisation de jujubier.....	38
III.5.1. Caractéristique organoleptiques.....	38
III.5.2. Analyses physico-chimique.....	39
III.5.2. 1. Mesure de pH.....	39
III.5.2. 2. Mesure de la viscosité.....	39
III.5.2. 3. Mesure de la densité.....	41

III.5.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	41
III.5.3.1. Spectroscopie Infrarouge.....	42
III.6. Appareillage électrochimiques.....	43
III.6.1. Chaîne électrochimique.....	43
III.6.2. Préparation de la surface examinée.....	46
III.7. Techniques d'études.....	48
III.7.1. Méthodes classiques	48
III.7.1.1. Gravimétrie	48
III.7.2. Méthodes électrochimiques.....	49
III.7.2.1. Méthodes stationnaires.....	49
III.7.2.1.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert OCP (Open circuit potentiel)	49
III.7.2.1.2. Courbes de polarisation	50
III.7.2.1.3. Droites de Tafel.....	51
III.7.2.2. Méthodes (Non stationnaires) transitoires.....	54
III.7.2.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	54
III.8. Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion.....	59
III.9. Paramètre des essais électrochimiques.....	59
Références bibliographiques	

Chapitre IV

IV.1. Caractéristiques organoleptique et physico-chimiques de jujubier	61
IV.1.1. Caractérisation de l'extrait brute.....	61
IV.1.1.1. Caractérisation organoleptique.....	61
IV.1.1.2. Analyses physico-chimiques des extraits bruts de jujubier.....	61
IV.1.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	62
IV.2. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le milieu NaCl 3%	64
IV.2.1. Etude Gravimétrique.....	64
IV.2.1.1. Avec l'huile essentielle de jujubier.....	64
IV.2.1.2. Avec l'extrait brut de jujubier.....	66
IV.2.2. Etude électrochimique.....	68
IV.2.2.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps.....	68
IV.2.2.2. Courbes de polarisations.....	69
IV.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) au potentiel de corrosion	73
Références bibliographiques	
Conclusion générale.....	78

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ISO : Organisation Internationale de Normalisation.

AFNOR : Association Française de Normalisation.

API : Institut Américain de gaz et de Pétrole.

FTIR: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

E_{corr} (mV/ Ag/AgCl): Potentiel de Corrosion en milliVolts par rapport à l'Electrode l'électrodestandard à hydrogène (d'Argent-Chlorure d'Argent).

I_{corr} (mA) : Courant de corrosion en mA.

ω : Pulsation (rad.s⁻¹).

f : Fréquence (Hz).

C_{dl} : Capacité de double couche ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$).

SIE: Spectroscopie d'Impédance Electrochimique.

FTIR: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

(β_c) et (β_a): Les coefficients de Tafel (mV/dec).

R_p : Résistance de polarisation ($\text{ohm}.\text{cm}^2$).

R_s : Résistance à l'électrolyte ($\text{ohm}.\text{cm}^2$).

R_{ct} : Résistance de transfert ($\text{ohm}.\text{cm}^2$).

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : Effet de la concentration de l'oxygène sur la corrosion de l'acier doux dans l'eau distillée en mouvement lent pendant 48H à 25°C.....	8
Figure I.2 : Effet de la température sur la corrosion du fer dans l'eau contenant de l'oxygène dissous.....	9
Figure I.3 : Effet du pH sur la corrosion du fer dans une eau dure et aérée à température ambiante.....	10
Figure I.4 : Effet de la concentration de chlorure de sodium sur la corrosion du fer dans un milieu aqueux et aéré à température ambiante.....	11
Figure I.5 : Double couche à l'interface électrode/solution.....	12
Figure I.6: Circuit électrique équivalent à l'interface métal – solution.....	13
Figure I.7: protection cathodique par courant imposé.....	14
Figure I.8: protection cathodique par anode sacrificielle	15
Figure I.9: Protection cathodique et anodique.....	19

Chapitre II

Figure II.1 : Extraction au soxhlet	24
Figure II.2: Extraction par hydrodistillation.....	26
Figure II.3 : Entraînement à la vapeur d'eau ascendante et descendante.....	26
Figure II.4 : Montage extraction par micro-ondes	28
Figure II.5: Extraction aux ultrasons : a) sonde, b) bac	29
Figure II.6: Extraction par fluide supercritique.....	29
Figure II.7 : Tête et rameau de Zizyphus Lotus L.....	32
Figure II.8 : Aire de répartition du Zizyphus Lotus L en méditerranée.....	32

Chapitre III

Figure III.1 : Protocole séquentiel de préparation du matériel végétal Zizyphus.lotus.L.....	34
Figure III.2: Le principe de l'extraction d'Hydrodistillation.....	36
Figure III.3 : Différentes étapes de préparation de l'extraction, A)Extraction à reflux , B) Extraction par éthanol.....	38
Figure III.4: pH-mètre.....	39
Figure III.5 : Viscosimètre	40
Figure III.6 : Densimètre.....	41
Figure III.7 : Principe des Méthodes d'analyses.....	42
Figure III.8 : Schéma d'un spectrophotomètre FTIR.....	42
Figure III.9: Chaîne électrochimique.....	43
Figure III.10 : Potentiostat/Galvanostat.....	44
Figure III.11: Cellule électrochimique.....	44
Figure III.12: Photographie de l'électrode de référence d'Agent-Chlorure d'Agent.....	45
Figure III.13 : Photographie de l'électrode auxiliaire.....	45

LISTE DES FIGURES

Figure III.14 : Photographie de l'électrode de travail.....	46
Figure III.15 : Polisseuse.	46
Figure III.16 : La soudure.....	46
Figure III.17 : Confection de la résine	47
Figure III.19 : Le polissage.....	47
Figure III.20 : Polisseuse.....	48
Figure III.21 : Phénomène de corrosion par gravimétrie.....	49
Figure III.22 : Différentes allures de potentiel de dissolution d'une électrode.....	50.
Figure III.23 : Courbe de polarisation d'un métal corrodable.....	51
Figure III.24 : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique).....	53
Figure III.25 : Courbe de la résistance de polarisation.....	54
Figure III.26 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	55.
Figure III.27 : Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.....	56
Figure III.28 : Principe de la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique.....	56
Figure III.29 : Diagramme de Nyquist.....	58
Figure III.30 : Diagramme de Bode.....	58

Chapitre IV :

Figure IV.1 : Spectre infrarouge de l'extrait par macération.....	62
Figure IV.2 : Spectre infrarouge de l'extrait à reflux.....	63
Figure IV.3 : Variation de la perte de poids en fonction de concentration en inhibiteur.....	65
Figure IV.4 : Variation de la perte de poids en fonction de concentration en inhibiteur à base d'extrait brut.....	67
Figure IV.5 : L'évolution du potentiel de corrosion de l'acier API X52 en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu NaCl 3%.....	68
Figure IV.6 : Courbes de polarisation de l'acier API X52 dans le NaCl 3%, avec et sans addition d'inhibiteur.....	70
Figure IV.7 : (a) l'évolution de la résistance de polarisation, (b) la densité du courant en fonction du volume d'inhibiteur	71
Figure IV.8 : L'évolution de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration d'inhibiteur.....	73
Figure IV.9 : Diagramme de Nyquist obtenus pour l'acier API X52 dans NaCl 3% contenant différent volume de l'inhibiteur.....	74
Figure IV.10 : Schéma électrique équivalent.....	75
Figure IV.11 : L'évolution de la résistance en fonction du volume de l'inhibiteur.....	76

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I :

Tableau I.1: Différentes formes de la corrosion.....6

Chapitre II :

Tableau II. 1: Les composants chimiques majeurs et leur quantité dans les différents organes végétaux du Zizyphus lotus33

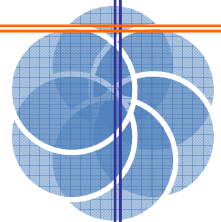
Chapitre III :

Tableau III.1: Composition chimique en % de l'acier au carbone de nuance API X52.....34
Tableau III.2: Méthodes d'extractions des huiles essentielles.....35
Tableau III.3: Méthodes d'extractions des extraits brutes.....37
Tableau III.3: Paramètres des essais électrochimiques.....60

Chapitre IV :

Tableau IV.1 : Propriétés organoleptiques d'extrait bruts de jujubier.....61
Tableau IV.2 : Propriétés physico-chimiques des extraits brut de Jujubier.....61
Tableau IV.3 : Evolution des pertes en poids en fonction du temps, avec et sans inhibiteur à base de l'huile essentielle.....65
Tableau IV.4 : Evolution de pertes en poids en fonction du temps, avec et sans inhibiteur à base de l'huile essentielles.....66
Tableau IV.5: Les paramètres électrochimique de l'acier APIX52 dans NaCl 3% sans et avec addition de l'inhibiteur a différentes concentration.....71
Tableau IV.6 : Les paramètres électriques dans NaCl 3 % avec et sans inhibiteur à différents volumes à température ambiante.....75

Introduction



Introduction générale

La corrosion des métaux et alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables pour l'industrie et la collectivité. Les coûts directs et indirects associés aux effets de la corrosion sont difficiles à évaluer. Ils incluent notamment ceux liés à l'augmentation de l'entretien des structures altérées et la perte de temps de production de certaines entreprises. Plus grave encore, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination...) mais également d'affecter les appareils et les structures en service (matériels de transport par exemple) en provoquant de graves altérations telles que la diminution générale d'épaisseur, la génération de piqûres, mais aussi des fissures de corrosion sous tension dans les zones soudées ou à leur voisinage [1]. En conséquence, l'industrie subit des pertes économiques énormes pour le remplacement des pièces endommagées [2].

Les techniques de prévention de la corrosion sont diverses et variées. C'est pourquoi on essaie de trouver un compromis entre les meilleures solutions technologiques et les plus économiques auxquelles s'ajoute une nouvelle composante qui est celle de la protection de l'environnement. En général, le choix se porte donc sur une combinaison de plusieurs méthodes de protection qui prend en compte les caractéristiques du matériau, celles de l'environnement et le coût de l'opération. Parmi ces méthodes, l'ajout d'inhibiteurs, connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés [3,4]. Ces inhibiteurs constituent un moyen pour lutter contre la corrosion. Ces derniers sont en général des molécules minérales ou organiques qui, ajoutées en petites quantités dans le milieu agressif permettent de réduire sensiblement la corrosivité du milieu en interférant directement sur la réaction de la corrosion [5].

Cependant en raison de l'impact environnemental et du risque pour la santé, de nombreux inhibiteurs de corrosion traditionnels doivent être éliminés et il est urgent de développer de nouveaux inhibiteurs de corrosion « verts », naturels, faciles à utiliser, moins coûteux et non toxiques pour le manipulateur et l'environnement.

Ces produits sont utilisés sous forme d'extraits bruts ou sous forme d'huiles essentielles solubles dans les milieux corrosifs. La plupart du temps, ces inhibiteurs de corrosion naturels ont été étudiés en milieux aqueux à différents pH surtout acide et/ou avec des chlorures [6].

Introduction générale

L'objectif de ce travail est de tester une nouvelle formulation inhibitrice qui soit à la fois efficace, économiquement rentable et en accord avec les réglementations concernant l'environnement. L'inhibiteur testé est un extrait brut de la plante de jujubier, du nom scientifique « *Zizyphus.Lotus L.* » qui pousse abondamment dans la région de Bouira [6]. Cette plante est l'une des plantes médicinales fruitières épineuses de la famille des Rhamnacées largement utilisée en médecine traditionnelle, cultivée dans des régions subtropicales de l'Asie, particulièrement en Chine, en Amérique et en Europe. C'est une espèce polyvalente : ses fruits, ses feuilles et ses racines présentent plusieurs intérêts sur le plan nutritif, cosmétique et médicinal [7], et fait toujours l'objet de recherches. Après la cueillette de la plante et sa mise en condition (séchage, broyage, tamisage,...), l'extrait de la plante de jujubier est obtenu par deux techniques d'extraction: à reflux dans l'eau et par macération dans l'éthanol pur [6].

Ces différents extraits sont ensuite utilisés comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans un milieu aqueux connu pour leur agressivité vis-à-vis de ce métal, le chlorure de sodium (NaCl à 3%).

Dans ce cadre, ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres:

Le chapitre I est consacré à une synthèse bibliographique relative à la corrosion, les méthodes de protection usuelles et l'utilisation d'inhibiteurs en général et l'application des inhibiteurs verts en particulier.

Le chapitre II résume les différentes techniques d'extraction des inhibiteurs verts.

Le chapitre III présente la mise en place de différents montages, la description des méthodes d'extraction, la préparation de la plante et les techniques d'étude d'inhibition (étude gravimétrique, électrochimiques).

Le chapitre IV englobe les résultats des tests d'inhibitions de la corrosion de l'acier obtenus par l'extrait de l'inhibiteur vert dans le milieu agressif de NaCl 3%.

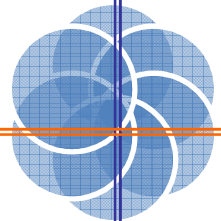
Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives à entreprendre pour approfondir l'étude. Les références bibliographiques sont présentées à la fin de chaque chapitre.

Références bibliographiques

- [1] **I. Ichchou**, 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 magister, université de Tlemcen, (2011).
- [2] **B. Messaoudi**, Etude du comportement anodique du manganèse: données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques, thèse de docteur d'état, Université de Sétif, (2003).
- [3] **Y. M. D. Abreu De Gonzales**, Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par l'association d'un sel de zinc et d'un acide phosphonique; exploitation couplée des données électrochimiques et des analyses de surface, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1995).
- [4] **B Trachli**, Etude sur la corrosion du cuivre en milieu NaCl 0,5M et sa protection par des inhibiteurs organiques et des films polymères obtenus par électropolymérisation, thèse de doctorat, Université Ibn Tofail (Kenitra-Maroc), (2001).
- [5] **S. Belkacemi**, Synthèse chimique et caractérisation du terpolymère poly (aniline-co-orthométhoxyaniline-co-orthotoluidine) : application en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu NaCl 3%, mémoire de magister, Université de Béjaia, (2012)
- [6] **A. Zaabar**, Utilisation de l'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.) comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCl 0.5M et NaCl 3%, mémoire de magister, Université de Béjaia, (2010).
- [7] **Wang, B., Huang, Q., Venkatasamy, C., Chai, H., Cheng, N .et Pan, Z**, Changes in phenolic compounds and their antioxidants capacities in jujube (*Ziziphus jujube* miller) during three edible maturity stages. *LWT-Food science and technology*, 66:56-62, (2016).

Chapitre I :

Corrosion et la lutte contre la corrosion



Ce chapitre a pour but de présenter une synthèse bibliographique sur la corrosion et son inhibition avec une description des méthodes de protection usuelles. À la fin de chapitre une revue bibliographique a été présentée.

Chapitre I : Corrosion et la lutte contre la corrosion

I.1. Généralité sur la corrosion

I.1.1. Définition

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie « ronger ou attaquer », d'une manière générale, la corrosion peut être définie comme étant l'oxydation et la dégradation du métal par action du milieu environnant ; plus ou moins agressif, qui peuvent être l'oxygène et / ou constituants de l'air (H₂O humide, CO₂, SO₂, brouillard salin etc.), d'un gaz chaud (O₂, CO, etc.) ou d'une solution (acide, basique, un sel fondu), et leur transformation en nouveaux composés chimiques [1,2].

Selon la norme ISO 8044 (1999) définit la corrosion d'un métal comme « *une interaction physico-chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou système technique constitué par les deux facteurs* » [3].

I.1.2. Origine de la corrosion :

Les causes de la corrosion sont très multiples et complexes et se résument dans :

- La microstructure et la composition chimique du métal.
- La composition chimique du milieu.
- Les paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.).
- Les sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.).

Naturellement, tous les métaux à l'exception des métaux nobles (Au, Pt), se présentent sous forme d'oxydes métalliques stables thermodynamiquement. Cependant, l'obtention des métaux usuels à partir de leurs minerais nécessite une énergie considérable et les métaux à l'état pur sont des métaux instables. La corrosion c'est le processus inverse de la métallurgie extractive qui permet aux métaux usuels de retourner à leur état naturel de minerai et d'énergie initiale minimale, grâce au milieu environnant [4,5].

I.1.3. Types de corrosion :

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion se développe suivant plusieurs processus:

Chapitre I : Corrosion et la lutte contre la corrosion

1.1.3.1 Corrosion chimique:

Il s'agit d'une réaction hétérogène et d'une attaque directe entre le métal, phase solide, et son environnement en phase liquide ou gazeuse. Il existe très peu de cas de corrosion chimique pure. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire à haute température par l'oxygène de l'air.

Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température. Si le réactif est liquide, il est en générale accompagné d'une corrosion électrochimique [6, 7, 8].

1.1.3.2 Corrosion bactérienne (biochimique) :

La corrosion bactérienne rassemble tous les phénomènes de corrosion où les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme, jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement.

La biocorrosion correspond donc à la détérioration accélérée d'un matériau due à la présence de biofilms à sa surface [9,10].

1.1.3.3 Corrosion électrochimique (aqueuse) :

1.1.3.3.a. Définition :

C'est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent qui intervient de façon très majoritaire. Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal, soit dans le milieu (réactif), et réside essentiellement en une oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduction d'agent corrosif existant dans la solution électrolytique.

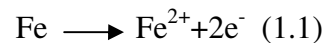
L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile avec un passage d'un courant électrique qui circule entre l'anode et la cathode. Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H_2O , O_2 , H_2 , etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire. Les zones appelées anodes sont attaquées et les zones appelées cathodes sont le siège d'une ou plusieurs réactions de réduction [2, 5, 6, 11, 12].

1.1.3.3 .b . Mécanismes réactionnels :

Ce passage en solution peut être expliqué par les mécanismes suivants [13] :

Chapitre I : Corrosion et la lutte contre la corrosion

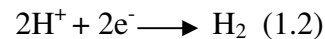
- Réaction anodique (oxydation du métal)



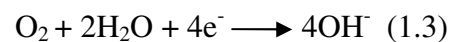
- Réaction cathodique

Cette réaction (1.1) est nécessairement couplée à une réaction cathodique (de réduction)

➤ *En milieu acide :*



➤ *En milieu basique ou neutre :*



I.1.4. Différentes formes de corrosion :

Les types de la corrosion sont classés généralement par rapport à la façon dont ils se manifestent. Ils peuvent être reconnus visuellement (à l'œil nu). L'analyse de l'élément corrodé peut conduire aux types de corrosion ayant lieu, une fois reconnus on peut connaître la cause de la corrosion et ensuite trouver des solutions et des méthodes de protection appropriées [14].

I.1.4.1 Corrosion généralisée (uniforme):

La corrosion généralisée progresse sur l'ensemble de la surface du métal exposé au milieu corrosif. Si la progression de cette corrosion généralisée s'accomplit à une vitesse uniforme en tout point de la surface, C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le plus classique de corrosion, mais pas toujours la plus importante en termes économiques ou sécuritaires.

La corrosion généralisée résultait de l'existence simultanée de deux réactions électrochimiques uniformément réparties sur la surface du matériau : la réaction anodique, qui correspond à l'oxydation du métal (formation d'un oxyde, passage en solution), et la réaction cathodique qui correspond à la réduction de l'oxydant présent dans le milieu (H^+ , O_2 dissous...).

La vitesse de corrosion est en général exprimée en termes de perte de masse par unité de surface et par unité de temps ou par l'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps [15-18].

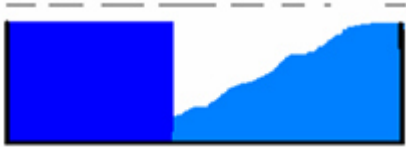


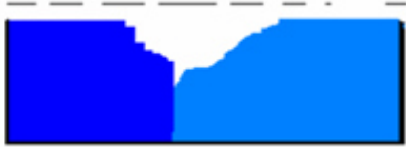
Chapitre I : Corrosion et la lutte contre la corrosion

I.1.4.2 Corrosion localisée :


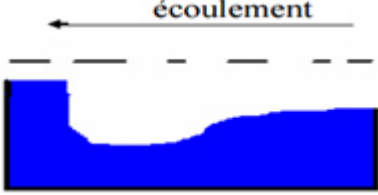

Ce phénomène survient, contrairement à la corrosion généralisée, plus dangereuse car les dégâts qu'elle provoque en profondeur diminue fortement la résistance du métal en général ce type de corrosion se manifeste sur les matériaux qui présentent une hétérogénéité sur leur surface, il vise uniquement certaines zones bien distinguées du matériau [16].

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en sept catégories qui sont résumées dans le tableau suivant [14,19-21] :

Tableau I.1: Différentes formes de la corrosion

Types et Caractéristique	Schémas
<p>Corrosion galvanique (bimétallique): elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant devient intensive car il se comportera comme une anode.</p>	
<p>Corrosion caverneuse : est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des dépôts, des joints ou des caverneuses.</p>	
<p>Corrosion par pique : est produite par certains anions, notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.</p>	
<p>Corrosion intergranulaire : L'attaque corrosive se propage dans la masse du métal en suivant les lignes de contact des phases microstructurales, elle conduit à une perte de résistance mécanique du métal.</p>	

Chapitre I : Corrosion et la lutte contre la corrosion

<p>Corrosion sous contrainte : est une fissuration du métal qui résulte de l'action combinée d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.</p>	
<p>Corrosion-érosion : Elle résulte du mouvement d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. L'aspect mécanique du mouvement est important les phénomènes de frottement et d'usure peuvent intervenir</p>	
<p>Corrosion sélective : elle se traduit par la dissolution sélective d'un des éléments de l'alliage.</p>	

I.1.5. Paramètres influençant la corrosion du fer [22,23] :

I.1.5.1. Effet de l'oxygène dissous :

I.1.5.1.a. Air-saturé d'eau :

Dans l'eau ou proche de la neutralité à des températures ambiantes ; l'oxygène dissous est nécessaire pour une appréciable corrosion de fer. Dans l'air-saturé en eau, le taux de corrosion initial peut atteindre 10 g/m²jour ; ce taux diminue au fil du temps quand l'oxyde de fer formé constitue une barrière à la diffusion d'oxygène. Le taux de corrosion à l'état stable se situe entre 1-2,5 g/m²jour et qui tend à augmenter relativement avec le mouvement de l'eau par rapport au fer. Cependant, le taux de diffusion à l'état stable est proportionnel à la concentration d'oxygène, ainsi que le taux de corrosion. La concentration de l'oxygène dissout dans l'air saturé et les eaux naturelles à température ordinaire est de l'ordre de 8-10 ppm. En l'absence de l'oxygène dissout, le taux de corrosion à des températures ambiantes est négligeable pour le fer et l'acier.

I.1.5.1.b. Pression partielle élevée d'oxygène :

Bien que la concentration de l'oxygène dissous au début de corrosion augmente, il se trouve qu'au-delà d'une concentration critique, la corrosion tombe encore à une valeur basse.

Chapitre I : Corrosion et la lutte contre la corrosion

Dans l'eau distillée, la concentration critique d'oxygène au-dessus de laquelle la corrosion diminue encore, est d'environ 12ml d'O₂/litre (**Fig I.1**).

La valeur précédente augmente avec les sels dissous et la température, et diminue avec l'augmentation de la vitesse et du pH. À un pH=10, la concentration critique d'oxygène tend à la valeur d'air-saturé d'eau (6 ml d'O₂/litre) et elle est moindre pour les solutions plus alcalines. Dans les concentrations appréciables de chlorures, cas de l'eau de mer, la passivité du fer n'est pas établie, et dans un tel milieu l'augmentation de la pression d'oxygène résulte de l'augmentation du taux de corrosion.

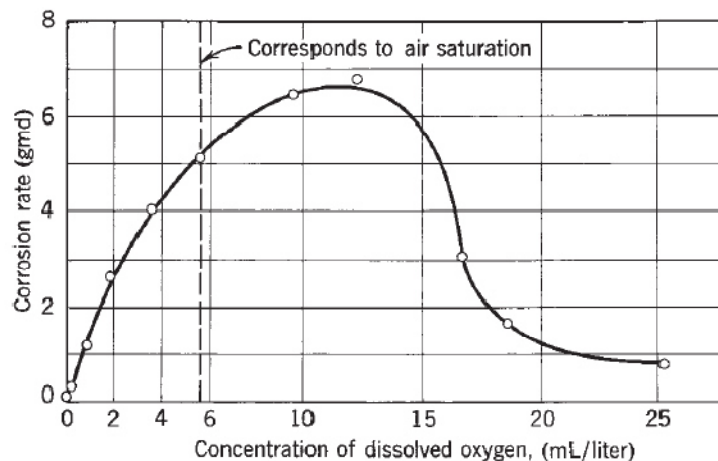


Figure I.1 : Effet de la concentration de l'oxygène sur la corrosion de l'acier doux dans l'eau distillée en mouvement lent pendant 48H à 25°C.

I.1.5.2. Influence de la corrosion microbiologique

La corrosion microbiologique est due à la présence et à l'activité des micro-organismes invisibles à l'œil comme les algues, les bactéries et les moisissures. Comme résultat de la corrosion microbiologique, plusieurs formes de corrosion localisée sont présentes, y compris la corrosion par piqûres, la corrosion-érosion, la corrosion galvanique, la corrosion par fissuration, etc. Elle peut se produire dans des endroits qu'on ne peut pas prédire, et peut se produire à des taux très élevés. Tous les alliages de l'ingénierie à l'exception du Titane et des alliages ChromeNickel, subissent la corrosion microbiologique. En outre, la MIC (Microbiologically Influenced Corrosion) peut avoir lieu dans l'eau de mer, l'eau fraîche, eau distillée, les combustibles d'hydrocarbures, produits chimiques, la nourriture, les sols, le plasma humain, la salive et les eaux usées. Les micro-organismes peuvent agir directement ou par l'intermédiaire de substances provenant de leur métabolisme, leur rôle soit d'accélérer un processus de corrosion déjà établi ; soit de créer les conditions favorables à l'établissement du processus de corrosion.

Chapitre I : Corrosion et la lutte contre la corrosion

I.1.5.3. Effet de la température

Quand la corrosion est contrôlée par la diffusion de l'oxygène, le taux de corrosion à une concentration donnée d'oxygène est approximativement le double pour chaque 30°C en augmentant la température.

Dans une enceinte ouverte, avec échappement d'oxygène, le taux de corrosion augmente jusqu'à 80°C puis tombe à une très basse valeur, au point d'ébullition. (Fig I.2).

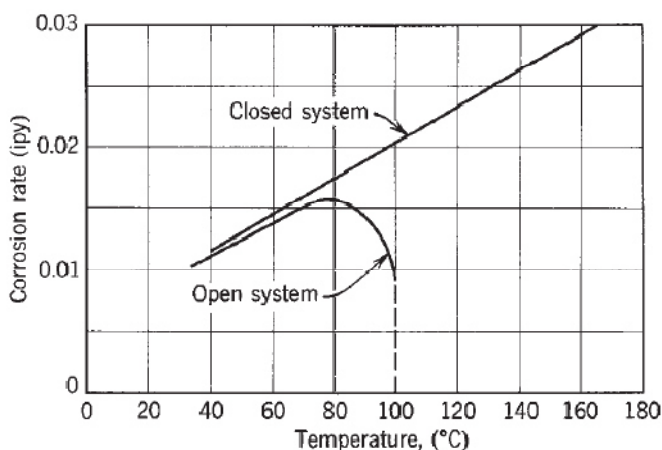


Figure I.2 : Effet de la température sur la corrosion du fer dans l'eau contenant de l'oxygène dissous.

La diminution de taux de corrosion pour des valeurs de températures supérieures à 80°C, est dû à la diminution de la solubilité de l'oxygène dans l'eau à hautes températures, et cet effet ombre finalement l'effet accélérant de la température seule. Par contre, dans le système fermé, l'oxygène ne peut pas s'échapper et le taux de corrosion continue à augmenter avec la température jusqu'à la consommation totale de l'oxygène.

Quand la corrosion est contrôlée par l'évolution de l'hydrogène, le taux de corrosion augmente plus que le double pour chaque 30°C de plus en température. Par exemple, dans HCl, le taux de corrosion du fer est approximativement double pour chaque élévation en température de 10°C.

I.1.5.4. Effet du pH :

L'effet de pH dans l'eau pure ou dure et aérée sur la corrosion du fer est représenté sur la figure (I.3), et la variation de pH est assurée par l'ajout de HCl et NaOH :

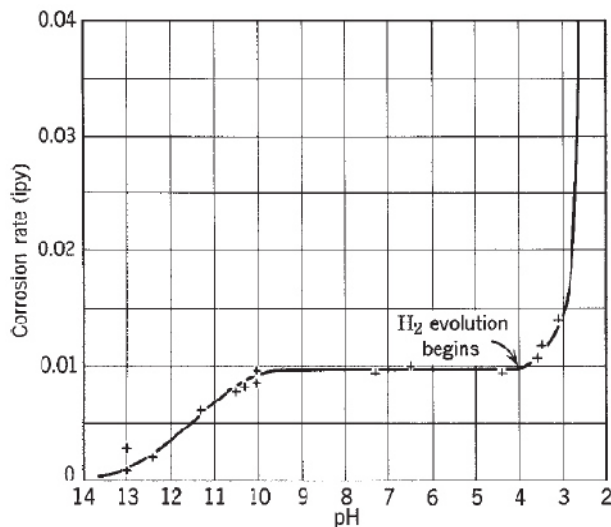


Figure I.3 : Effet du pH sur la corrosion du fer dans une eau dure et aérée à température ambiante.

On remarque que :

- Dans le domaine du **pH €] 4-10** [, le taux de corrosion est indépendant de pH et dépend uniquement de la vitesse de diffusion.

- Pour **pH < 4**, le taux de corrosion augmente et le pH de la surface métallique diminue. Le fer est plus au moins au contact direct avec le milieu aqueux du à la dissolution des oxydes ferreux.

- Pour **pH > 10**, l'augmentation de l'alcalinité de l'environnement augmente le pH de la surface du métal et le taux de corrosion correspondant diminue en raison de la passivation de fer en présence d'alcalis et de l'oxygène dissout.

I.1.5.5. Effet du couplage galvanique :

L'expérience classique de Whitman et Russell a montré que la perte en poids du fer couplé au cuivre est la même si toute la surface était fer, et il a été montré aussi que la pénétration de fer. Augmente quand ce dernier est couplé à un métal plus noble. Par conséquent, cette expérience fournit des informations sur l'effet de couplage sur le taux de corrosion du composé le moins noble.

I.1.5.6. Effet des sels dissous

L'effet de la concentration des chlorures de sodium sur la corrosion du fer dans l'air saturé d'eau à température ambiante est représenté dans la figure (I.4)

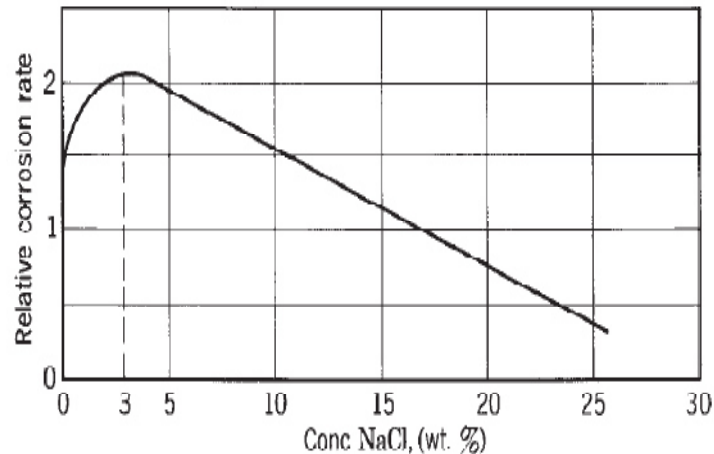


Figure I.4 : Effet de la concentration de chlorure de sodium sur la corrosion du fer dans un milieu aqueux et aéré à température ambiante.

La vitesse de corrosion augmente aux temps initiaux avec l'augmentation de la concentration du sel jusqu'à une concentration de 26% en NaCl, puis diminue quand la solution est saturée.

Tous ces facteurs ont une influence directe sur la tenue d'un matériau donné, dans un milieu donné. La compréhension du phénomène de corrosion fait appel donc à plusieurs disciplines : Métallurgie, Electrochimie, Thermodynamique, Cinétique, ... [3].

I.1.6. Aspect thermodynamiques de la corrosion électrochimique :

I.1.6.1. Interface métal/solution:

En milieu aqueux, les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface métal/solution, et forment une structure complexe constituée de ce que l'on appelle *double couche électrique*, ou simplement double couche, la zone d'interface contenant une séparation de charges qui a une épaisseur de 10 μ m. Cette double couche est caractérisée du point de vue électrique par une capacité et par une différence de potentiel, entre le métal et la solution telle que selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte [23,24].

I.1.6.2. Modèles de la double couche électronique [25] :

L'étude de la répartition des charges opposées au sein de la solution a donné lieu à la mise en place de différents modèles.

Chapitre I : Corrosion et la lutte contre la corrosion

a- Modèle de Helmholtz (1879) :

La couche compacte de Helmholtz est constituée d'une couche d'ions située en surface du solide et d'une couche de charges de signe opposé se trouvant en solution ; cette double couche est équivalente à un condensateur plan. Parfois, il existe aussi une couche de surface due à l'adsorption d'ions sur le métal de l'électrode (**Fig I.5.a**).

b- Modèle de Gouy-Chapman (1913) :

La couche diffuse de Gouy-Chapman correspond aux ions présents dans l'intervalle compris entre la couche compacte et le sein de la solution. Dans cette dernière, leur concentration est définie et constante. Dans la couche diffuse qui est d'épaisseur variable, il existe donc un gradient de concentration ionique (**Fig.I.5.b**).

c- Modèle de Stern (1924) :

Ce modèle peut être considéré comme une juxtaposition des deux modèles précédents. Il postule en effet la présence d'une couche d'ions compacts d'épaisseur x_H . Dans cette couche, les ions sont très peu solvates. Au-delà de cette couche compacte, les ions solvates se répartissent de façon diffuse. L'évolution du potentiel au voisinage de l'électrode contient donc deux phases correspondant aux deux modèles précédents : une décroissance linéaire dans la couche compacte, puis une décroissance exponentielle (**Fig I.5.c**).

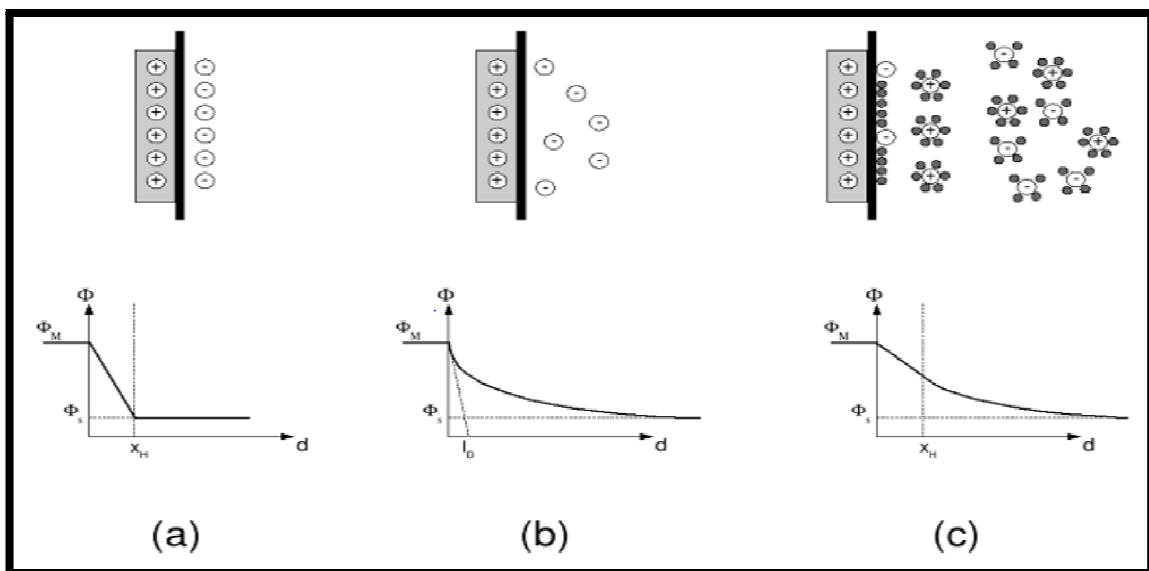


Figure I.5 : Double couche à l'interface électrode/solution.

Chapitre I : Corrosion et la lutte contre la corrosion

I.1.6.3. Analogie électrique de la double couche :

La double couche correspond par définition à l'interface électrode/électrolyte où se produit une séparation des charges. Son comportement électrique peut être assimilé à celui d'une capacité C (appelée capacité de double couche) en parallèle avec une résistance R_t (appelée résistance de transfert) selon le schéma simple ci dessous (**Fig I.5**).

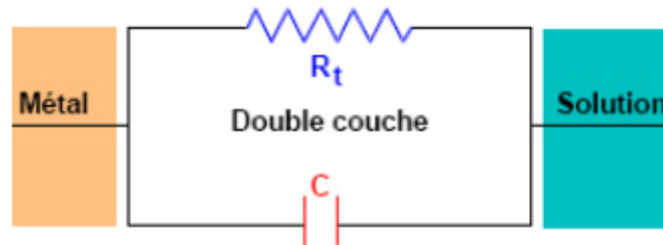


Figure I.6: Circuit électrique équivalent à l'interface métal – solution.

Le schéma de la Figure I.6 montre qu'un courant continu peut traverser l'interface métal/solution. Ce courant, appelé courant de transfert de charge ou courant faradique, traduit la réaction électrochimique qui se produit à l'interface [26].

I.2.Méthodes de protection contre la corrosion :

Les méthodes de lutte contre la corrosion se résument dans :

I.2.1 Prévention par design ou forme adaptée des pièces :

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Les recommandations ci-dessous sont données à titre d'exemples [28] :

- Prévoir un bon drainage pour éviter le problème d'accumulation dans le cas des structures en contact avec l'eau comme les toitures métalliques, récipients métalliques, bacs de stockage,...etc.
- Faciliter l'écoulement des fluides dans les conduites pour éviter le risque de corrosion-érosion et corrosion par cavitation,
- Choisir convenablement les matériaux en contact ou les séparer par des joints isolants électriquement pour éviter le risque de la corrosion galvanique (attaque du métal le moins noble).

Chapitre I : Corrosion et la lutte contre la corrosion

I.2.2. Prévention par un choix judicieux des matériaux :

Le choix du matériau doit principalement tenir compte des influences défavorables du milieu et des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas des métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît uniquement des matériaux résistants à la corrosion dans certains milieux agressifs, et le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi tant d'autres dans le choix des matériaux. La résistance à la corrosion est une propriété du système métal-milieu et non du métal seul [28].

I.2.3. Prévention par électrochimique :

I.2.3.a. Protection cathodique :

La protection cathodique est une technique de « protection active » contre la corrosion d'un matériau métallique au contact d'un électrolyte. Il s'agit d'un système de prévention électrochimique basé sur la diminution du potentiel de corrosion jusqu'à un niveau où la vitesse de corrosion du métal est réduite de manière significative.

La protection cathodique est obtenue par l'application d'une tension capable de fournir un courant cathodique suffisant à la surface métallique pour diminuer son potentiel à un niveau correspondant à une vitesse de corrosion résiduelle suffisamment faible pour l'application concernée.

Le courant de protection cathodique peut être appliqué par l'un des deux systèmes :

➤ *protection par courant imposé* utilisant un générateur de courant continu branché entre la cathode et une ou des anodes auxiliaires utilisant tout matériau conducteur d'électricité (de préférence inattaquable);

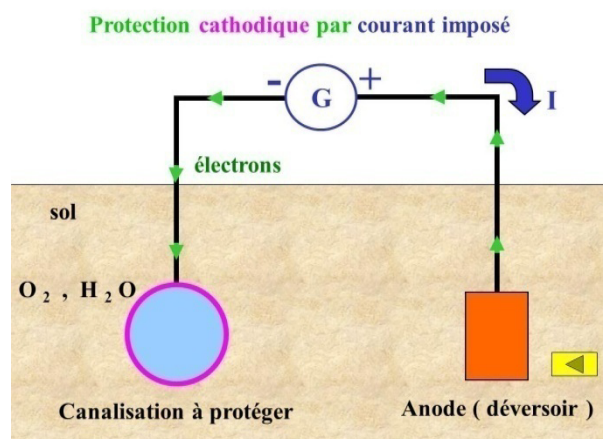


Figure I.8: *Protection cathodique par courant imposé.*

Chapitre I : Corrosion et la lutte contre la corrosion

➤ *protection par anodes galvaniques* utilisant un couplage galvanique entre la cathode et une ou des anodes constituées d'un métal ou alliage moins noble que le métal que l'on veut protéger [29].

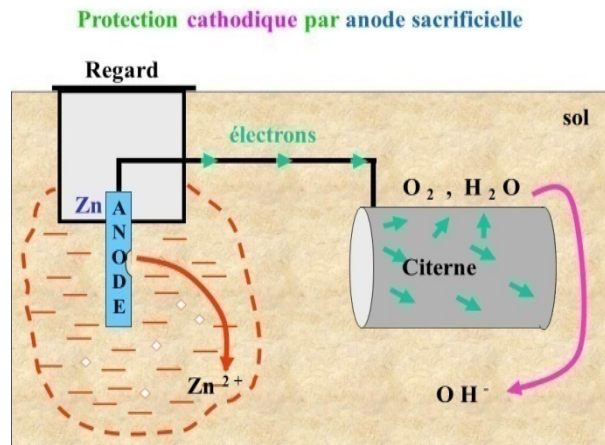


Figure I.9: Protection cathodique par anode sacrificielle.

I.2.3. b. Protection anodique :

Le métal pourra être protégé contre la corrosion dans le domaine de passivation dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{\text{corr}} < E_p$). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible (équivalente à I_{passif}). Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [30, 31].

I.2.4. Prévention par revêtements :

Naturellement un revêtement doit résister à l'attaque du milieu de contact dans lequel il se trouve, ainsi qu'il doit adhérer parfaitement au métal support et doit faire preuve d'une certaine résistance mécanique. Le revêtement peut être métalliques (inorganique) qui sont couramment utilisés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphériques. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure. Ou bien les revêtements organiques qui forme une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu et on les classe en trois familles (Revêtements en bitume, Revêtements polymériques, Peintures et vernis) [28, 31].

Chapitre I : Corrosion et la lutte contre la corrosion

I.2.5. Prévention par inhibiteurs :

I.2.5.a. Définition :

Selon NACE (National Association of corrosion Engineers), un inhibiteur de corrosion est défini comme suit : *un inhibiteur est une substance chimique ou une combinaison des substances qui lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration, empêche ou réduit la corrosion.*

Selon la norme ISO 8044 : « *Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif.* » [32].

L'inhibition retarde des réactions d'électrodes comme le transfert de charge ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Elle consiste à l'utilisation des substances chimiques dites inhibiteurs de corrosion, qui, en les ajoutant en petites quantités à l'environnement corrosif, réduisent la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal [33].

I.2.5.b. Propriétés :

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier ;
- Etre efficace à faible concentration ;
- Etre stable dans le domaine de températures utilisé ;
- Etre stable en présence d'autres constituants en particulier vis-à-vis de certains biocides ;
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité et de protection de l'environnement [31];
- Etre peu onéreux ;
- Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage [34];

Chapitre I : Corrosion et la lutte contre la corrosion

I.2.5.c. Les classes des inhibiteurs :

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction :

- De leur domaine d'application ;
- De la formulation des produits (la nature chimiques des produits) : (inhibiteur organique, inhibiteur minéraux) ;
- Des mécanismes d'action électrochimique (ou réaction partielle): (inhibiteur cathodique, anodique ou mixtes) ;
- Des mécanismes d'interface et principes d'action (mécanisme réactionnel) : (adsorption et/ou formation d'un film protecteur, élimination de l'agent corrosif, etc.).

Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement [35].

I.2.5.c.1. Domaine d'application:

On peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux.

✚ *Les inhibiteurs en milieux aqueux* : sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement.

✚ *Les inhibiteurs en milieux organiques* : sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures.

✚ *Les inhibiteurs en phase gazeuse* sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés [36].

I.2.5.c.2. Inhibiteurs organiques et inhibiteurs minéraux :

On peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

✚ *Les inhibiteurs organiques* :

Ils ont à l'heure actuelle les faveurs des utilisateurs en raison de leur écotoxicité que celle des inhibiteurs minéraux. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de

Chapitre I : Corrosion et la lutte contre la corrosion

sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils comportent une partie non polaire, hydrophobe, constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels : amine (-NH₂), hydroxyle (-OH), mercapto (-SH), phosphonate (-PO₃H₂), sulfonate (-SO₃H), carboxyle (-COOH) et leurs dérivés (les groupes fonctionnels usuels, permettant de se fixer sur la surface du métal).

Ils sont généralement utilisés en milieu acide.

Les inhibiteurs minéraux :

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 (Ca²⁺ et Zn²⁺) qui forment des sels insolubles avec des anions tels que l'anion hydroxyde par exemple. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [36-38]. Ils sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide.

1.2.5.c.3. Inhibiteurs cathodique, anodiques ou mixtes :

Ce classement des inhibiteurs tient compte de leurs influences sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types :

Les inhibiteurs anodiques :

Un inhibiteur anodique agit au niveau des anodes microscopiques en diminuant la densité du courant partiel anodique et en déplaçant le potentiel de corrosion dans le sens positif, ce type d'inhibiteur doit être utilisé 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 piqûres profondes. Ainsi, les inhibiteurs anodiques sont classés en tant qu'inhibiteurs dangereux tels que : l'orthophosphate, le nitrite et les silicates.

Les inhibiteurs cathodiques :

Un inhibiteur cathodique diminue la densité du courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif, ceci se produit par l'adsorption de l'inhibiteur de corrosion sur les sites cathodiques en formant un film adsorbé empêchant le contact entre le métal et la solution agressive. Ces inhibiteurs précipitent souvent des sels ou hydroxydes, du fait de l'accumulation d'ions OH⁻ sur les cathodes [39].

Les inhibiteurs mixtes :

Chapitre I : Corrosion et la lutte contre la corrosion

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs négatives. Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [40,41].

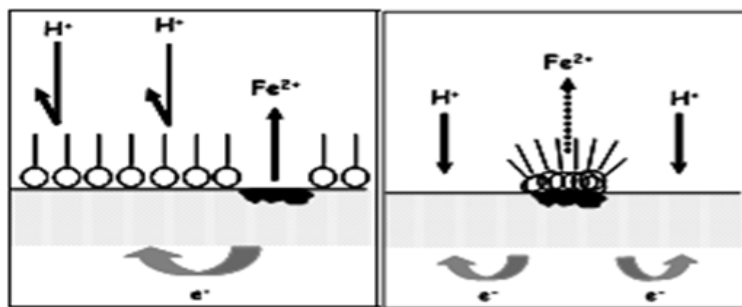


Figure I.10 : Protection cathodique et anodique.

I.2.5.c.4. Dans la classification liée au mécanisme réactionnel :

Ce classement est différencié ceux-ci à partir de leur mode de fixation sur la surface métalliques. Et d'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition [36] :

✚ Par adsorption :

Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme sur le métal une couche mono- ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution [38]. Il existe deux types d'adsorption physique et chimique :

- **Adsorption physique** : met en jeu des forces électrostatiques, qui est fonction de la différence des charges portées par l'inhibiteur d'une d'un part et par la surface métallique d'autre part.
- **Adsorption chimique** : ce mécanisme conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il implique la mise en commun d'électron entre la molécule inhibitrice et la surface métallique [42].

✚ Par passivation :

Chapitre I : Corrosion et la lutte contre la corrosion

Sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation [37].

Par précipitation d'un film :

Provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates [37].

Par élimination de l'agent corrosif :

N'est que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermique. Une faible quantité de sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou d'hydrazine (N_2H_4) ajoutée à l'eau préalablement dégazée et dés-ionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [43].

I.2.5.d. Domaine d'utilisation :

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels. Eaux 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 [40].

Références bibliographiques

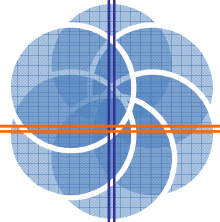
- [1] **K.Hamadache, H.kerrouche**, Etude du comportement de deux inhibiteurs de corrosion A et B dans différents rapports de mélange par différentes techniques électrochimiques, Mémoire d'étude universitaire appliquée en chimie de laboratoire, Université de Boumerdes, (2005).
- [2] **H.Mamri**, Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2017).
- [3] **Mr.M.C. Boukabache**, corrosion et protection des installations, Formation industrie, Ecole de Skikda, (2010).
- [4] **H.El bakouri**, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour du DESA. Université Mohammed 1 – oujde.
- [5] **J.Bassoff**, Corrosion, éditions Gallmeister, (2018).
- [6] **M.Benarioua**, Inhibition de la corrosion d'un acier ordinaire par les chromates et les molybdates, Mémoire de Magister, Université de Batna, (2012).
- [7] **R. Mehibil**, Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium, Thèse de Magister, Université de Skikda, (2008).
- [8] **D. Nadir, R. Rabah**. Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion. Edition: 1.03.4278.2004, Pages (6-7).
- [9] **M.Mhana**, Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : Application à *Geobacter sulfurreducens* et à l'hydrogénase de *Clostridium acetobutylicum* , thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2009).
- [10] **D.Féron**, Contribution à l'étude des phénomènes de bio corrosion des matériaux métalliques, Diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2004).
- [11] **B. Grosogeat, P.Colon**, La corrosion, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, cours, 14p, (2010).
- [12] **O.Assowe Dabar**, Etude des processus de corrosion du nickel par dynamique moléculaire avec un potentiel réactif ReaxFF, thèse de doctorat, Université de Bourgogne, (2012).
- [13] **S.chikhi**, Evolution du comportement protecteur de deux inhibiteurs de corrosion en fonction de la température dans un milieu biphasique – cas de l'unit «é GPL1 de CIS – Hassi-Messaoud. Projet professionnel de fin d'induction. Sonatech, Division Technologie et Développement, Laboratoire Corrosion électrochimique et métallurgie. – Algérie, (2017).

- [14] **M.G Fontana, N.D Greene**, Corrosion Engineering, Edition McGraw-Hill, New York, (1970).
- [15] **C.F.Perez Brokate**, Étude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2016).
- [16] **Brahimi Née Ziouche Aicha**, Elaboration et caractérisation des couches minces sur les aciers par les méthodes non destructives, Thèse de doctorat, Université de Boumerdès, (2017).
- [17] **Yao Fu, Xinqiang Wua, En-Hou Han, Wei Ke, Ke Yang, Zhouhua Jiang**, Effects of nitrogen on the passivation of nickel-free high nitrogen and manganese stainless steels in acidic chloride solutions, *Electrochimica Acta* 54, (2009).
- [18] **L.Jaubert**, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2004).
- [19] **B.LE Dinh Bao**, Etude du comportement des inhibiteurs de corrosion en statique et en dynamique : Laboratoire de géologie appliquée, Université Pierre et Marie Curie, (2012).
- [20] **H Uhlig**, Corrosion and corrosion control, Wiley. New York. p11, (1971).
- [21] **C.Fiaud**, Inhibiteurs de corrosion, M160, technique de l'ingénieur, (2000).
- [22] **S.Belkacemi**, Synthèse chimique et caractérisation du terpolymère poly (aniline-co-orthométhoxyaniline-co-orthotoluidine) : application en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu NaCl 3%, mémoire de magister, Université de Béjaia, (2012).
- [23] **N.Madora**, Etude de l'effet d'inhibition des composants dithiole thiones et sont sel dérive dans le milieu H₂SO₄, mémoire de magister, Université d'Ouargla, (2011).
- [24] **N.Maddache**, Etude du comportement électrochimique de l'alliage AA6061 dans un milieu aqueux en présence d'inhibiteurs de corrosion, mémoire de magister, Université de Boumerdès, (2012).
- [25] **Th.Monsempès**, Corrosion de l'acier par des pétroles contenant des acides naphténiques : recherche d'une méthode de mesure de la vitesse instantanée de corrosion, thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2000).
- [26] **CH.Selles**, Valorisation d'une plante médicinale à activité antidiabétique de la région de Tlemcen : *Anacyclus pyrethrum* L. Application de l'extrait aqueux à l'inhibition de corrosion d'un acier doux dans H₂SO₄ 0.5M, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2012).
- [27] **M.Pourbaix**, Atlas d'équilibres électrochimiques, (1963).
- [28] **K.Clarisse**, EPAC/GME5. Disponible sur https://www.academia.edu/10047360/moyens_de_lutte_contre_la_corrosion [consulté le 7 Avril 2019].

- [29] **M.Roche**, l'essentiel sur la protection cathodique, site Cefracor, (2015).
- [30] **A.Benali**, synthèse et caractérisation électrochimique du polypyrrole. Application comme primaire, mémoire de magister, Université de Boumerdes, (2008).
- [31] **A.Zaabar**, Utilisation de l'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.) comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCl 0.5M et NaCl 3%, mémoire de magister, Université de Béjaia, (2010).
- [32] **S.CHakri**, Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2015).
- [33] **E. Jardé**, Composition organique de boues résiduaires de stations d'épuration lorraines: Caractérisation moléculaires et effets de la biodégradation, thèse de doctorat. Université de Lyon, (2002).
- [34] **S.Boukerche**, Comportement électrochimique et électrique du cuivre dans un milieu acide (HNO₃), mémoire de magister, Université d'Annaba, (2012).
- [35] **A.Fiana**, synthèse et caractérisation de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, étude de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux transition application à la protection du cuivre en milieu acides, thèse de doctorat, Université de Constantine, (2007).
- [36] **S.Saadone**, Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi-fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, mémoire de magister, Université de sétif, (2010).
- [37] **N.Srisuwan**, Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2008).
- [38] **G.Béranger, H.Mazille**, Corrosion et anticorrosion : pratique industrielle, Lavoisier, 302p, Paris (2002).
- [39] **F.Dabosi, G.Beranger, B.Baroux**, Corrosion localisées, les éditions de physique (Avenue du Hoggar, Zone industrielle de Courtaboeuf) 305, (1987).
- [40] **F.Khoukhi**, Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz), mémoire de magister, Université de Boumerdes, (2007).
- [41] **BELLOUFI Abderrahim**, Comportement à la Corrosion d'un Acier Doux, dans un Milieu à Différents pH, en Présence de ZnCl₂, mémoire de magister, Université de Batna, (2010).
- [42] **C.Fiaud, C.Lemaitre, N.Pébère**, Corrosion et anticorrosion, Lavoisier, chapitre13, Paris, (2002).
- [43] **H.Messouadi**, Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine : corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale, mémoire de magister, Université de Skikda, (2014).

Chapitre II :

Techniques d'extraction des inhibiteurs verts



*Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques
d'extractions des huiles essentielles (extrait brut) et quelques généralités sur la
plante (jubar).*

Chapitre II : Techniques d'extraction des inhibiteurs verts

II.1. Inhibition de la corrosion par des substances naturelles et méthodes d'extraction :

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques vis-à-vis des êtres humains et de l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces inconvénients ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages.

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs. Aujourd'hui, environ 4468 articles traitent des extraits naturels de plantes comme inhibiteur de corrosion [1].

II.2. Méthodes d'extraction :

II.2.1. Définition et rôle écologique :

Selon Durvelle (1930, 1893), *les essences ou huiles essentielles, connues également sous le nom d'huiles volatiles, de parfums, etc., sont des substances odorantes huileuses, volatiles, peu solubles dans l'eau, plus ou moins solubles dans l'alcool et dans l'éther, incolores ou jaunâtres, inflammables qui s'altèrent facilement à l'air en se résinifiant. Elles sont liquides à température ordinaire ; quelques unes sont solides ou en partie cristallisées ; elles n'ont pas le toucher gras et onctueux des huiles fixes dont elles se distinguent par leur volatilité. Leur odeur plus ou moins forte, suave, piquante ou désagréable. Elles ont la propriété de ne pas laisser de tache durable sur le papier [2].*

Chapitre II : Techniques d'extraction des inhibiteurs verts

Dans la plante, les huiles essentielles peuvent être stockées dans divers organes: fleurs, feuilles, écorces, bois, racines, rhizomes, fruits ou graines. La synthèse et l'accumulation des huiles essentielles, classées parmi les métabolites secondaires, se font généralement au niveau des structures histologiques spécialisées, souvent localisées sur la surface de la plante [3].

Selon Naves (1976) cité par GARNERO (1996), aucune des définitions des huiles essentielles n'a le mérite de la clarté, ni celui de la précision. La meilleure et la plus générale est peut être la suivante : *“les huiles essentielles sont des mélanges de divers produits issus d'une espèce végétale, ces mélanges passant avec une certaine proportion d'eau lors d'une distillation effectuée dans un courant de vapeur d'eau”* [4].

Selon La norme AFNOR définit *une huile essentielle comme étant un produit obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur d'eau soit par des procédés mécanique à partir de l'épicarpe des citrus, qui sont séparées ensuite de la phase aqueuse par des procédés physique* [5].

Parmi les composants majoritaires des huiles essentielles, nous trouvons les terpénoïdes qui possèdent un rôle écologique lors des interactions végétales, comme agents allélopathiques, c'est-à-dire inhibiteur de la germination, mais aussi lors des interactions végétal-animal, comme agent de protection contre les prédateurs tels que les insectes. Ils interviennent également, par leurs odeurs caractéristiques, dans l'attraction de pollinisateurs.

Par ailleurs, les plantes aromatiques productrices d'huiles essentielles, ont fait l'objet de diverses recherches en particulier dans le domaine de la parfumerie [3].

II.2.2. Méthodes et équipement d'extraction :

Le choix d'une technique d'exploitation des plantes aromatiques doit être adapté aux composés spécifiques recherchés : en principe cela ne dépend pas du type d'organe utilisé : feuilles, fleur, bois, grains ou fruit, racine ou rhizome, à l'état frais ou à l'état sec, car ils peuvent être traités par différents modes d'extraction tels que l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodistillation, par un solvant volatil ou un fluide à l'état supercritique.

Le métal dépend du type de produit souhaité, ou de la nature chimique des molécules recherchées [6]. Les différentes méthodes d'extractions sont :

Chapitre II : Techniques d'extraction des inhibiteurs verts

II.2.2.a. Méthodes classiques :

Les techniques classiques pour l'extraction par solvants de molécules actives à partir des matrices végétales sont basées sur le choix du solvant couplé à la température et/ou à l'agitation [7].

II.2.2.a.1.Extraction à reflux :

Cette méthode consiste à mettre la poudre des plantes dans de l'eau et chauffer jusqu'à l'ébullition. Ce dernier empêche la perte de réactif ou de produit par évaporation. Dans le vase à réaction (souvent un ballon), du fait de l'augmentation de la température, certaines espèces chimiques s'évaporent. Ces espèces chimiques montent alors dans le réfrigérant. De l'eau froide s'écoule en permanence dans ce réfrigérant, au contact des parois, les gaz se refroidissent et se condensent sous formes de gouttelettes sur les parois du réfrigérant et finissent par retomber dans le vase à réaction [3].

II.2.2.a.2. Macération :

La macération : est un procédé discontinu qui consiste à laisser tremper le solide dans un solvant, pour en extraire les constituants solubles. Les solvants alcooliques sont capables d'augmenter la perméabilité des parois cellulaires en facilitant l'extraction d'un plus grand nombre de molécules polaires, de moyenne et de faible polarité. De plus, le déroulement de la macération sous agitation pendant un temps étalé (24 h) et à température ambiante permet, respectivement, l'épuisement du solvant en composés extraits et la prévention de leur altération ou modification probable par la température élevée. Après filtration, le résidu peut être remis dans le récipient d'extraction avec une nouvelle portion de solvant.

Au besoin, le processus est répété plusieurs fois. Cette méthode présente l'avantage d'être rapide, surtout avec les solvants à ébullition, mais le processus d'extraction n'est pas toujours très efficace [8].

Les macérations à l'eau, plus rarement employées, car elles ont l'inconvénient de fermenter facilement, ne doivent pas, de toute manière, excéder une dizaine d'heures [3].

Chapitre II : Techniques d'extraction des inhibiteurs verts

II.2.2.a. 3. Extraction au soxhlet :

Une des méthodes d'extraction les plus utilisées est l'extraction au Soxhlet. Elle est particulièrement adaptée pour les échantillons qui présentent de faibles rendements d'extraction car elle permet d'extraire de grandes quantités d'échantillon [3]. Le corps de l'extracteur, contient une cartouche en cellulose remplie de matériel végétal. Cette cartouche est fixée sur un réservoir de solvant (ballon) et est surmonté d'un réfrigérant. Le solvant est vaporisé puis condensé tout en restant en contact avec le matériel végétal. La solution collectée dans le ballon s'enrichit de plus en plus en soluté à chaque cycle d'extraction et le matériel végétal est toujours en contact avec du solvant fraîchement distillé. L'extraction est terminée lorsque le solvant d'extraction devient de plus en plus clair c'est-à-dire sans une proportion significative de soluté [9].

Les durées d'extraction varient de 1 à 24h, la quantité d'échantillon de 1g à 50g, le type et la quantité de solvant varient de 150 à 300 ml. Les solvants les plus utilisés sont le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, l'hexane, le mélange hexane/acétone ou le méthanol [3].



Figure II.1 : Extraction au soxhlet.

II.2.2.a. 4. Décoction :

Cette méthode s'opère en faisant bouillir les plantes, le plus souvent dans de l'eau. Parfois dans l'alcool. Elle se fait en mélangeant le macérât et le solvant à température ambiante. On fait bouillir le mélange à feu doux, en général de 10 à 30 minutes. D'une part, on ne peut préparer de décoction lorsque la chaleur détruit les ingrédients actifs, d'autre part, la chaleur peut accentuer leurs effets [10].

Chapitre II : Techniques d'extraction des inhibiteurs verts

II.2.2.a. 5. Infusion :

Elle se fait généralement avec les fleurs et les feuilles des plantes, mais il est possible de faire infuser des racines et des écorces. On peut l'obtenir en plongeant une plante (une cuillerée à café par tasse) dans de l'eau bouillante et laissez infuser entre 10 et 20min, dans un récipient couvert. Une infusion peut se conserver au réfrigérateur pendant 48 heures maximum. En principe, il est préférable de ne pas sucrer les tisanes [11].

II.2.2.a. 6. Hydrodistillation :

L'hydrodistillation proprement dite, est la méthode normée pour l'extraction d'une huile essentielle, ainsi que pour le contrôle de qualité [10, 12]. Le procédé consiste à immerger la matière première végétale dans un bain d'eau. L'ensemble est ensuite porté à ébullition généralement à pression atmosphérique (**Fig II.2**). La chaleur permet l'éclatement et la libération des molécules odorantes contenues dans les cellules végétales. Ces molécules aromatiques forment avec la vapeur d'eau, un mélange azéotrope. Sachant que la température d'ébullition d'un mélange est atteinte lorsque la somme des tensions de vapeur de chacun des constituants est égale à la pression d'évaporation, elle est donc inférieure à chacun des points d'ébullition des substances pures. Ainsi le mélange azéotrope « eau + huile essentielle » distille à une température égale 100°C à pression atmosphérique alors que les températures d'ébullition des composés aromatiques sont pour la plupart très élevées. Il est ensuite refroidi et condensé dans un essencier ou vase florentin. Une fois condensées, eau et molécules aromatiques du fait de leurs différences de densité, se séparent en une phase aqueuse et une phase organique : l'huile essentielle. La distillation peut s'effectuer avec ou sans recyclage de la phase aqueuse obtenue lors de la décantation. Le principe de recyclage est communément appelé cohobage. En laboratoire le système équipé d'une cohobe qui est généralement utilisé pour l'extraction des huiles essentielles en accord avec la Pharmacopée Européenne est le Clevenger [11,13].

Chapitre II : Techniques d'extraction des inhibiteurs verts

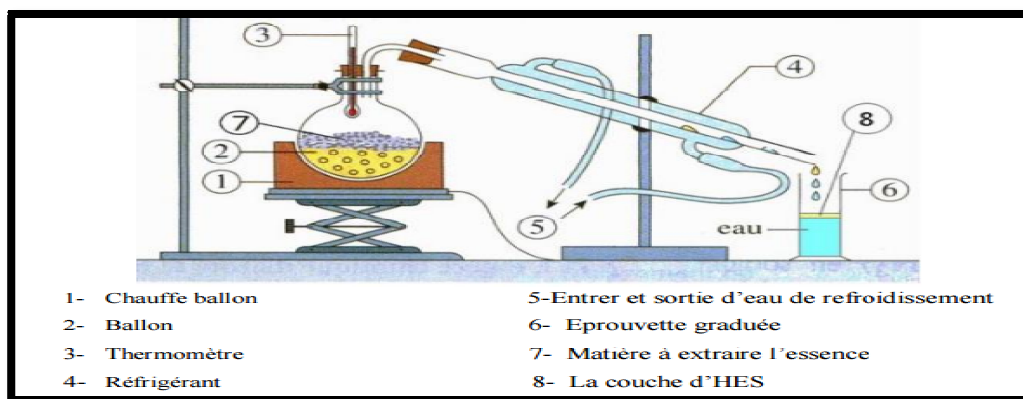


Figure II.2: *Extraction par hydro distillation.*

II.2.2.a. 7. *Entraînement à la vapeur :*

L'entraînement à la vapeur d'eau est l'une des méthodes officielles pour l'obtention des huiles essentielles. A la différence de l'hydro distillation, cette technique ne met pas en contact direct l'eau et la matière végétale à traiter. De la vapeur d'eau fournie par une chaudière traverse la matière végétale située au dessus d'une grille. Durant le passage de la vapeur à travers le matériel, les cellules éclatent et libèrent l'huile essentielle qui est vaporisée sous l'action de la chaleur pour former un mélange « eau + huile essentielle ». Le mélange est ensuite véhiculé vers le condenseur et l'essencier avant d'être séparé en une phase aqueuse et une phase organique : l'huile essentielle. L'absence de contact direct entre l'eau et la matière végétale, puis entre l'eau et les molécules aromatiques évite certains phénomènes d'hydrolyse ou de dégradation pouvant nuire à la qualité de l'huile [12, 14].

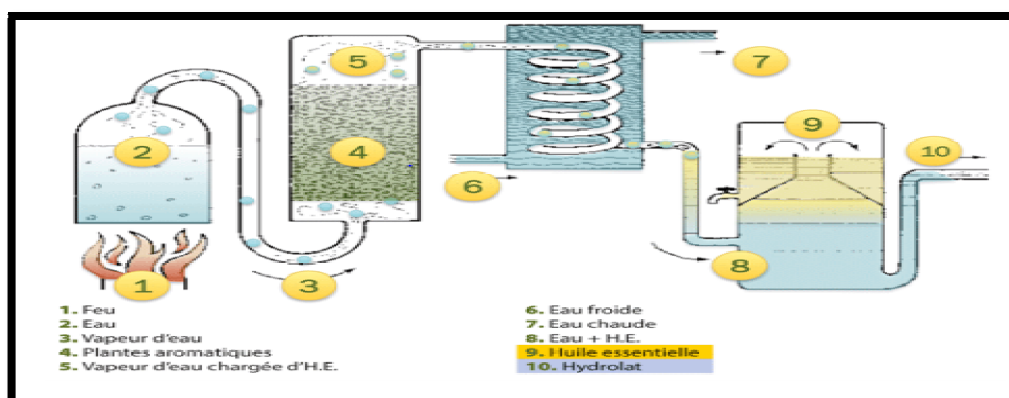


Figure II.3 : *Entraînement à la vapeur d'eau ascendante et descendante.*

Chapitre II : Techniques d'extraction des inhibiteurs verts

II.2.3.b. Méthodes alternatives :

L'extraction de molécules issues du matériel végétal ou ligneux par les techniques conventionnelles se révèle être une étape souvent délicate et très longue qui nécessite une consommation importante de solvant. Cela a pour conséquence d'engendrer des dégradations des matières traitées (à chaud par exemple) et de diminuer le rendement d'extraction. Une demande croissante de nouvelles techniques d'extraction permettant de réduire à la fois, le temps d'opération, la consommation de solvant et la quantité d'effluents. Les techniques modernes telles que l'extraction assistée par micro-ondes ou ultrasons, l'extraction par fluide supercritique et l'extraction par solvant accélérée sont des techniques rapides et efficaces pour extraire des composés chimiques des matrices solides de plantes. Ces techniques peuvent fonctionner à haute température et/ou haute pression améliorant nettement la but de palier la cinétique d'extraction [13, 15].

II.2.3.b. 1. Extraction par micro-ondes :

Les micro-ondes constituent, par ailleurs, une méthode d'extraction en plein développement (**Fig II.4**). Cette méthode permet de réaliser des extractions du matériel végétal frais à pression atmosphérique, sans ajout d'eau ou de solvant. Elle consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur au sein d'un four micro-ondes. Le chauffage interne de l'eau intrinsèque de la plante permet de dilater ses cellules et provoquer la distillation azéotrope d'un mélange d'eau/huile essentielle. Un système réfrigérant situé à l'extérieur du four à micro-ondes permet la condensation du distillat en continu, puis le mélange est dirigé dans l'appareil de Clevenger où les composés aromatiques sont obtenus par simple séparation de phase. L'excès d'eau est réintroduit dans le réacteur de manière à restaurer la quantité d'eau initialement présente dans la plante.

Comparée à la distillation traditionnelle, l'extraction sans solvant assistée par micro-ondes permet d'obtenir une huile essentielle similaire de point de vue qualitative et quantitative en une durée d'extraction plus courte. Toutefois, l'extraction des composés oxygénés, de valeurs odorantes plus significatives que les monoterpènes est favorisée [14] [16].

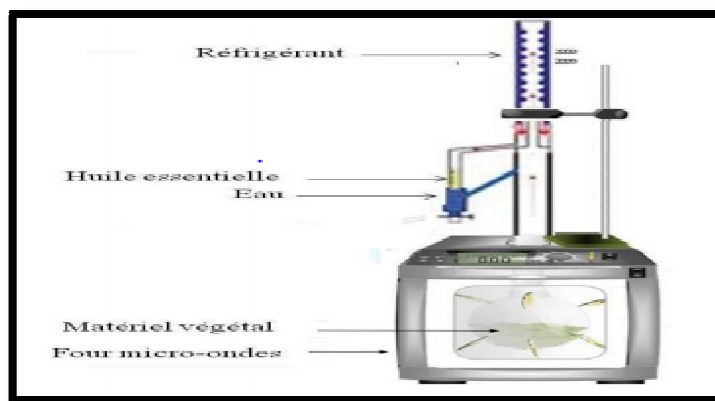


Figure II.4 : Montage extraction par micro-onde.

II.2.3.b. 2. Extraction par ultrasons :

Les ultrasons sont des ondes mécaniques capables de se déplacer dans un milieu élastique à une fréquence supérieure à la limite maximale d'audibilité de l'oreille humaine (16 kHz). Les ultrasons de puissance fonctionnant à une intensité entre 20 et 100 kHz sont utilisés pour l'extraction des arômes et bien d'autres molécules des plantes.

Le bac ou la sonde à ultrasons sont les deux types d'équipements couramment utilisés dans les laboratoires (**Fig II.5**). Lorsque les ultrasons se propagent à travers un liquide, les oscillations des molécules provoquent la formation des zones de compression et de dépression (raréfaction). Quand les cycles de raréfaction augmentent, les forces maintenant la cohésion du liquide sont vaincues et des bulles de cavitation apparaissent. Ce phénomène est appelé cavitation. Les bulles vont imploser à côté de la surface solide (le matériel végétal) et provoquer la rupture des membranes des cellules qui libèrent leurs contenus à l'extérieur. Puisque les glandes des huiles essentielles sont généralement présentes à la surface des plantes aromatiques, l'implosion des bulles de cavitation détruit les glandes qui libèrent l'HE dans le milieu environnant.

La technologie aux ultrasons prend beaucoup d'ampleur dans le domaine agroalimentaire. Elle permet de pallier à certains problèmes rencontrés par la distillation conventionnelle telle que la grande consommation d'eau, les longues durées d'extraction et les rendements faibles [15, 17]. L'énergie ultrasonique résultante, permet d'améliorer les transferts de chaleur, de matière ou bien d'augmenter la quantité de mouvement, accélérant ainsi la cinétique et la qualité de la réaction [16,18].

Chapitre II : Techniques d'extraction des inhibiteurs verts

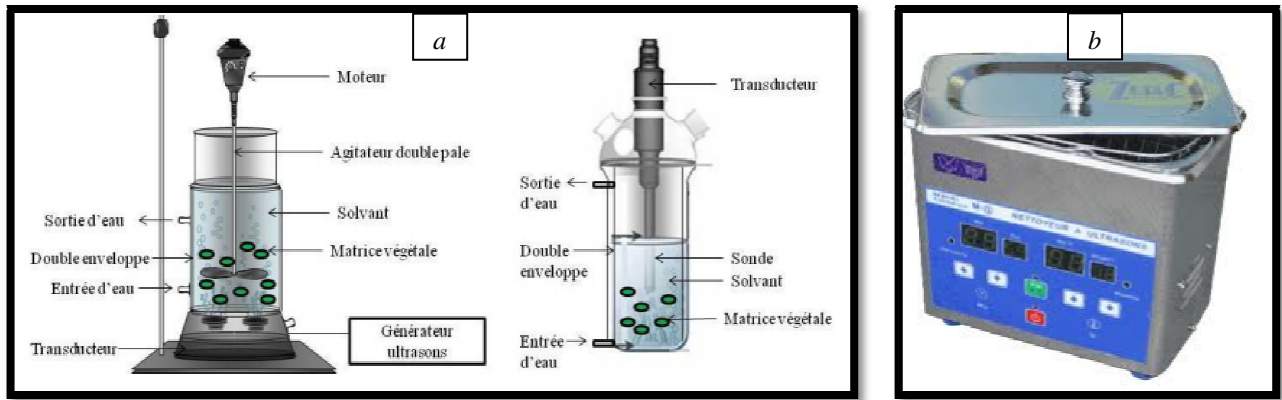


Figure II.5 : Extraction aux ultrasons : a)-sonde , b) bac.

II.2.3.b. 3.Extraction par le fluide super critique CO₂ :

Un système d'extraction par fluide supercritique (EFS) est montré dans la figure (II.6). Pendant l'EFS, la matière végétale est chargée dans un extracteur, équipé de capteurs de température et de soupapes de pression, à l'admission et à la sortie de l'extracteur, pour contrôler les paramètres d'extraction. Le réacteur d'extraction est pressurisé avec le fluide par une pompe. Le fluide et les composés extraits sont transportés vers les séparateurs, où le pouvoir solvant du fluide est diminué en diminuant sa pression ou en augmentant sa température. Le produit est alors récupéré par l'intermédiaire d'une valve située dans la partie la plus inférieure des séparateurs. Le fluide, quand à lui, est régénéré et recyclé [19].

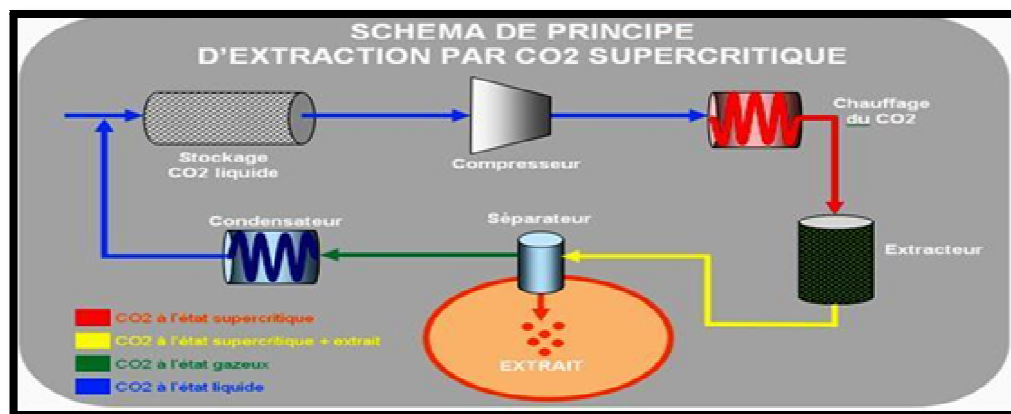


Figure II.6 : Extraction par fluide supercritique.

Chapitre II : Techniques d'extraction des inhibiteurs verts

II.2.3.b. 4.Extraction par solvant accéléré :

L'extraction par solvant accélérée (ESA) est un processus d'extraction solide-liquide effectué à température élevée, habituellement entre 50 et 200°C et aux pressions entre 10 et 15 MPa. Par conséquent, l'extraction par solvant accéléré est une forme d'extraction par solvant pressurisé qui est tout à fait semblable à l'EFS. L'extraction est effectuée sous pression afin de maintenir le solvant dans son état liquide à température élevée. Le solvant est toujours au-dessous de son état critique pendant l'ESA. La température élevée accélère la cinétique d'extraction et la pression élevée maintient le solvant à l'état liquide, réalisant ainsi une extraction efficace et rapide. En outre, la pression permet à la cellule d'extraction d'être remplie plus rapidement et aide à forcer le liquide dans la matrice solide. Les températures élevées augmentent la diffusivité du solvant améliorant par conséquent la cinétique d'extraction [20].

L'utilisation des solvants non-toxiques, tels que le dioxyde de carbone et l'eau, présente des avantages économiques et environnementaux. Il a été rapporté que l'extraction supercritique par CO₂ est une technique nouvelle pour l'extraction des métabolites d'origine végétale. Cependant, une quantité considérable de modificateur polaire doit être ajoutée au dioxyde de carbone pour extraire les composés polaires. L'extraction par solvants accélérée est considérée comme une technique alternative et potentielle à l'EFS pour l'extraction des composés polaires [20].

Chapitre II : Techniques d'extraction des inhibiteurs verts

II.3. Généralités sur le jujubier [41] :

II.3.1. Jujubier :

Le mot *Zizyphus* vient du grec *Zizyphus*, mais le mot n'apparaît qu'au deuxième siècle (Bonnet, 2001). Il existe plusieurs espèces de ce genre dont quelques un : Le *Zizyphus lotus* L qu'est une plante courante dans la médecine populaire [21].

Le *Zizyphus lotus* L. appelé également jujubier des Lotophages ou jujubier de Berbérie pousse sur les rives sud de la Méditerranée jusqu'en Afghanistan. Il est issu de la famille des Rhamnacées [22]. C'est un arbrisseau sous forme de buisson ne dépassant pas 2.5 m à rameaux flexueux, très épineux gris blanc poussant en zigzag [23].

Les feuilles sont petites courtes, et ovales plus au moins elliptiques de 1 à 2 cm de longueurs et de 7 mm de largeur [24]. Elles sont moins deux fois plus longues que larges, à marges fortement dentées. Elles sont lisses et brillantes sur les deux faces, et présentent trois nervures longitudinales saillantes partant du pétiole [22].

Les fleurs de *Zizyphus lotus* L. sont très visibles de couleurs jaunes avec des sépales ouvertes en étoiles, des petits pétales et un ovaire supère bisexuel et fleurissent en juin [22,23]. Un fruit ovoïde-olong, ayant la forme et la grosseur d'une belle olive. D'abord vert puis jaune, il devient rouge foncé quand il est mûr, en octobre. Sa pulpe épaisse peut être d'un blanc verdâtre et d'une saveur à la fois douce et acidulée ou brun jaunâtre, un peu glutineuse, à saveur sucrée et fade [24].

II.3.2. Appellation :

- **Nom commun :** *Jujubier*
- **Nom botanique** *Zizyphus lotus* L.
- **Nom Arabe :** *Sedra, N'beg*
- **Nom Kabyle :** *azzeggar* [25].

II.3.3. Classification botanique de *Zizyphus .Lotus* (L).

La classification de la plante est décrite comme suit :

- **Règne :** *Végétal*
- **Embranchement :** *Spermaphytes*
- **Sous embranchement :** *Angiospermes*

Chapitre II : Techniques d'extraction des inhibiteurs verts

- **Classe** : *Dicotylédones*
- **Sous classe** : *Dialypétales*
- **Série** : *Disciflores*
- **Sous série** : *Isostenones*
- **Ordre** : *Celastrale.*
- **Famille** : *Rhamnacées*
- **Genre** : *Zizyphus*
- **Espèce** : *Zizyphus lotus.L* [26].



Figure II.7 : Tête et rameau de zizyphus lotus L.

II.3.4. Aire géographique :

L'arbuste vit dans les steppes subméditerranéennes comprises entre la mer et le Sahara [27], tout au long de l'Algérie, la Tunisie, la Libye, le Maroc, et les pays de l'Europe du Sud comme l'Espagne, la Sicile, la Grèce et Chypre [25].

Zizyphus lotus (L) est très répandu dans les régions arides d'Algérie du Sud, Ain Ouessara et Maessad (willaya de Djelfa) à climat aride, Taghit (wilaya de Bechar) au climat saharien [28], et aussi à Constantine (Aïn Smara).

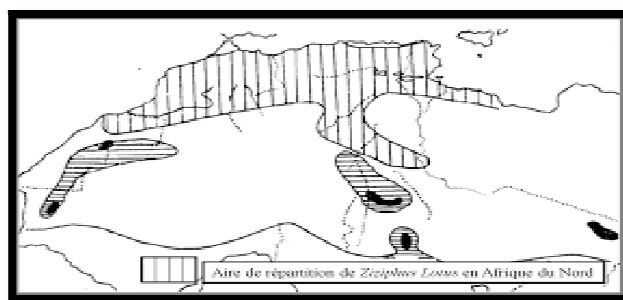


Figure II.8: Aire de répartition du Zizyphus lotus (L) en méditerranée.

Chapitre II : Techniques d'extraction des inhibiteurs verts

II.3.5. Composition chimique :

La composition chimique de la plante se présente dans le tableau si dessous [29]:

Tableau II.1: Les composants chimiques majeurs et leur quantité dans les différents organes végétaux du Zizyphus lotus.L.

Organe végétale	Composés majeurs	Quantité
Fruits	Polyphénols totaux	297-4078,2mg/100g
	Flavonoïdes	122mg/100g
	Tanins	33mg/100g
Feuilles	Glucides (monosaccharides)	8720mg/100g
	Saponines	340mg/100g
	Flavonoïdes	130-199mg/100g
	Polyphénols totaux	664mg/100g
	Rutine	3,66mg/100g
	Flavonols glycosides	3,00mg/100g
Graines	Lipides	29730mg/100g
	Protéines	14220mg/100g
	Glucides	4087-4720mg/100g
	Suce soluble	4100mg/100g
	Polyphénols totaux	14,68mg/100g
Écorces des racines	Polyphénols totaux	109mg/100g
	Saponines (lotuside I et II, lotusine A-G)	219mg/100g
	Proanthocyanidine	156mg/100g
	Flavonoïdes	87mg/100g
Pulpes	Sucre soluble	10500mg/100g
	Minéraux	3200mg/100g
	Protéines	1180mg/100g
	Tanins	922mg/100g
	Polyphénols totaux	325mg/100g
	Flavonoïdes	173mg/100g

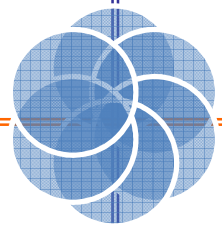
Références bibliographiques

- [1] **M.Faustin**, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, (2013).
- [2] **N.Bousbia**, Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure Agronomique, (2011).
- [3] **A.Zaabar**, Utilisation de l'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L.) comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCl 0.5M et NaCl 3%, mémoire de magister, Université de Béjaia, (2010).
- [4] **D.Saheb**, Activité acaricide de quatre huiles essentielles sur *Tetranychus cinnabarinus* Biosduval1867 (acari ; Tetrachidae) et contribution à l'étude de leur composition chimique par GC/MS, mémoire de magister, Institut National Agronomique D'El Harache-Alger, (2006).
- [5] **L.Duval**, Les Huiles Essentielles à L'officine, thèse de doctorat, Ufr de médecine et de pharmacie, Rouen, (2012).
- [6] **F.Khoukhi**, Extraction et analyse de huile essentielle de cumin, formulation d'une pommade de congestionnant, mémoire de magister, Université de Boumerdes, (2008).
- [7] **B.ben amar**, maîtrise de l'aptitude technologique de la matière végétale dans les opérations d'extraction de principes actifs : texturation par détente instantanée contrôlée DIC, mémoire de doctorat, Université de la Rochelle, (2008).
- [8] **M.Darwish-Sayed, S.I.Balbaa and M.S.Afifi**, The glycosidal content of the different organs of *Citrullus colocynthis*". *Planta Medica*, 26, 293-298, (1974).
- [9] **Houghton P. J., Raman A.** "Laboratory Hand book for Fractionation of Natural Extracts". 1^{ère} éd; Londres, pp:29-31, (1998).
- [10] **H.Sean, R.Timothy**, Un guide pratique des plantes médicinales pour les personnes vivant avec le VIH. Réseau canadien d'info traitements sida (CATIE). Edition révisée. Canada. Paul R., Saunders, PhD. p 43, (2005).
- [11] **A.S.Nogaret**, La phytothérapie : Se soigner par les plantes, Ed.Groupe Eyrolles, Paris, 191 p, (2003).
- [12] **S.A.Maisonneuve**, Pharmacopée Européenne 1 Conseil de l'Europe, Editions, Sainte Ruffine, (1996).
- [13] **J.F.Clevenger**, Apparatus for volatile oil determination, *American Perfumer and Essential Oil Review*, 467-503, (1928).
- [14] **B. Meyer-Warnod**, Natural essential oils : extraction processes and applications to some major oils, *Perfumer and Flavorist*, 9, 93-103, (1984).

- [15] **L.Wang, C.L.Weller**, Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants, *Trends in Food Science and Technology*, 17:300-312, (2006).
- [16] **M.E.Lucchesi, F.Chemat et J.Smadja**, Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation. *Journal of Chromatography A*, 1043(2), 323–327, (2004).
- [17] **C.Da Porto, D.Decorti, and I.Kikic**, Flavour compounds of *Lavandula angustifolia* L. to use in food manufacturing: Comparison of three different extraction methods. *Food Chemistry*, 112(4), 1072–1078, (2009).
- [18] **A.Nait Sidi Ahmed**, Mise en place d'un procédé d'extraction et de pré-purification de molécules bioactives à partir d'une culture énergétique « *Salix miyabeana* SX67 », mémoire de maîtrise, université de Sherbrooke (Québec) Canada, (2012).
- [19] **M.Sihvonen, E. Jarvenpaa, et al**, Advances in supercritical carbon dioxide technologies, *Trends in Food Science and Technology* 10: 217-222, (1999).
- [20] **A.Brachet, S. Rudaz, et al**, Optimisation of accelerated solvent extraction of cocaine and benzoylecgonine from coca leaves." *Journal of Separation Science* 24: 865-873, (2001).
- [21] **J.Bonnet**, Larousse des arbres - Dictionnaire des arbres et des arbustes, 512, (2001).
- [22] **F.Baba Aissa**, Encyclopédie des plantes utilisées. Flore d'Algérie et du Maghreb – Substance végétale, Edition Librairie Moderne, Rouiba, p. 145, (1999).
- [23] **R.Claudine**, Le nom de l'arbre : le grenadier, le caroubier, le jujubier, le pistachier et l'arbousier, Actes sud le Majan, 1^{er} édition France, p. 45-62, (2007).
- [24] **E.Bayer, K.Butter**, Guide de la flore méditerranéenne, p. 280, (2000).
- [25] **C.Benammar, A. Hichami, AYessoufou A., Simonin A.M., Belarbi M., et al.** (2010). *Zizyphus lotus* L (Desf) modulates antioxidant activity and human T-cell proliferation, *BMC Complement Altern Med*, 10 : 54, (2010).
- [26] **P.Quezel, S.Santa**, Nouvelle flore de l'Algérie et régions désertiques méridionales. Tome2, Centre national de la recherche, Paris ,565p, (1962).
- [27] **Aug-chevalier**, *Zizyphus* de l'ancien monde et l'utilisation de leur fruits, *Revue internationale de botanique appliquée et d'agriculture tropicale*. Année 1947, 27 (301) : 470-483, (1939).
- [28] **M.Saadoudi**, Etude de la fraction glucidique des fruits de *Celtis australis* L., *Crataegus azarolus* L., *Crataegus monogyna* Jacq., *Elaeagnus angustifolia* L., et *Zizyphus lotus* L. Mémoire de Magistère en Agronomie. Université de Batna, (2008).

Chapitre III: Matériels et méthodes

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Des analyses de caractérisation et les techniques électrochimiques sont présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs.



Chapitre III : Matériels et méthodes

III. Conditions expérimentales et techniques d'étude :

III.1. Echantillon :

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone de nuance API X52 dont la composition chimique est donnée dans le tableau suivant:

Tableau III.1: *Composition chimique en % de l'acier au carbone de nuance API X52.*

Elément	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	V	Fe
%	0.14	0.24	1.18	0.0017	0.0055	0.058	0.014	0.041	0.032	0.046	0.049	97.619

III .2. Préparation du matériel végétal :

Les feuilles de jujubier (*Zizyphus lotus.L*) ont été récoltées au mois de mai jusqu'au juin de l'année 2019 à la commune d'Ath Mensour wilaya de Bouira,

Le protocole détaillé de la préparation du matériel végétal (*Zizyphus.lotus.L.*), est présenté dans la figure suivante :

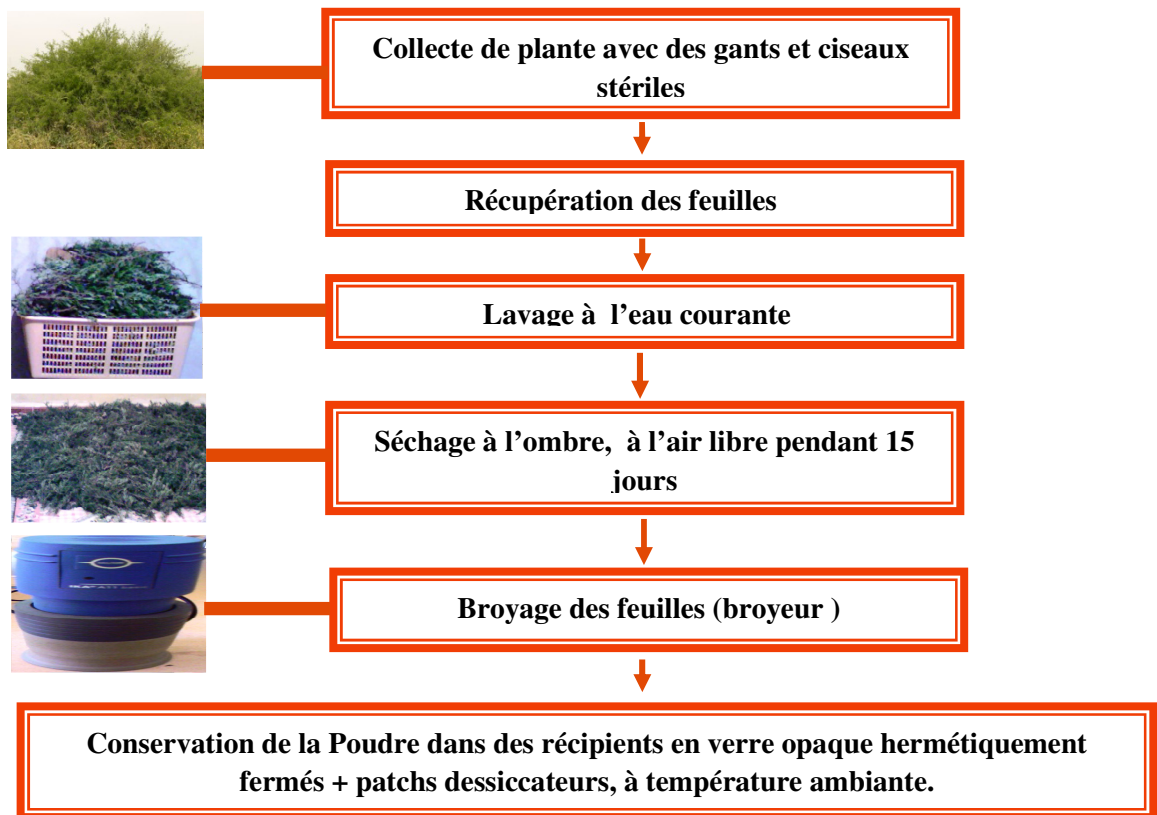


Figure III.1 : *Protocole séquentiel de préparation du matériel végétal Zizyphus.lotus.L.*

Chapitre III : Matériels et méthodes

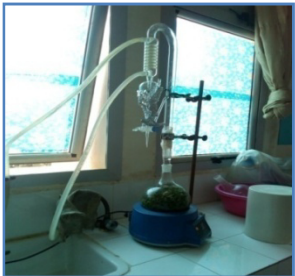
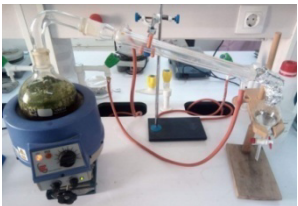
III.3. Milieux électrolytique :

Le milieu corrosif au cours de cette étude est constitué d'une solution de NaCl à 3% en poids préparé dans de l'eau distillée.


III.4. Méthodes d'extraction :

Lors de l'extraction de l'inhibiteur vert (huile essentielle et extrait brut), on a utilisé cinq méthodes différentes qui sont résumées dans les tableaux suivant :

1- Huile essentielle : Tableau III.2: Méthodes d'extractions des huiles essentielles

<i>Méthodes</i>	<i>Quantités (matières végétal+ solvants)</i>	<i>Protocole</i>
<p style="text-align: center;"><i>Clevenger</i></p> 	<p style="text-align: center;"><i>Matière végétale (MV)= 100g Eau distillé = 700ml</i></p>	<p>La plante est mise en contact avec de l'eau dans un ballon lors d'une extraction au laboratoire. Le tout est ensuite porté à ébullition, pendant 3h. Les vapeurs sont condensées dans un réfrigérant et les HES se séparent de l'eau par différence de densité, les parties insolubles dans l'eau de condensation sont décantées et, en raison de sa plus faible densité, l'huile essentielle se place au dessus de la phase aqueuse. La phase aqueuse contenant les composés hydrosolubles est appelée eau de distillation (ou hydrolat).</p> <p style="text-align: center;">Cette opération a été réalisée au sein du laboratoire de génie des procédés du Boumerdes [1].</p>
<p style="text-align: center;"><i>Hydrodistillation</i></p> 	<p style="text-align: center;"><i>Matière végétale (MV)= 100g Eau distillé = 700ml</i></p>	<p>Le procédé est le même que pour la méthode de clevenger.</p> <p style="text-align: center;">Cette opération a été réalisée au sein du laboratoire de génie des procédés de Bouira.</p>

Chapitre III : Matériels et méthodes

<p><i>Coucoutte minute</i></p> 	<p><i>Matière végétale</i> <i>(MV) = 500g</i> <i>Eau distillé = 3l</i></p>	<p>Le principe de cette méthode est le même avec l'hydro-distillation. Cette opération a été réalisée à la maison.</p>
---	--	--

Le principe de 3 méthodes d'extraction est résumé dans le schéma suivant :

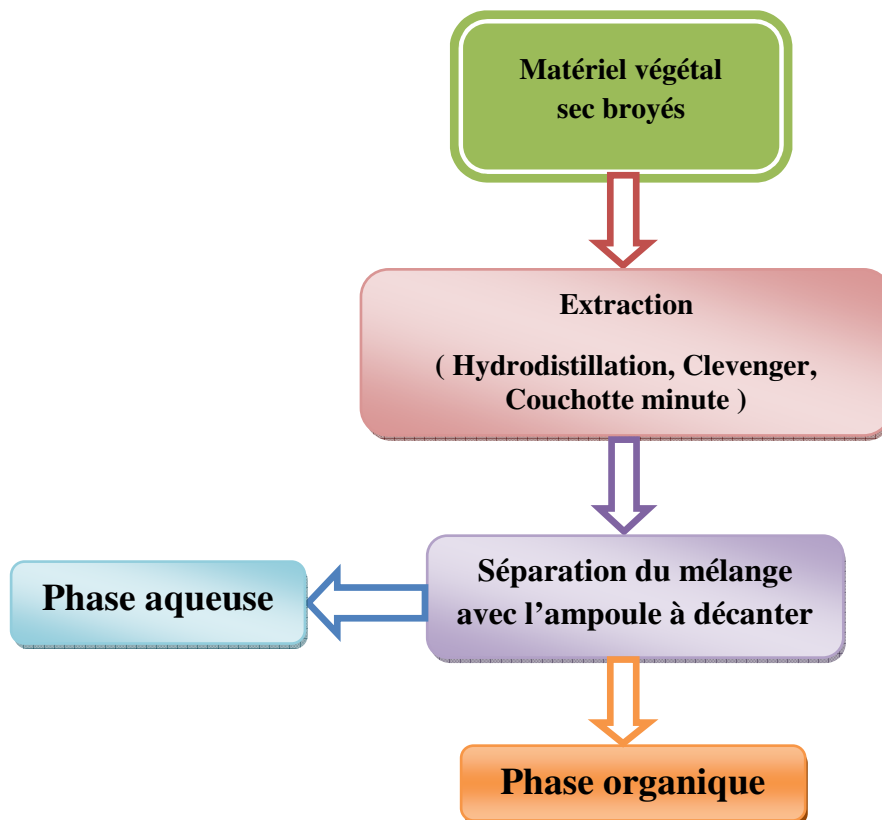
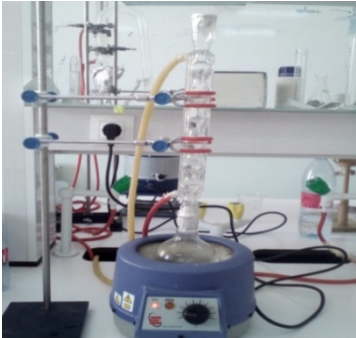





Figure III.2: Le principe de l'extraction d'Hydrodistillation.

Chapitre III : Matériels et méthodes

2- *Extrait brut* : Tableau III.3: Méthodes d'extractions des extrait brut

<i>Méthodes</i>	<i>Quantités (matières végétal+ solvants)</i>	<i>Protocole</i>
<p style="text-align: center;"><i>Extraction à reflux</i></p> 	<p style="text-align: center;"><i>Matière végétale (MV)= 50g Eau distillé = 500ml</i></p>	<p>Il est obtenu en mélangeant 50g de la poudre sèche de jujubier avec 500 ml d'eau distillée puis chauffé pendant une heure.</p> <p>Par la suite le reflux est filtré pour éliminer toutes contaminations.</p>  <p style="text-align: center;">Cette opération a été menée au sein du laboratoire de génie des procédés de Bouira.</p>
<p style="text-align: center;"><i>Extraction par éthanol (macération)</i></p> 	<p style="text-align: center;"><i>Matière végétale (MV)= 50g Eau distillé = 500ml</i></p>	<p>A 90 g de matière végétale, nous avons ajouté 180 ml d'éthanol dans un en Erlen de 250 ml et nous l'avons laissé macéré pendant 72 heures.</p> <p>Par la suite le reflux est filtré pour éliminer toutes contaminations.</p>  <p style="text-align: center;">Cette opération a été menée au sein du laboratoire de génie des procédés de Bouira.</p>

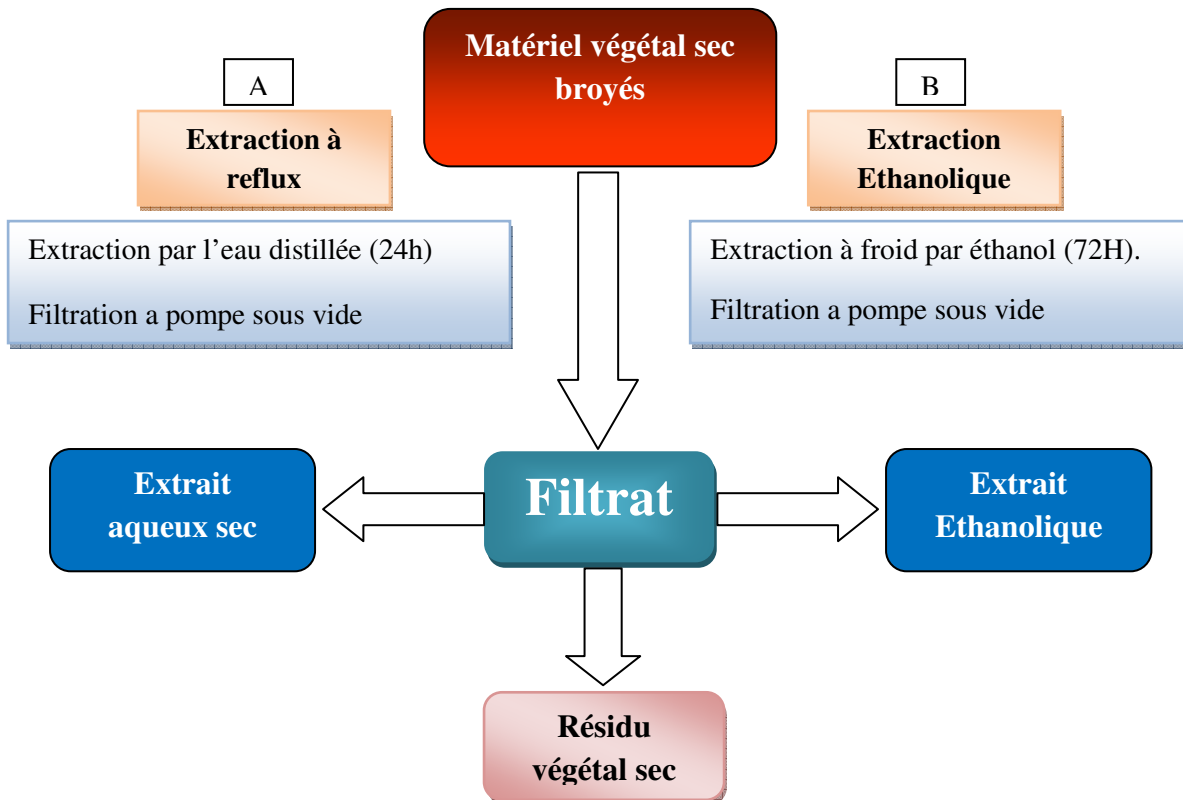


Figure III.3 : Différentes étapes de préparation de l'extraction, A)Extraction à reflux , B) Extraction par éthanol.

Dans notre travail, on s'est intéressé à l'extrait brut obtenu par macération qui nous a permis d'avoir le meilleur extrait en terme de qualité, et on n'a pas utilisé les huiles essentielles en raison de faibles quantités récupérées qui restent insuffisantes pour les différentes applications électrochimiques lors de l'étude de l'inhibition.

III.5. Méthodes de caractérisation de jujubier :

III.5.1. Caractéristique organoleptiques :

L'analyse sensorielle est une source d'information essentielle qui, reflète les attentes et les tendances des consommateurs .L'analyse a été effectuée en observant et inhalant directement l'huile essentielle [2].

Dans cette étude, trois critères sont considérés pour évaluer la qualité organoleptique

- *L'odeur ;*
- *Aspect (Etat physique);*

➤ *La couleur.*

III.5.2. Analyses physico-chimique :

III.5.2. 1. Mesure de pH :

L'abréviation de potentiel d'hydrogène, mesure l'activité chimique des ions hydrogènes (H⁺) (appelés aussi couramment protons) en solution. Plus couramment, le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution. Il s'agit d'un coefficient permettant de savoir si une solution est acide, basique ou neutre. Elle est acide si son pH est inférieur à 7, neutre s'il est égal à 7, basique s'il est supérieur à 7.

✚ **Mode opératoire :**

Cette mesure a été effectuée à l'aide d'un papier pH.



Figure III.4: pH-mètre.

III.5.2. 2. Mesure de la viscosité :

La viscosité est la propriété la plus connue des fluides. Elle est la référence pour le frottement interne d'un fluide lors de l'écoulement. La viscosité est une grandeur dépendante de la température. Lorsque la température est faible et que le fluide est donc froide, le frottement intérieur est important et la viscosité élevée. Plus le fluide est chaude, plus le frottement interne est réduit et la viscosité faible [3].

1. *Viscosité dynamique :*

La viscosité dynamique caractérise les couches de fluide à froter ou à glisser les unes sur les autres, c'est aussi le produit de la viscosité cinématique ν par la masse volumique du fluide :

$$\mu = \rho \nu \quad (III.1)$$

Avec :

μ en Pa.s ; ν en m².s⁻¹ ; ρ en kg.m⁻³

Unités légales (μ) : Pa.s (pascal.seconde) ou N.s/m² ; poise (P) et centipoise (cP)

1 poise = 1 P = 0,1 Pa.s

1000 centipoises = 103 cP = 1 Pa.s.

2. Viscosité cinématique :

En mesurant, à une température donnée, la durée de l'écoulement d'un volume connu de liquide à travers un appareil comportant un orifice ou un tube calibré.

Unités:

m² / s: Stoke (St) ou centistoke (cSt); 10 000 St = 1 m² / s et 1 cSt = 1mm² / s.

Mode opératoire:

- Mettre le bain thermostatique en marche et le régler à une température de 40°C.
- Choisir un viscosimètre calibre sec propre dont l'intervalle de mesure correspond à la viscosité estimée et le remplir de l'huile de telle manière que le fluide doit être situé dans le centre des deux traits de viscosimètre.
- Plonger le viscosimètre dans le bain pendant 30 minutes.
- A l'aide d'une pompe sous vide on effectue une aspiration d'une façon que l'huile monte dans le tube capillaire qui comporte l'ampoule.
- Une fois le fluide est dans la partie supérieure de première trait on arrête l'aspiration et on compte le temps de passage du l'huile entre les deux traits en utilisant un chronomètre.
- Laver le viscosimètre avec de condensat qui se vaporise facilement [4].



Figure III.5 : Viscosimètre

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.5.2. 3. Mesure de la densité :

La densité relative de l'extrait brut est le rapport de la masse d'un certain volume de l'huile à 20°C et la masse d'un volume égal d'eau distillée à 20°C.

+ Principe :

La densité ou densité d'un corps ou densité relative d'un corps est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps pris comme référence.

La densité est une grandeur sans dimension et sa valeur s'exprime sans unité de mesure [5].

+ Mode opératoire :

A l'aide d'un densimètre on a pu calculer la valeur de densité relative d'EB de jujubier, la densité est ainsi donnée par la formule ci-dessous:

$$d = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \quad (III.2)$$

Où :

m_0 : est la masse, en grammes, du pycnomètre vide ;

m_1 : est la masse, en grammes, du pycnomètre rempli d'eau ;

m_2 : est la masse, en grammes, du pycnomètre rempli d'HEs ;



Figure III.6 : Densimètre.

III.5.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge :

La détection d'une espèce chimique ou biochimique ainsi que l'évaluation de sa quantité — ou de sa concentration — peuvent être faites soit à l'aide d'instruments d'analyse tels que les chromatographes ou les divers spectromètres, soit à l'aide de capteurs.

Chapitre III : Matériels et méthodes

Les trois étapes principales des méthodes d'analyses :

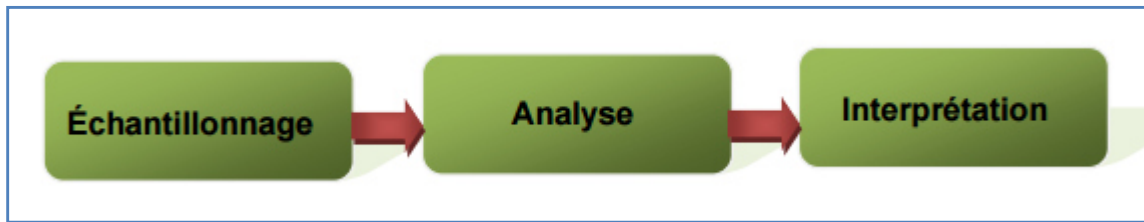


Figure III.7 : Principe des Méthodes d'analyses.

Dans notre étude, on a présenté une seule méthode d'analyse :

III.5.3.1. Spectroscopie Infrarouge (FTIR):

La Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (FT-IR), « Fourier Transformed Infrared Spectroscopy » est une technique bien connue et couramment utilisée dans un grand nombre d'applications. La spectroscopie est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise qui se manifeste par un spectre IR représentant les bandes d'absorption. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5\text{-}25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

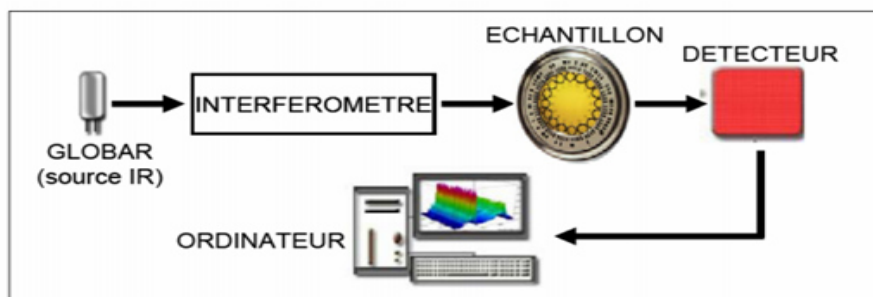


Figure III.8 : Schéma d'un spectrophotomètre FTIR.

Chapitre III : Matériels et méthodes

Lorsqu'un échantillon est traversé par un faisceau lumineux IR, une partie de la lumière est absorbée. C'est grâce à cette absorption que nous allons pouvoir déceler la présence de groupements d'atomes caractéristiques.

Dans notre étude, nous avons utilisé l'analyse FTIR liquide et solide pour caractériser les extraits bruts de la plante e jujubier. Nous avons utilisé un spectrophotomètre de marque Shimadzu. Le spectre infrarouge de chaque échantillon est effectué dans une plage de 400 à 4000 cm^{-1} (2.5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [6,7].

III.6. Appareillage électrochimiques :

III.6.1. Chaîne électrochimique :

La chaîne électrochimique utilisée est composée d'un système d'asservissement (potentiostat/galvanostat) gouverné par un ordinateur et une cellule électrochimique avec ses différentes électrodes :



Figure III.9: Chaîne électrochimique.

➤ *Le potentiostat / galvanostat :*

Le dispositif de mesures électrochimiques utilisé dans le cadre de ce travail est constitué d'un Potentiostat / Galvanostat de type AUTOLAB PG STAT 20. (Fig III.10)

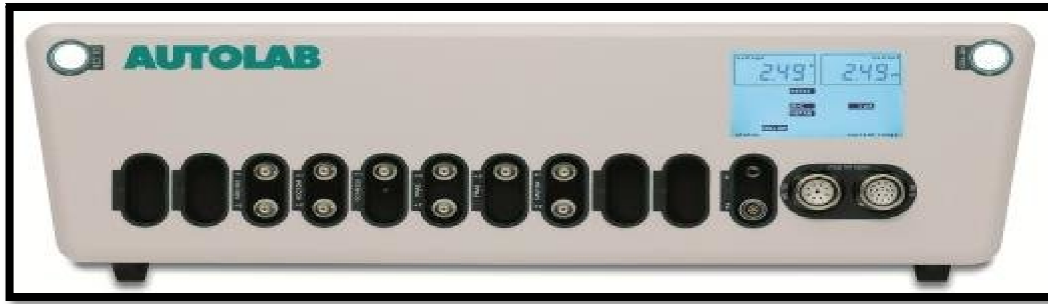


Figure III.10 : Potentiostat/Galvanostat.

Les résultats expérimentaux sont enregistrés à l'aide d'un logiciel de mesures spécifiques qui pilote des séquences expérimentales et le traitement des données numériques, appelé NOVA 2,0. Il a été utilisé pour la réalisation des mesures de chrono potentiométrie ($\Delta t > 1$ ms), d'impédance électrochimique sous polarisation potentiostatique et la résistance de polarisation linéaire.

➤ *Cellule électrochimique :*

Est un dispositif utilisé pour étudier les phénomènes d'interface entre un matériau et un électrolyte. Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre pyrex qui a un volume de 1000 ml (**Fig III.11**), Elle comporte une double paroi (double-enveloppe) permet la régulation de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. La cellule est munie d'une couverture à cinq orifices permettant de placer de façon fixe les différentes électrodes.



Figure III.11: Cellule électrochimique.

- ❖ L'orifice central est destiné au passage de l'électrode de travail en acier.
- ❖ Deux orifices, de part et d'autre de l'orifice central sont destinés aux passages des électrodes auxiliaires en graphite.

Chapitre III : Matériels et méthodes

- ❖ Un orifice pour le passage de l'électrode de référence au calomel saturé (K Cl).
- ❖ Un orifice pour le passage de l'évent du barboteur de gaz (N₂) et du (CO₂).

➤ *Electrodes :*

✚ **Electrode de référence :**

L'électrode de référence utilisée est une électrode de couple (Ag/AgCl) celle-ci présente un potentiel de - 0,241 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène.

Elle permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail, les deux électrodes sont placés proche l'un de l'autre, ceci est pour but de minimiser la chute ohmique provoquée par la résistance de l'électrolyte compris entre ces deux électrode.



Figure III.12: Photographie de l'électrode de référence d'Argent-Chlorure d'Argent.

✚ **Electrode auxiliaire (Contre électrode) :**

Ce sont des électrodes en graphite inattaquable, elles permettent la mesure de l'intensité de courant qui travers la cellule, et elles sont placées parallèlement à l'électrode de travail ; pour obtenir une bonne homogénéité du champ électrique, et une répartition d'un courant uniforme.

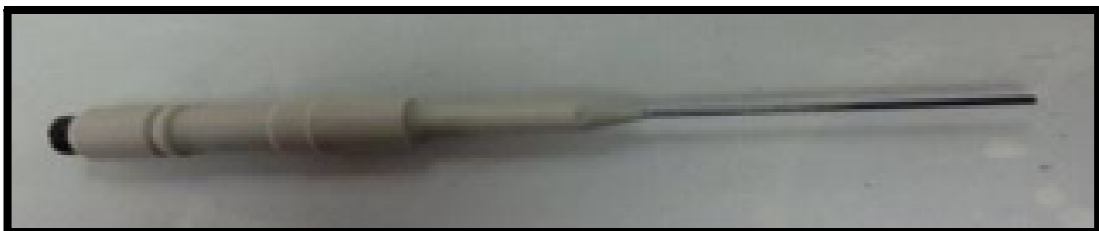


Figure III.13 : Photographie de l'électrode auxiliaire

Chapitre III : Matériels et méthodes

Electrode de travail :

L'électrode de travail utilisée est de l'acier API X52, la surface active est de 1.3 cm^2 .

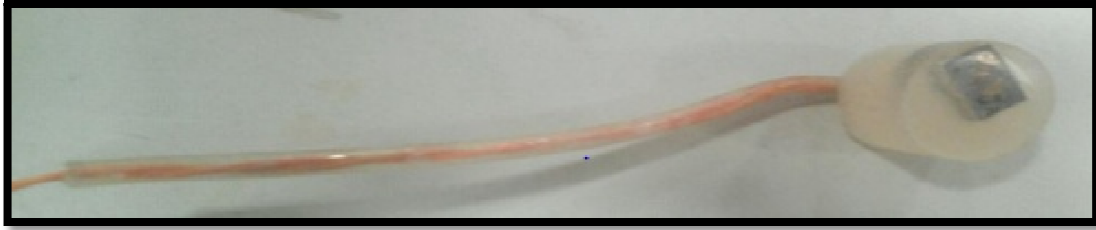


Figure III.14 : Photographie de l'électrode de travail.

III.6.2. Préparation de la surface examinée :

1- Confection d'électrode :

L'électrode de travail a été réalisée au laboratoire, et il est découpé mécaniquement à partir d'une plaque d'acier au carbone à l'aide d'une tronçonneuse sous une forme carrée.

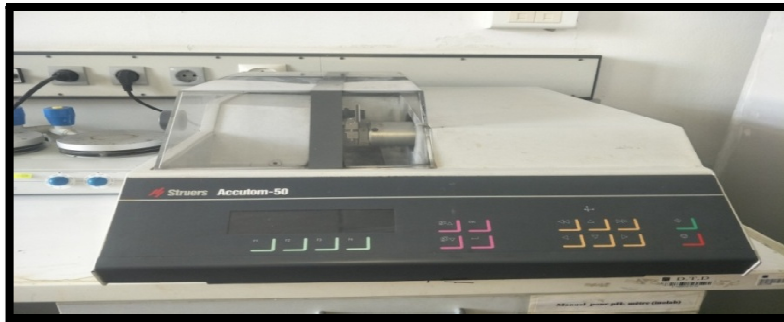


Figure III.15 : Polisseuse.

2- La soudure :

Le métal a été par la suite soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable.



Figure III.16 : La soudure.

Chapitre III : Matériels et méthodes

3- Confection de la résine :

L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique (2 mesures de la résine avec 1 mesure durcissant), ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier.

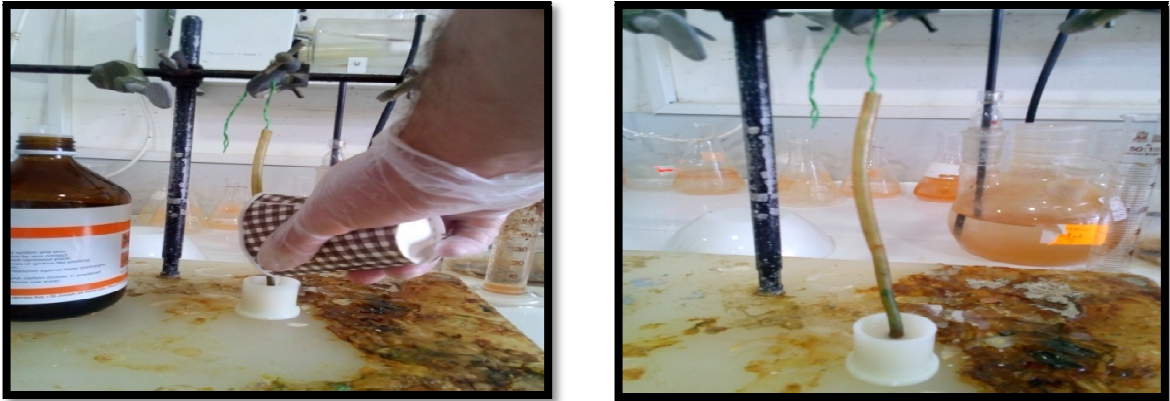


Figure III.17 : Confection de la résine.

Avant chaque manipulation, l'électrode de travail subit un polissage de la surface de travail au papier abrasif de finesse en grains décroissante sous jets d'eau, le polissage est ensuite suivi d'un dégraissage à l'acétone puis à l'eau distillée puis d'un séchage sous un flux d'air (**Fig III.19**).

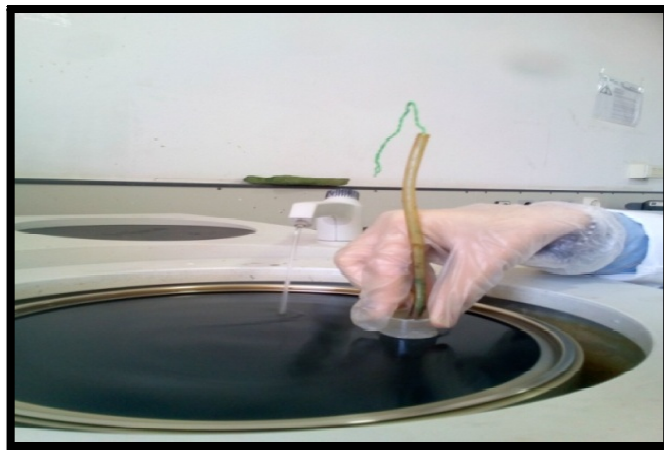


Figure III.19 : Le polissage.

➤ Polissage :

La préparation et la qualité de surface des échantillons à analyser se fait grâce à une polisseuse de marque LECO GRINDER POLISHER (modèle GP2). Cet appareil, comprend

Chapitre III : Matériels et méthodes

essentiellement un système rotatif qui permet de faire tourner à vitesse constante du papier abrasif circulaire (diamètre 8 pouces) et un système d'injection d'eau en continue (pour éviter de chauffer le métal et donc de modifier sa structure cristallographique). Divers papiers abrasifs sont utilisés, en fonction de la granulométrie souhaitée, pour obtenir au final un état miroir de la surface à traiter. La nomenclature la plus employée pour la taille des grains est celle de L'ISO 6344 (le chiffre correspondant aux nombres de grains par cm^2). La granulométrie varie de P80 à P2000 pour le traitement de surface des aciers de cette étude.



Figure III.20 : Polisseuse.

III.7. Techniques d'études :

III.7.1. Méthodes classiques :

La vitesse de corrosion (V_{corr}) peut être exprimée en termes de perte de masse, de réduction d'épaisseur ou de densité de courant. Dans notre étude, on a utilisé la perte en poids (gravimétrie).

III.7.1.1. Gravimétrie :

La méthode est très pratique, elle consiste en la mesure de la perte de masse en fonction du temps d'immersion dans le milieu corrosif sans et avec inhibiteur. Pour déterminer correctement la perte de masse d'un échantillon corrodé, il est nécessaire d'éliminer la totalité des produits de corrosion avant la pesée. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse Δm subie par un échantillon de surface S , pendant un temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante [8].

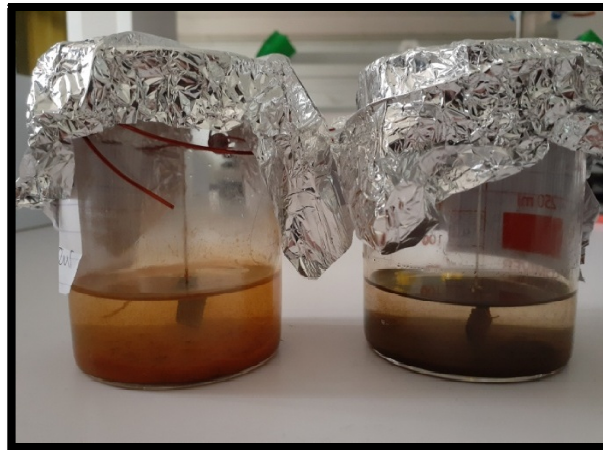


Figure III.21: Phénomène de corrosion par gravimétrie

III.7.2. Méthodes électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires. D'un point de vue phénoménologique, la caractérisation de l'adsorption de composés est possible par le suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (tracé des courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge,..) [9].

III.7.2.1. Méthodes stationnaires :

III.7.2.1. 1. *Suivi du potentiel en circuit ouvert OCP (Open circuit potentiel) :*

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation) (**Fig III.22**). L'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel d'abandon ou de repos. Ce dernier est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance électrochimique [10, 11].

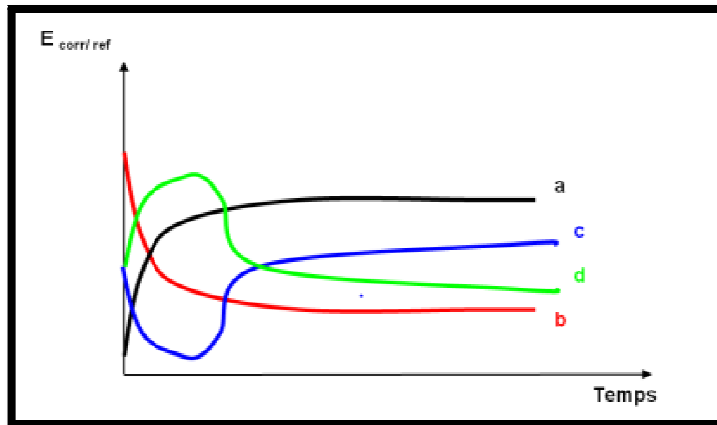


Figure III.22: Différentes allures de potentiel de dissolution d'une électrode.

- a – Le potentiel de l'électrode est de plus en plus noble (cathodique) dans le temps, il y a une passivation de la surface ;
- b – Le potentiel est de plus en plus anodique (moins noble) il y a une attaque (dissolution) ;
- c – La passivation du métal intervient après une attaque continue du métal ;
- d – C'est le cas d'un film protecteur préexistant avant immersion qui disparaît.

Cette méthode indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [12].

III.7.2.1.2. Courbes de polarisation :

➤ Principe :

Consiste à faire passer un courant dans une cellule électrochimique, par l'introduction d'une électrode auxiliaire qui joue un double rôle fermer le circuit et faire passer le courant, une réaction se déroule sur l'électrode et celle-ci prend un potentiel E différent du potentiel à l'abandon. On dit qu'elle se polarise.

La vitesse des réactions d'électrode varie linéairement avec la densité du courant, selon la loi de Faraday :

$$i = nF(v_{ox} - v_{red}) \quad (III.8)$$

Chapitre III : Matériels et méthodes

La densité de courant mesurée en fonction du potentiel donne une courbe de polarisation qui renseigne sur la cinétique des réactions d'électrode mise en jeu [13].

$$i = i_0 \left[\exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \exp \frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right] \quad (III.9)$$

Selon la méthode employée, on obtient respectivement les courbes de polarisation,

$$i = f(E/ ref), E/ ref = f(i). \quad (III.10)$$

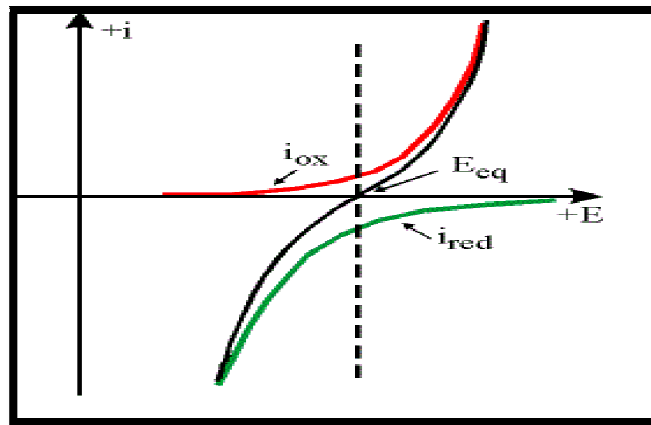


Figure III.23 : Courbe de polarisation d'un métal corrodable.

i_{ox} : Courbe élémentaire anodique qui correspond à l'oxydation du métal.

i_{red} : Courbe élémentaire cathodique qui correspond à la réduction d'électrolyte.

III.7.2.1.3. Droites de Tafel :

➤ Principe :

Consiste en des balayages anodique et cathodique, tracées à partir du potentiel d'abandon dans un repère $\log(i) = f(E)$ [14]. Ces courbes permettent l'obtention du potentiel de corrosion et du courant de corrosion, mais aussi à partir des pentes, des coefficients de transfert électronique en oxydation (α) et en réduction (β).

Chapitre III : Matériels et méthodes

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte. La relation de Butler-Vollmer devient :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (III.11)$$

C'est la forme la plus courante de l'équation de Butler-Vollmer.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_0 , β_a , et β_c , une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable. Car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée [15].

On appelle domaine de Tafel anodique le domaine de potentiel qui correspond à

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (III.12)$$

Le logarithme donne :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad (III.13)$$

En passant au logarithme en base dix on obtient l'équation de Tafel d'une réaction anodique, aussi appelée droite de Tafel anodique :

$$b_a = 2.303\beta_a \quad (III.14)$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique :

$$i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (III.15)$$

$$b_c = 2.303\beta_c \quad (III.16)$$

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer. Leur découverte au début du vingtième siècle par Tafel précède par de nombreuses années celle de l'équation de Butler-Volmer.

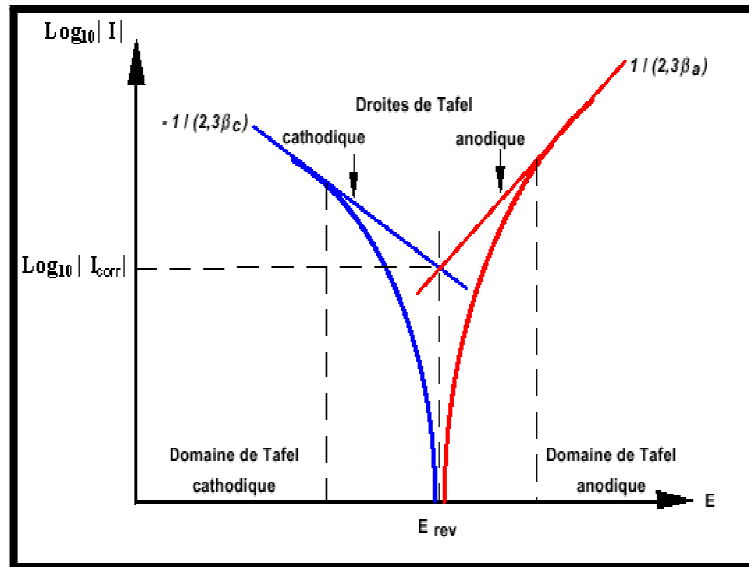


Figure III.24 : Densités de courants anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique).

En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (i_{corr})

➤ **Résistance de polarisation (Equation de Stern et Gearv) :**

Stern et Gearv ont simplifié l'expression décrivant la cinétique électrochimique (expression Butler Volmer), pour le cas des petits surtensions par rapport à E_{corr} l'équation de butler -volmer peut être linéariser quand $\eta/\beta < 0.1$ [16].

$$i_{corr} = \left(\frac{1}{2.3 R_p} \right) \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (III.17)$$

Dans ce cas, la résistance R_p est appelée résistance de polarisation.

La résistance de polarisation varie en raison inverse de l'intensité du courant de corrosion i . M. Stern et corr L. Gearv ont précisé mathématiquement la relation qui existe entre la résistance de polarisation R et l'intensité du courant de corrosion i

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \right) = R_p \quad (III.18)$$

Chapitre III : Matériels et méthodes

Où ΔE est la surtension, β_a et β_c est la pente de Tafel anodique et cathodique respectivement. Cette relation est obtenue en considérant une électrode inattaquable plongeant dans une solution contenant un système oxydo-réducteur.

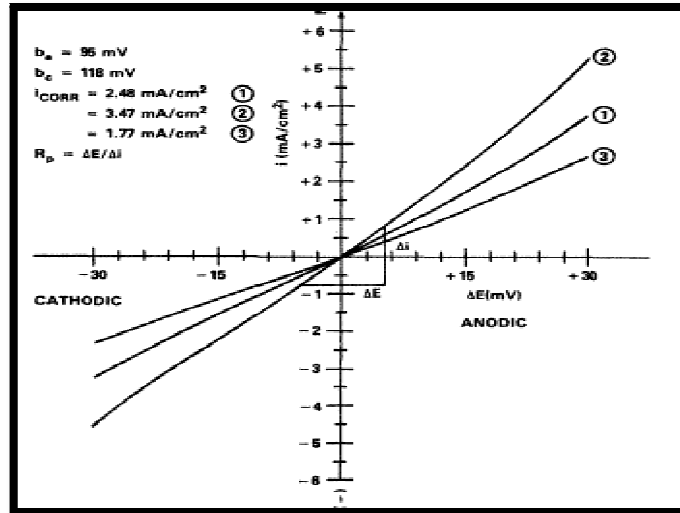


Figure III.25 : Courbe de la résistance de polarisation.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser les mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (cas du processus d'inhibition) l'utilisation des techniques transitoires est indispensable.

III.7.2.2. Méthodes (Non stationnaires) transitoires :

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu. Si une étude stationnaire suffit parfois, elle se révèle nettement insuffisante quand le degré de complexité du système électrochimique s'accroît [9].

III.7.2.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) est une technique traduisant la fonction de transfert expérimentale reliant l'intensité du courant, traversant une interface donnée, à la différence de potentiel correspondant (Fig III.26). Elle permet de séparer et/ou

Chapitre III : Matériels et méthodes

d'identifier les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques élémentaires se déroulant à l'interface métal-solution [17]. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [8].

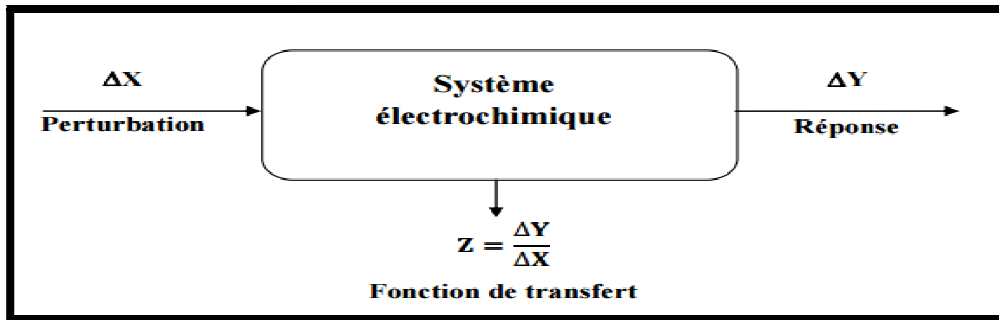


Figure III.26 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Pratiquement, la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique consiste à superposer un Signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension de l'électrode de travail, puis analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence [17].

Différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte [18] :

- le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal défini comme un phénomène rapide et
- le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte, défini comme un phénomène plutôt lent.
- L'interface est également le lien où se retrouvent les produits de corrosion, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface.

Chapitre III : Matériels et méthodes

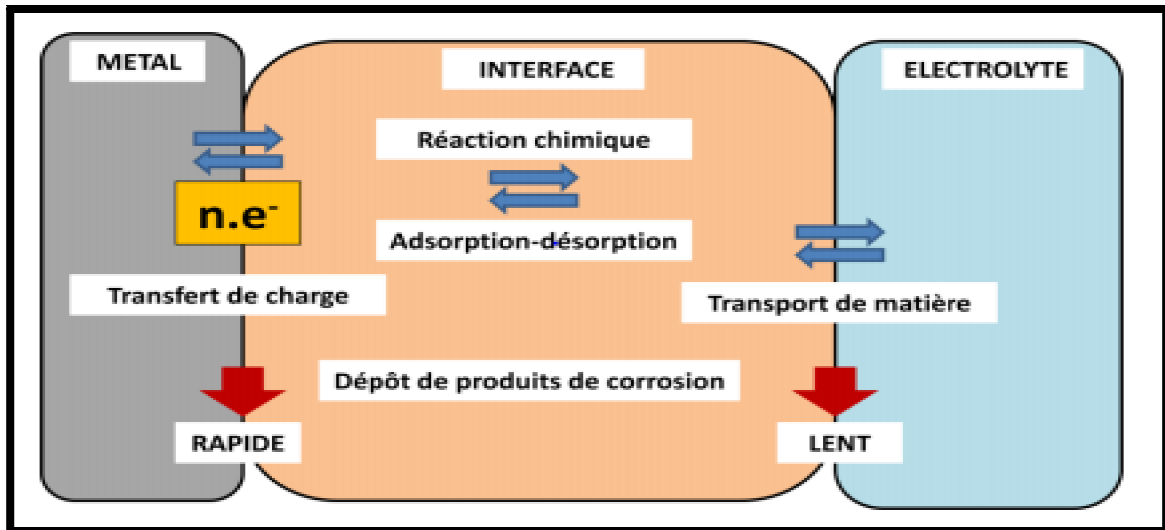


Figure III.27: Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant-tension. En régulation potentiostatique, le signal perturbateur appliqué $E(t)$ s'écrit généralement [8] :

$$E(t) = E_s + \Delta E \sin(\omega t) \quad (III.19)$$

Avec $\omega = 2\pi f$, f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

Si $|\Delta E|$, désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type [8] :

$$I(t) = I_s + \Delta I \sin(\omega t + \phi) \quad (III.20)$$

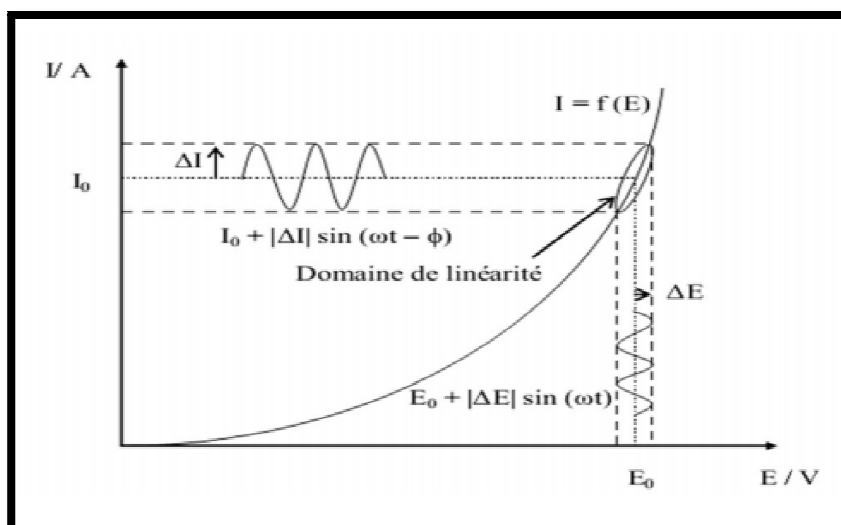


Figure III.28: Principe de la Spectroscopie d'Impédance Électrochimique.

Chapitre III : Matériels et méthodes

Ici, ω représente la pulsation (rad.s⁻¹) et φ le déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$ (**Fig III.28**). Pour une fréquence donnée f , l'impédance électrochimique est une fonction de transfert résultant du rapport suivant [19] :

$$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega) \quad (\text{III.21})$$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes. $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut s'écrire sous les deux formes équivalentes ci-dessous :

1. forme algébrique

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{III.22})$$

2. forme exponentiel

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\varphi(\omega)} \quad (\text{III.23})$$

$|Z(\omega)|$ est le module de l'impédance, Z_r et Z_j sont ses parties réelle et imaginaire. Pour passer d'une forme à l'autre, il suffit d'utiliser les relations suivantes :

$$Z_r(\omega) = |Z(\omega)| \cos(\varphi) \quad (\text{III.24})$$

$$Z_j(\omega) = |Z(\omega)| \sin(\varphi) \quad (\text{III.25})$$

Il existe deux modes de représentation de diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique $Z(\omega)$:

1- Diagramme de Nyquist :

Est obtenu en traçant dans le plan complexe l'impédance graduée en pulsation ω ou en fréquence (fig III.29). Les électro-chimistes à la différence des électriciens, portent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance - $Z_{Im}(\omega)$ en fonction de sa partie réelle $Z_{Re}(\omega)$.

La représentation de Nyquist permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme de l'impédance.

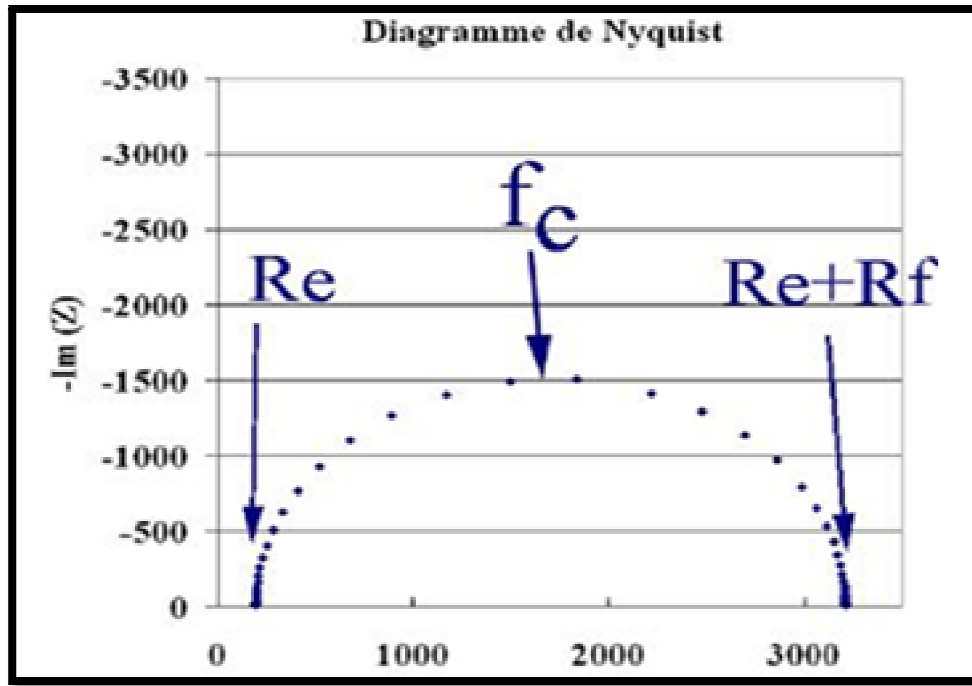


Figure III.29 : Diagramme de Nyquist.

2- Diagrammes de Bode (module et phase) :

Sont eux obtenus en traçant respectivement $\log Z(\omega)$ et la phase en fonction de $\log(\omega)$ ou $\log(f)$ (**Fig III.30**). La représentation de Bode complète la vision du domaine de fréquence.

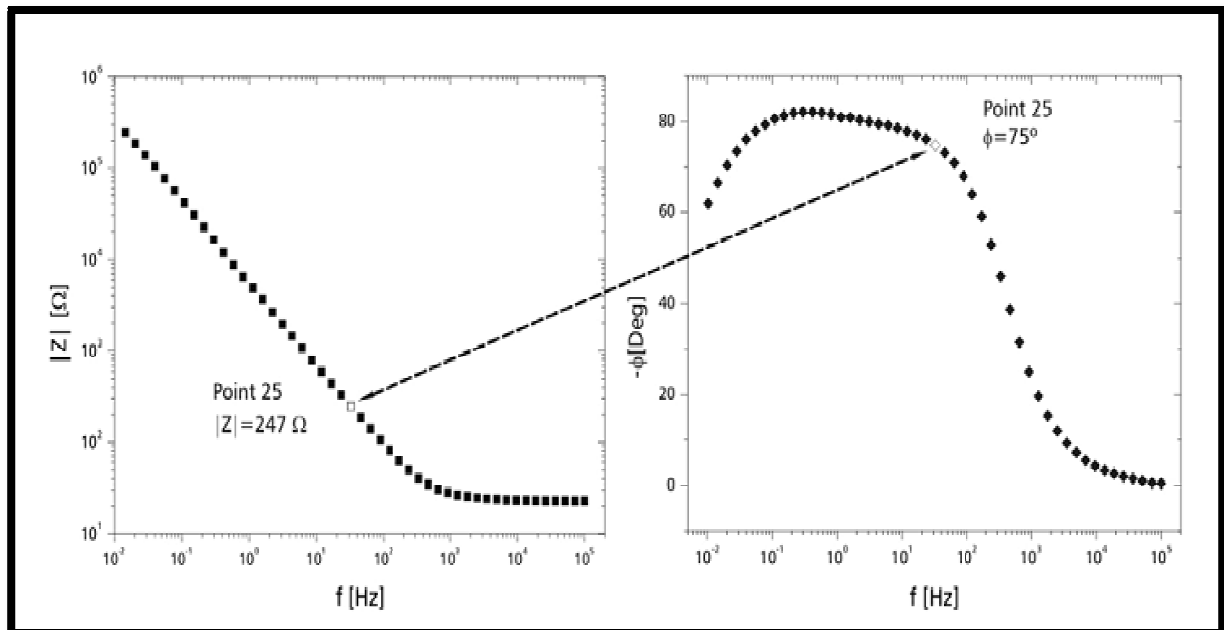


Figure III.30 : Diagramme de Bode.

Chapitre III : Matériels et méthodes

Les deux modes de représentation sont complémentaires, le diagramme de Nyquist donne la présentation de la résistance de polarisation sous forme d'une boucle. Cette représentation permet de déterminer la résistance de la solution (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de double couche (C_{dc}) [20].

Un système électrochimique peut toujours, en première approximation, être représenté par un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs. Sous certaines conditions, le circuit équivalent composé d'une capacité C_d et d'une résistance R_t branchées en parallèle décrit le comportement électrique de l'interface électrode – solution. Lorsqu'un courant circule dans l'électrolyte, il faut ajouter la résistance de cet électrolyte R_e en série, qui, multipliée par le courant, permet de calculer la chute ohmique entre les électrodes de référence et de travail [21].

III.8. Modes d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion :

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion. L'expression la plus courante et la plus souvent utilisée est le taux d'inhibition ($\tau \%$)

$$(\tau \%) = \frac{u_0 - u}{u_0} * 100 \quad (III.26)$$

Où :

u_0 : est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en l'absence d'inhibiteur

u : est la mesure en présence d'inhibiteur.

D'autres expressions sont employées mais à un degré moindre; il s'agit du coefficient d'inhibition qui permet de différencier mieux des inhibiteurs entre eux lorsque le taux d'inhibition devient très élevé ou encore de la concentration minimale efficace.

III.9. Paramètre des essais électrochimiques :

Les paramètres fixés pour les essais électrochimiques sont représentés dans le tableau suivant :

Chapitre III : Matériels et méthodes

Tableau III.3: Paramètres des essais électrochimiques

<i>Méthodes utilisées</i>	<i>Paramètres fixes</i>	<i>Valeurs</i>
<i>Mesure du potentiel à l'abandon E_{corr}</i>	<i>Courant imposé</i>	$I=0A$
	<i>Temps d'immersion</i>	3600 sec
<i>Mesures de polarisation</i>	<i>Potentiel initial</i>	-200mV/ OCP
	<i>Potentiel final</i>	400mV/OCP
	<i>Vitesse de balayage</i>	0.5mV/s
	<i>Densité de l'acier</i>	7.8g/cm ³
	<i>Poids équivalent</i>	27.925 g / mol
<i>Spectroscopie d'impédance électrochimique</i>	<i>Gamme de fréquence</i>	50kHz - 10mHz
	<i>Amplitude du signal</i>	10 mV
	<i>Potentiel de travail</i>	E_{corr}

Références bibliographiques

- [1] **D.El-Abed, N.Kambouche**, Les Huiles essentielles, Editions Dar El Gharb, (2003).
- [2] **E.Christy Jeyselan, P.T.Justin Jashothan**, In vitro control of Staphylococcus aureus (NCTC 6571) and Escherichia coli (ATCC 25922) by Ricinus communis L, Asian Pacific Journal Of Tropical Biomedicin, pp 717-721. Sri lanki, (2012).
- [3] Rapport de stage, étude de la corrosion, Centre de recherche et de développement, sonatrach de Boumerdes, (2018).
- [4] Rapport de stage, direction exploitation, laboratoire de module 4, division production, sonatrach de Hassi R'mel, (2017).
- [5] **CH.El-Kalamouni**, Caractérisations chimiques et biologiques d'extraits de plantes aromatiques oubliées de Midi-Pyrénées, thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2010).
- [6] **A.Zaabar**, Utilisation de l'extrait de la plante d'ortie (Urtica dioica L.) comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCl 0.5M et NaCl 3%, mémoire de magister, Université de Béjaia, (2010).
- [7] Rapport de stage, Travaux pratiques spectroscopie FTIR et UV-visible, direction EBM, département pédagogique SIE, (2018).
- [8] **S.Belkacemi**, Synthèse chimique et caractérisation du terpolymère poly (aniline-co-orthométhoxyaniline-co-orthotoluidine) : application en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone dans le milieu NaCl 3%, mémoire de magister, Université de Béjaia, (2012).
- [9] **N.Srisuwan**, Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2008).
- [10] **E .L. Liening**, Electrochemical Corrosion Testing Techniques, The Theory and The practice, Process Industries Corrosion, NACE, Houston, (1986).
- [11] **K.Labraoui-djallal**, Étude de l'efficacité des inhibiteurs de dépôts de Sulfate de Baryum par les méthodes électrochimiques et gravimétrique, Mémoire magistère, Université de Boumerdès, Algérie, (2017).
- [12] **A.D.Mercer**, Testing techniques in corrosion inhibition, 6e Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, (1985).
- [13] **M.Scendo, J.Trela**, Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Acid Chloride Solution by Schiff Base of N-(2-chlorobenzylidene)-4-acetylaniline, Int. J. Electrochem. Sci., Vol 8, (2013).
- [14] **I.Ahamada, R.Prasadb, M.A.Quraishi**, Experimental and quantum chemical characterization of the adsorption of some Schiff base compounds of phthaloyl

thiocarbohydrazide on the mild steel in acid solutions, *Materials Chemistry and Physics*, (2010).

[15] **S.D. Toliwal, J. Kalpesh, T. Pavagadhi**, Inhibition of Corrosion of Mild Steel 1N HCl Solutions by Schiff Base Derived From Non Traditional Oils, *Journal of Applied Chemical Research*, 12, P 43- 47, (2010).

[16] **Cojocar et al**, Ethanol extract of *fagus sylvatica* leaves as an eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in acidic solution. *Journal of sustainable energy*. Vol1, (2010).

[17] **Th.Monsempés**, Corrosion de l'acier par des produits contenant des acides naphthéniques : recherche d'une méthode de mesure de la vitesse instantanée de corrosion, thèse de doctorat, institut national de Lyon, (2000).

[18] **J.Ntienoue**, Étude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens, thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, (2013).

[19] **W.Berkani, B.Hachmaoui**, Modélisation des spectres d'impédance électrochimique par circuits électriques équivalents. Application à la cémentation du cadmium sur électrode à disque tournant, mémoire de master, Université de Béjaia, (2014).

[20] **I.Ichchou**, 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 magistère, Universitaire de Tlemcen, (2011).

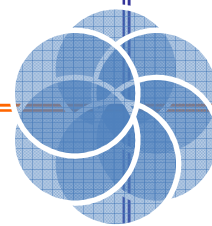
[21] **M.Barbalat**, Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées, Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, (2012).

Chapitre IV:

Résultats et discussion

L'inhibiteur vert est extrait de la plante de jujubier, du nom scientifique «zizyphus.Lotus.L», par cinq méthodes d'extraction : la méthode de clevenger, hydrodistillation, coucoute minute, à reflux dans l'eau et par macération dans l'éthanol. Les extraits obtenus par les cinq méthodes sont de différentes couleurs transparent-marron-vert.

Dans ce chapitre nous avons utilisé uniquement l'HE pour l'étude gravimétrique pendant une semaine, ensuite nous avons caractérisé les extraits bruts par macération et à reflux et une étude comparative a été faite. Enfin, l'extrait obtenu par macération a été utilisé comme inhibiteur vert lors des études électrochimiques.



Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Caractéristiques organoleptique et physico-chimiques de jujubier :

IV.1.1. Caractérisation de l'extrait brute :

IV.1.1.1. Caractérisation organoleptique :

Les propriétés organoleptiques telles que l'aspect, la couleur et l'odeur, des deux extraits bruts de jujubier, sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1 : Propriétés organoleptiques d'extrait bruts de jujubier

	<i>Extrait 1 à reflux</i>	<i>Extrait 2 par macération</i>
<i>Aspect</i>	Liquide huileux	Liquide huileux
<i>Couleur</i>	Marron	Vert
<i>Odeur</i>	Caractéristique de la plante	Caractéristique de la plante

Les caractéristiques organoleptiques des deux extraits bruts issus des deux méthodes sont presque identiques, sauf pour la couleur qui varie du marron pour la méthode à reflux, au vert avec macération.

IV.1.1.2. Analyses physico-chimiques des extraits bruts de jujubier :

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

Les différentes propriétés déterminées pour nos deux extraits bruts sont regroupées le tableau ci-dessous :

Tableau IV.2 : Propriétés physico-chimiques des extraits brut de Jujubier

	<i>Extrait 1 à reflux</i>	<i>Extrait 2 par macération</i>
pH	5.10	5.32
Viscosité cinématique	7.7865 mm ² /s à 40°C	-----
Densité	1.0086 g/cm ³ à 20°C	0.82 g/cm ³ à 20°C
Solubilité dans l'eau	soluble	Soluble
Solubilité dans l'hydrocarbure	Soluble	Soluble

Chapitre IV : Résultats et discussion

Les résultats obtenus montrent que nos extraits bruts de jujubier présentent un pH acide et soluble dans l'eau et les hydrocarbures avec formation d'une phase homogène, cela peut être expliqué par le fait que nos extraits forment des liaisons assez stables avec l'eau et les hydrocarbures.

La densité de l'extrait avec macération est plus faible que celle à reflux, cela peut s'expliquer par leurs différentes compositions dues aux deux méthodes différentes.

La viscosité cinématique de l'extrait est de l'ordre de $7.7865 \text{ mm}^2/\text{s}$ à 40°C supérieur à celle de l'eau qui est égale à $0.66 \times 10^{-2} \text{ mm}^2/\text{s}$, cela implique que notre extrait présente une certaine résistance à l'écoulement.

IV.1.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR) :

Les extraits brut obtenus à reflux et par macération ont fait l'objet d'une caractérisation par spectroscopie infrarouge afin d'extraire les bandes d'absorption caractéristiques de chaque extrait, pour les identifier d'une part et pouvoir les comparer d'autre part. Les spectres des deux extraits sont présentés dans les figures ci-après :

1- Extrait brut par macération :

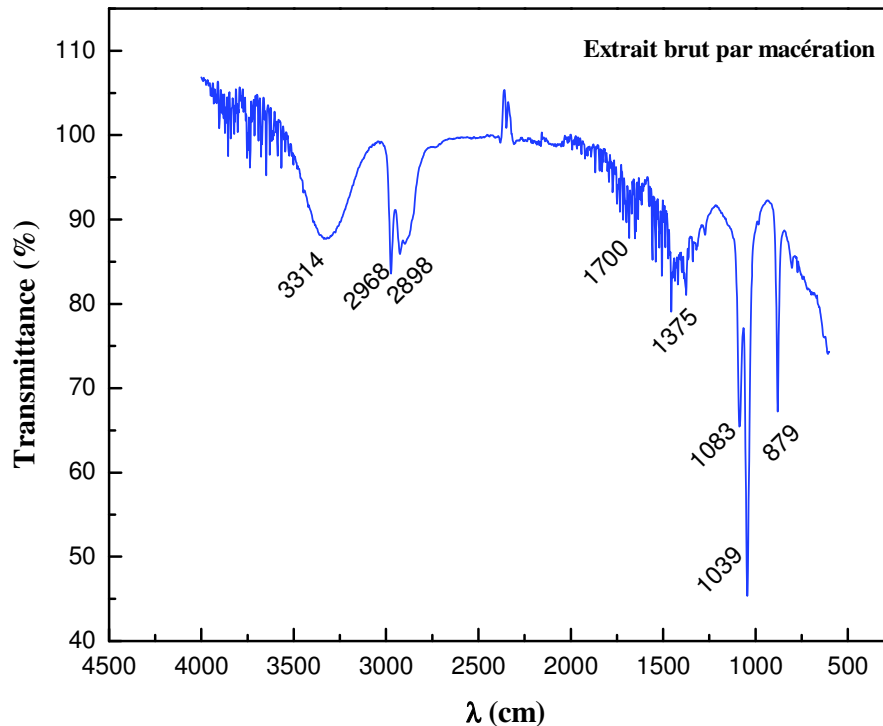


Figure IV.1 : Spectre infrarouge de l'extrait par macération

Chapitre IV : Résultats et discussion

Les principaux groupements sont récapitulés dans le tableau suivant :

Bandes d'absorption λ (cm)	Attribution
879	Déformation caractéristique des noyaux aromatiques
1039-1083	Soit élongation C-N où le carbone est très substitué, soit élongation -C-O des alcools primaires
1375-1700	Elongation C-O des acides
2898-2968	Elongation symétrique et asymétrique des C-H aliphatique
3314	Bande fine d'élongation -OH intermoléculaire d'acide ou de phénol.

2. Extrait brut à reflux :

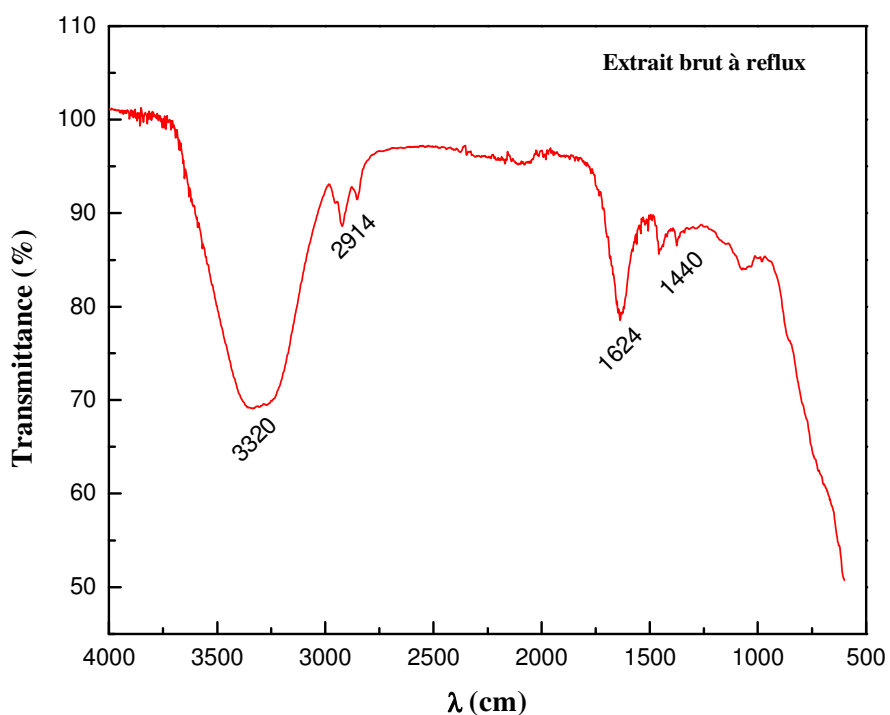


Figure IV.2 : *Spectre infrarouge de l'extrait à reflux*

Chapitre IV : Résultats et discussion

Les principaux groupements sont regroupés dans le tableau suivant :

Bandes d'absorption λ (cm)	Attribution
1440	Elongation –C-N des amines non substitués
1624	Elongation –C=O des acides carboxyliques
2914	Elongation symétrique et asymétrique des C-H aliphatique
3320	Elongation –OH d'acide ou de phénol

On remarque que les deux extraits présentent les mêmes groupements fonctionnels, avec de plus de bandes d'absorption (pics) pour l'extrait avec macération du à l'effet de l'éthanol qui entraîne le maximum de corps présents dans la plante.

IV.2. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le milieu NaCl 3% :

Afin d'évaluer l'efficacité inhibitrice de mes extraits deux approches d'étude ont été envisagées à savoir : l'étude gravimétrique et l'étude électrochimique.

Les mesures de perte en poids sont souvent prises comme une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important.

L'étude électrochimique apporte d'intéressantes indications quant aux mécanismes d'action de l'inhibiteur grâce aux techniques électrochimiques utilisées (chronopotentiométrie, courbe de polarisation, impédances électrochimiques..) permettant d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charge,...).

Cette étude a pour but l'étude de l'action de l'inhibiteur organique à base d'extrait brut de jujubier sur le comportement de la corrosion de l'acier dans le milieu NaCl 3%.

IV.2.1. Etude Gravimétrique :

IV.2.1.1. Avec l'huile essentielle de jujubier:

Les essais de perte de masse ont été effectués dans deux milieux :

Milieu 1 : échantillon d'acier (M1) + solution de NaCl 3%

Milieu 2 : échantillon d'acier (M2) + solution de NaCl 3% + 1 ml d'inhibiteur.

Chapitre IV : Résultats et discussion

Les échantillons d'acier utilisés ont une forme cylindrique de 1 cm de diamètre et 5 mm d'épaisseur. Ces échantillons sont immergés dans NaCl 3% sans et avec addition de l'inhibiteur. Les masses des différents échantillons ont été déterminées après chaque 24 heures d'immersion pendant une semaine à la température ambiante (20-25°C).

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau IV-3 : Evolution des pertes en poids en fonction du temps, avec et sans inhibiteur à base de l'huile essentielle

	0j	1j	2j	3j	4j	6j
m1	2,146	2,2409	2,236	2,228	2,2146	2,1705
Δm (g/cm ²)		0.03022	0.0156	0.00255	0.00426	0.00217
m2	2,511	2,5631	2,525	2,5206	2,5151	2,51
Δm (g/cm ²)		0.01659	0.01213	0.0014	0.00175	0.00161

Le tracé des pertes en poids en fonction du temps est représenté dans la figure VI.3

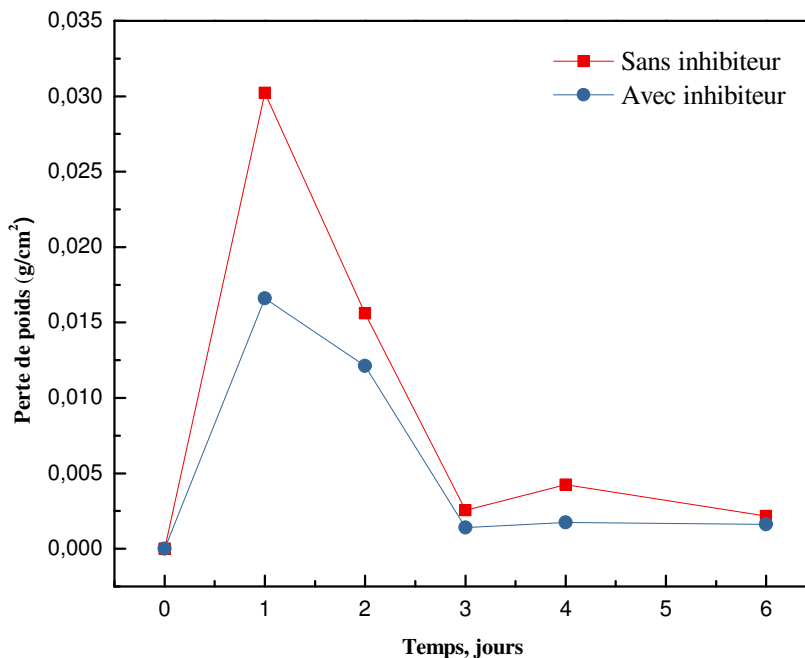


Figure IV.3 : Variation de la perte de poids en fonction de concentration en inhibiteur

Chapitre IV : Résultats et discussion

D'après les résultats obtenus, après 24 heures d'immersion on constate que les deux échantillons en acier sont attaqués par le milieu NaCl 3%. On remarque une augmentation de poids de l'ordre de 0.03022 g/cm^2 dans le milieu sans inhibiteur. Par contre, dans le milieu avec inhibiteur l'augmentation de poids est de l'ordre de 0.01659 g/cm^2 , ce qui explique déjà l'effet inhibiteur de notre huile essentielle.

A partir de deuxième jour, les deux échantillons présentent des pertes en masse moins importante avec une meilleure efficacité en présence d'inhibiteur. Cette diminution peut s'expliquer par l'oxydation de la couche passivante dans le cas sans inhibiteur. Pour le cas avec inhibiteur, la perte en poids est moins importante dû l'adsorption d'inhibiteur sur certaines parties de la surface métallique.

IV.2.1.2. Avec l'extrait brut de jujubier :

Les essais de perte de masse ont été effectués dans deux milieux :

Milieu 1 : échantillon d'acier (M1) + solution de NaCl 3%

Milieu 2 : échantillon d'acier (M2) + solution de NaCl 3% + 3 ml d'inhibiteur.

Les échantillons d'acier utilisés ont une forme plate, dont la surface de M1 est de l'ordre de 2.94 cm^2 et celle de M2 est de l'ordre de 3.29 cm^2 . Ces échantillons sont immergés dans NaCl 3% sans et avec addition de l'inhibiteur. Les masses des différents échantillons ont été déterminées après différents temps d'immersion pendant 2 mois à la température ambiante.

Les résultats sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.4 : Evolution des pertes en poids en fonction du temps, avec et sans inhibiteur à base de l'huile essentielle

	0j	5j	14j	23j	38j	74j
m1	2,0855	2,0788	2,0681	2,0600	2,0403	2,0148
/Δm/ (g/cm^2)		0,00228	0,00364	0,00276	0,00670	0,00867
m2	1,7103	1,7081	1,7012	1,6954	1,6800	1,6678
/Δm/ (g/cm^2)		0,00067	0,00209	0,00176	0,00467	0,00370
Rendement(%)		29.39	30,43	36.23	30,29	48,22

Chapitre IV : Résultats et discussion

Le tracé des pertes en poids en fonction du temps est représenté dans la figure IV.4.

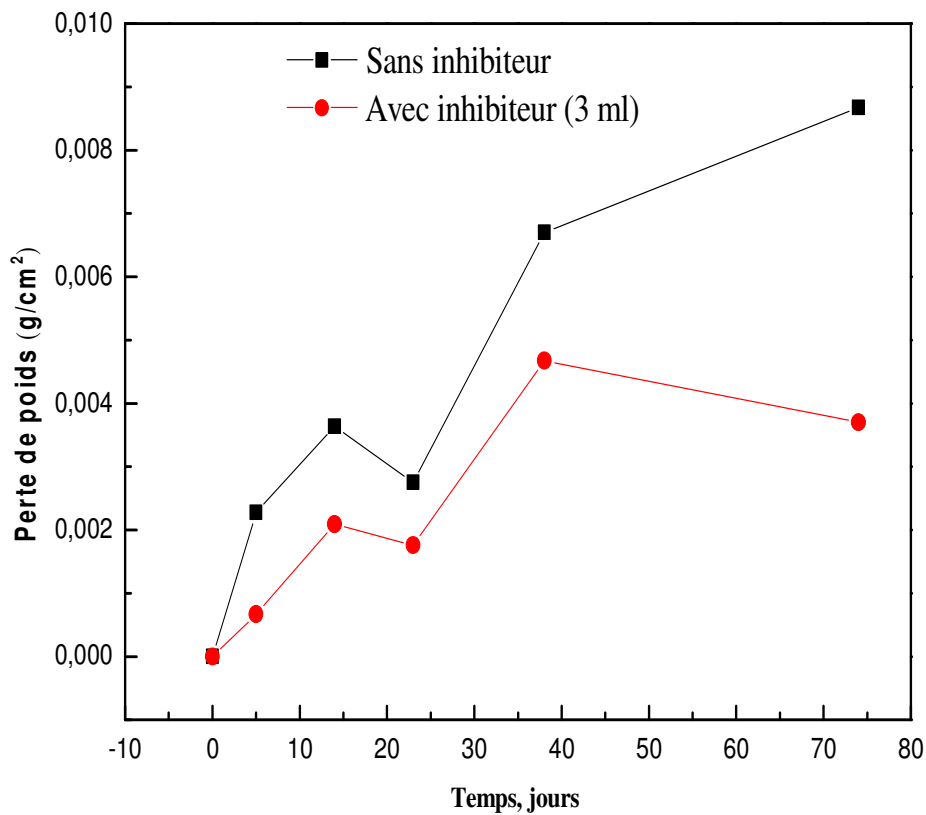


Figure IV.4 : Variation de la perte de poids en fonction de concentration en inhibiteur à base d'extrait brut.

La figure IV.4 montre clairement l'effet inhibiteur du l'extrait brut sur le comportement de corrosion de l'acier en milieu NaCl 3%. L'échantillon de l'acier dans le milieu avec inhibiteur du l'extrait brut montre un rendement d'environ 30% pendant 38 jours. Après 74 jours, on remarque une diminution de la perte de poids en présence d'inhibiteur, tandis qu'en absence d'inhibiteur Δm augmente de plus en plus par rapport à Δm avec inhibiteur et l'efficacité a été estimée à 48.22 %. Cela peut être expliqué par une faible adhésion des particules de l'inhibiteur sur la surface du métal pendant toute cette durée.

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.2.2. Etude électrochimique :

IV.2.2.1. Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps :

Les valeurs du potentiel en circuit ouvert ne fournissent pas d'information directe sur la cinétique de la corrosion. Mais elle nous permet de connaître le comportement électrochimique de l'acier dans le milieu [1,2].

La figure IV.5 présente l'évolution du potentiel de corrosion en circuit ouvert de l'acier (E_{corr}) durant 60 min d'immersion pour différentes concentrations en inhibiteur, les courbes obtenues ont été comparé à une courbe de référence sans inhibiteur dans la solution de NaCl 3%.

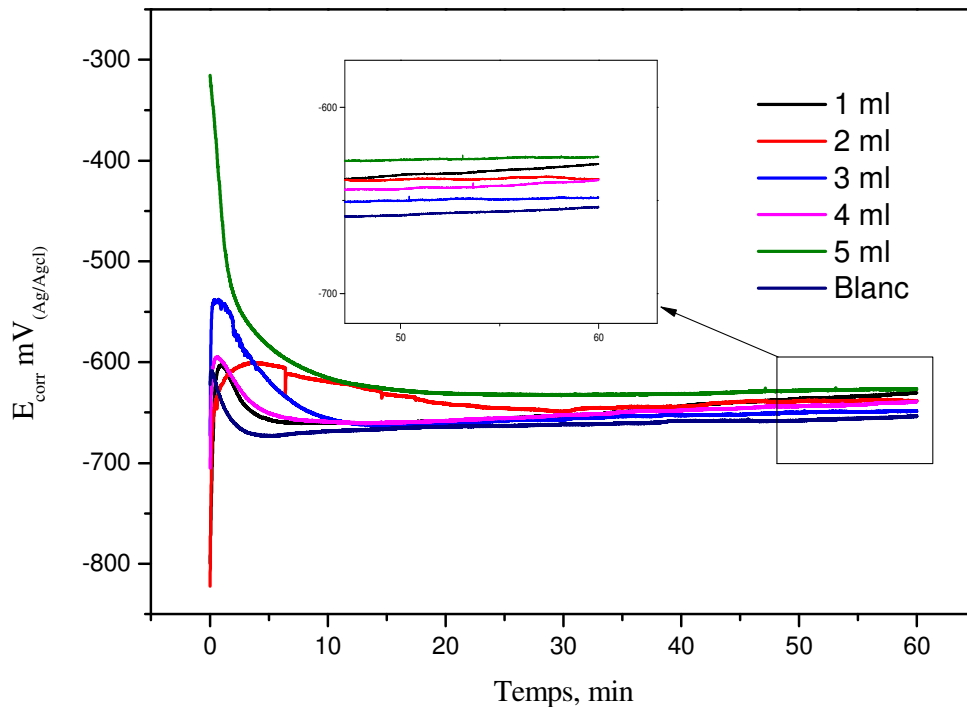


Figure IV.5 : *L'évolution du potentiel de corrosion de l'acier API X52 en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu NaCl 3%*

En présence de l'extrait brut à différentes concentrations en volume, le potentiel de corrosion de l'électrode de travail enregistré est de plus en plus positif avec ajout de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale pour la concentration relative à 5 ml, qui est de l'ordre de (-628,98mV/Ag/AgCl) et qui est supérieur à celle obtenu dans NaCl à 3% sans

Chapitre IV : Résultats et discussion

ajout d'inhibiteur (-666,35mV/Ag/AgCl) au bout de 1 heures d'immersion. L'évolution de potentiel libre dans le sens anodique traduit la formation d'une couche protectrice.

On remarque aussi que toutes les courbes chronopotentiométriques enregistrées évoluent vers des valeurs positives en potentiel, pour se stabiliser sur un palier après 20 minutes d'immersion, qui représente l'état stationnaire.

IV.2.2.2. Courbes de polarisations :

Les courbes de polarisation ont été obtenues à différentes concentration en volume à la température ambiante. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de -200 à +400 mV, avec une vitesse de balayage de 0.5mV/sec. Nous avons choisi une vitesse de balayage relativement faible afin d'être en régime quasi-stationnaire. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre- électrode de platine. Avant le tracé de courbes $i=f(E)$, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant 60 minutes.

La figure IV.6 représente les courbes de polarisation anodiques et cathodiques de l'acier APIX52 dans une solution de NaCl 3%, à 25°C en absence et en présence des inhibiteurs à différents volumes (tracées de Tafel). Les mesures sont réalisées après la stabilité du potentiel d'abandon.

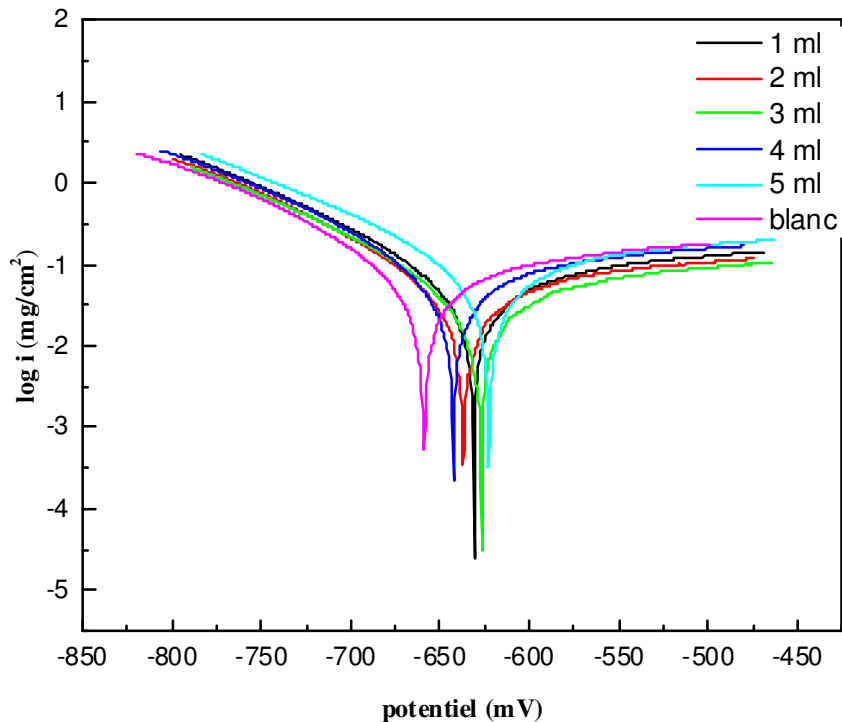


Figure IV. 6 : Courbes de polarisation de l'acier API X52 dans le NaCl 3%, avec et sans addition d'inhibiteur.

Les paramètres électrochimiques représentés dans le tableau IV.5 ont été déterminées à partir des courbes de polarisation (Tafel) de la figure IV.6 :

- ✓ La densité du courant de corrosion (i_{corr}),
- ✓ Le potentiel de corrosion (E_{corr}),
- ✓ La pente de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a),
- ✓ L'efficacité inhibitrice de corrosion (E%) qui est définie par [3] :

$$E(\%) = \frac{(i_{corr}^0 - i_{corr})}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (IV.1)$$

Où i_{corr}^0 et i_{corr} correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

Ces densités de courant de corrosion ont été déterminées par extrapolation des droites de Tafel anodique et cathodiques au potentiel de corrosion.

L'efficacité inhibitrice déterminée par la résistance de polarisation est calculée par la relation suivante :

Chapitre IV : Résultats et discussion

$$E(\%) = \frac{(R_p^{inh} - R_p)}{R_p^{inh}} \times 100 \quad (IV.2)$$

Où R_p^{inh} et R_p sont les résistances de polarisation de l'acier avec et sans addition de l'inhibiteur.

Tableau IV.5: Les paramètres électrochimique de l'acier APIX52 dans NaCl 3% sans et avec addition de l'inhibiteur a différentes concentration.

V (ml)	E_{corr} (mV) /Ag/Ag Cl	R_p (ohm.cm ²)	I_{corr} (mA/cm ²)	β_a (mV dec ⁻¹)	β_c (mV dec ⁻¹)	E i (%)
Blanc	-659	440,53	0,1182	489,2	-122,4	/
1ml	-628,8	545,4	0,0574	467,4	-105	51,43
2ml	-633,2	526,32	0,0533	418,2	-95	54,90
3ml	-630,2	550,52	0,0471	333,2	-93,5	60,15
4ml	-629,7	489,56	0,0782	478	-113,2	33,84
5ml	-642	445,13	0,096	430,2	-112,1	18,78

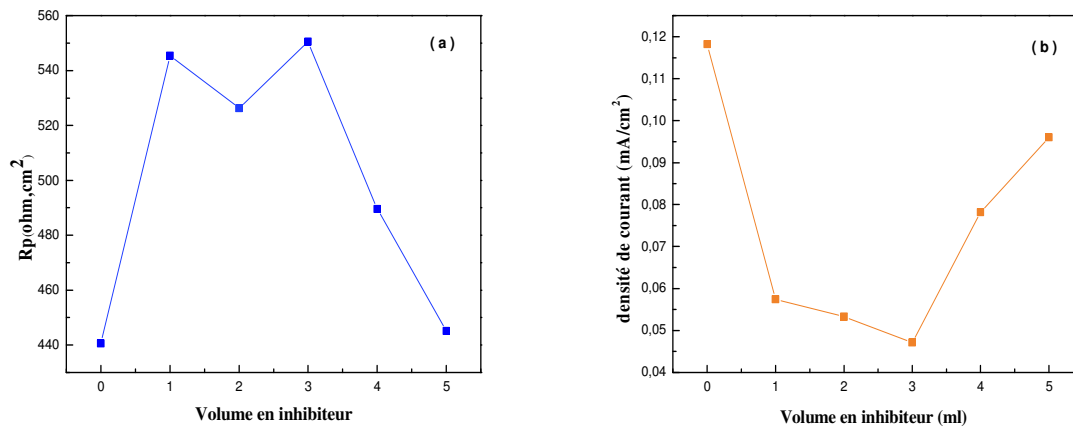


Figure IV.7 : (a) l'évolution de la résistance de polarisation, (b) la densité du courant en fonction du volume d'inhibiteur

Nous remarquons d'après le tableau et les courbes:

La densité du courant de corrosion (I_{corr}) diminue après l'addition de l'inhibiteur et atteint une valeur minimale de 0,0471 mA/cm² pour le volume de 3 ml, et elle est de 0.1182 mA/cm² pour le test à blanc. Tandis que, les résistances de polarisation augmentent et atteint

Chapitre IV : Résultats et discussion

une valeur maximale de $550,52 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le volume de 3 ml, et elle est de $440,53 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour le test à blanc.

L'addition de l'inhibiteur provoque un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques. Ce déplacement s'accompagne d'une nette diminution des densités de courant anodiques et cathodiques, due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface d'acier par les molécules de l'extrait adsorbées sur la surface du métal [4].

Pour pouvoir classer les inhibiteurs de corrosion comme inhibiteur anodique, cathodique ou mixte selon plusieurs chercheurs [5,6] :

- Si le déplacement doit être inférieur à 85 mV, l'inhibiteur considéré comme inhibiteur de type mixte.

Et selon N. Djeddi et all [6].

- Si Les valeurs de β_a et β_c ne change pas de manière régulière, l'inhibiteur considéré comme de type mixte.

D'après ces données on peut confirmer que les molécules de l'extrait de l'extrait brut de jujubier peuvent être classées comme inhibiteur mixte.

Le suivi de l'évolution de la résistance de polarisation de l'acier API X52 et la densité du courant dans le milieu agressif sans et avec addition de l'inhibiteur permet d'avoir des informations importantes sur l'efficacité de film formé lors du phénomène d'inhibition.

La figure IV.7 montre que la résistance de polarisation de l'acier augment tandis que la densité du courant diminue au fur et à mesure de l'augmentation du volume en extrait brut dans la solution jusqu'à un volume de (3ml).

L'élévation de la résistance de polarisation est provoquée par le blocage des sites actifs (anodique ou cathodique) de la surface métallique de l'acier par suite à la formation d'une couche moléculaire de l'inhibiteur de corrosion adsorbé [4].

L'évolution l'efficacité en fonction du volume de l'inhibiteur, représentant le taux d'inhibition de la corrosion de l'acier dans NaCl 3%, est présentée dans la figure IV.8:

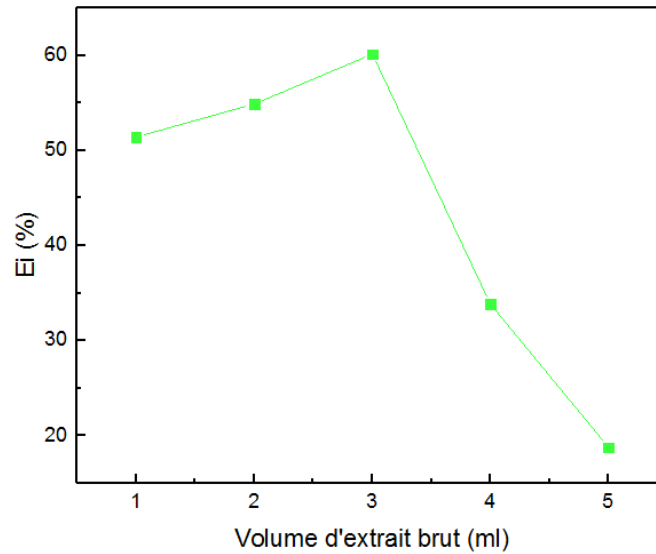


Figure IV.8: *L'évolution de l'efficacité d'inhibition en fonction de volume d'inhibiteur.*

L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation du volume d'inhibiteur pour atteindre une valeur maximale 60.5% pour 3ml d'inhibiteur, puis elle diminue pour la concentration 4 et 5 ml.

- Cette diminution est due à la dégradation de la couche moléculaire de l'inhibiteur, et la concentration relative au volume de 3 ml est la concentration seuil.

IV.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) au potentiel de corrosion :

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été relevés au potentiel de corrosion, pour différents volume d'extrait brut de Jujubier. Les mesures ont été effectuée dans la gamme de fréquence 50KHz-10mHz et une amplitude de 10mV.

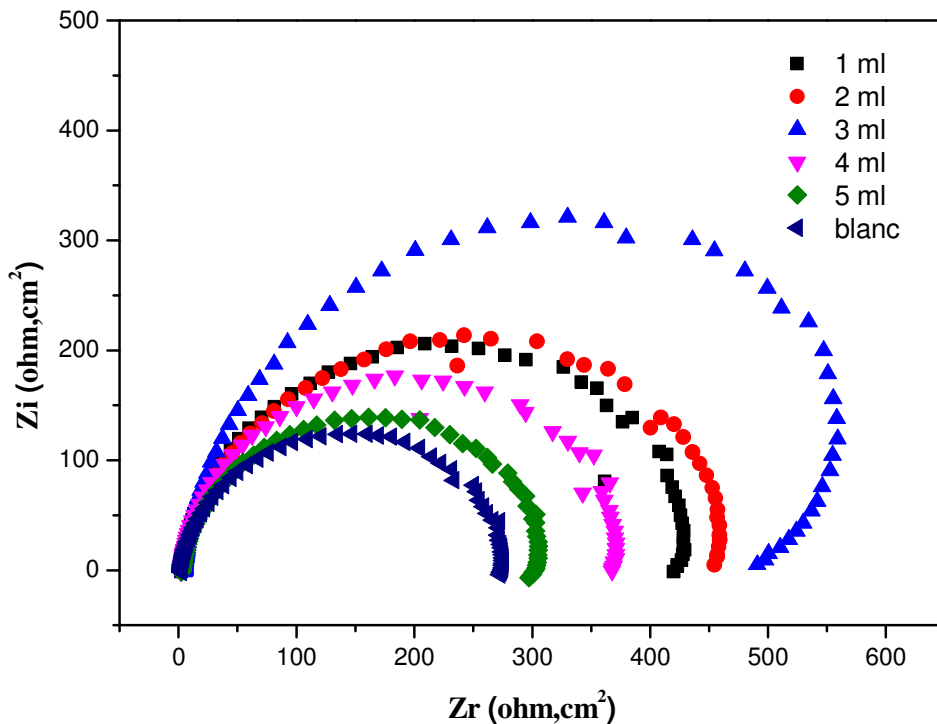


Figure IV.9 : Diagramme de Nyquist obtenus pour l'acier API X52 dans NaCl 3% contenant différent volume de l'inhibiteur.

Nous remarquons pour tous les volumes utilisées, la présence d'une seule boucle capacitive.

Les diamètres des boucles capacitives augmentent avec l'augmentation du volume de l'inhibiteur, représentant les résistances de transfert de charge, ceci indique l'efficacité d'inhibition en fonction du volume en inhibiteur.

Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière [7,8].

L'analyse des diagrammes d'impédance conduit à la recherche des schémas électriques équivalents susceptibles de traduire le comportement de l'interface métal/solution. Ainsi, le circuit équivalent qui permet la bonne description de ces types de spectres d'impédances est donné dans la figure IV.10.

Chapitre IV : Résultats et discussion

Un élément de constant de phase (CPE) en parallèle à une résistante correspondante à une résistance de transfert de charge (R_t), l'ensemble est en série avec une autre résistance de faible valeur correspondante à la résistance d'électrolyte ou solution (R_s) [9].

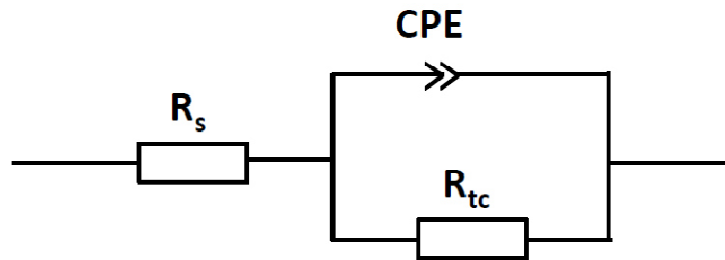


Figure IV.10 : Schéma électrique équivalent.

Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice (E%) pour différents volumes en inhibiteur obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique sont réunies dans le tableau IV.6.

Dans le cas de la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'efficacité d'inhibition est calculée en utilisant la résistance de transfert de charge comme suit [10] :

$$E(\%) = \frac{(R_t^{inh} - R_t)}{R_t^{inh}} \times 100 \quad (IV.3)$$

Tableau IV.6 : Les paramètres électriques dans NaCl 3 % avec et sans inhibiteur à différents volumes à température ambiante.

V (ml)	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	E_{Rct} %
Blanc	5,07	0,074	261,9	/
1ml	5,99	0,04	575	54,45
2ml	5,24	0,035	580	54,84
3ml	6,64	0,03	602,44	56,52
4ml	5,16	0,069	520,2	49,65
5ml	6,5	0,048	332,3	21,18

Chapitre IV : Résultats et discussion

A partir de tableau IV.6, nous pouvons remarquer que :

Avec l'addition de l'inhibiteur, les valeurs de capacité de double couche (CPE) varient avec l'addition de l'inhibiteur, diminuent de $0,074 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, pour le blanc à $0,03 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le même volume de l'inhibiteur (3ml). Cette variation est associée à l'adsorption des molécules organiques sur la surface de substrat [11,12].

Les valeurs de la résistance de transfert (R_t) deviennent plus importantes avec l'augmentation du volume de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale de $602,44 \Omega\cdot\text{cm}^2$ pour le même volume, ces valeurs sont indiquées dans le tableau VI.6.

L'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur, calculée à partir de ces paramètres, évolue de la même façon que la résistance de transfert de charge (R_t) et atteint une valeur maximale de 56.52% à 3ml de l'inhibiteur.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par les mesures de la courbe polarisation (par extrapolation des droites de Tafel)

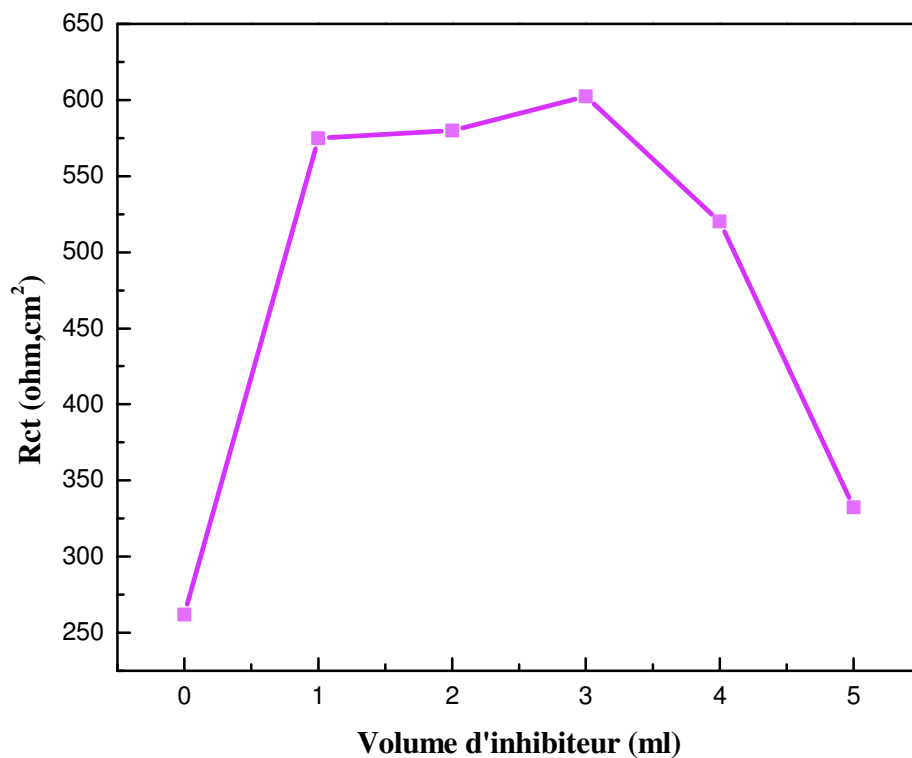


Figure IV.11 : L'évolution de la résistance en fonction du volume de l'inhibiteur

Chapitre IV : Résultats et discussion

L'augmentation du volume de l'inhibiteur entraîne une augmentation de R_t et une diminution de capacité de la double couche. Ces résultats sont liés au mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. En effet, les molécules de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface du métal, le film ainsi formé sert de barrière bloquante qui empêcherait les ions corrodants de l'électrolyte d'atteindre la surface de l'électrode, ce qui protège efficacement contre la corrosion. D'une manière générale, plus le volume de l'inhibiteur augmente plus le recouvrement de la surface et donc l'épaisseur du film croît. Par conséquent, plus la surface est bloquée, plus la résistance de transfert de charge est élevée et la capacité de double couche est faible [13].

Références bibliographiques

- [1] **G.Debuigne et F.Couplan**, Petit Larousse des Plantes médicinales .Edition France Loisirs,Paris, (2011) .
- [2] **Mieczyslaw Scendo, Joanna Trela**, Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Acid Chloride Solution by Schiff Base of N-(2-chlorobenzylidene)-4-acetylaniline, Int. J. Electrochem. Sci., Vol 8, (2013).
- [3] **S.D.Toliwal, J.Kalpesh, T.Pavagadhi**, Inhibition of Corrosion of Mild Steel 1N HCl Solutions by Schiff Base Derived From Non Traditional Oils, Journal of Applied Chemical Research, 12, P 43- 47, (2010).
- [4] **A.Cojocar et all**, Ethanol extract of fagus sylvatica leaves as an eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in acidic solution, Journal of sustainable energy.Vol11, (2010).
- [5] **A.Cojocar**, Estimation of Inhibition Efficiency for Carbon Steel Corrosion in Acid Media by Using Natural Plant Extracts, REV. CHIM. 60, 11, (2009).
- [6] **M.G.Hosseini**, M. Ehteshamzadeh, T. Shahrabi, Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0.5M H₂SO₄ solution, Electrochimica Acta 52, P3680-3685, (2007).
- [7] **S.Rekkab et all**, Green Corrosion Inhibitor from Essential Oil of Eucalyptus globulus (Myrtaceae) for C38 Steel in Sulfuric Acid Solution, J. Mater. Environ. Sci. 3 (4), (2012).
- [8] **D.Benmessaoud Left et all**, Revue: Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique. (Review: oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium), J. Mater. Environ. Sci. 4 (6), (2013).
- [9] **M.A. Quraishi et all**, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves. Materials Chemistry and Physics 122, (2010).
- [10] **R.Solmaza et all**, Adsorption and corrosion inhibition effect of 2-((5-mercapto-1, 3,4-thiadiazol-2-ylimino)methyl)phenol Schiff base on mild steel, Materials Chemistry and Physics ,Vol 125, (2011).
- [11] **M. Belkhaouda** , Avogadro Nuts Extract (ANE) : An efficient Inhibitor of C38 Steel Corrosion in Hydrochloric Acid , J. Mater. Environ. Sci. 4 (6), (2013).
- [12] **D.Yadav et all**, Electrochemical and quantum chemical studies of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. Corrosion Science 52, (2010).
- [13] **Wei-hua Li**, Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium. J Appl Electrochem, (2008).

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'acier de type API X52 dans NaCl 3% par l'extrait de la plante de Jujubier biodégradable et respectueuse de l'environnement.

En premier lieu, nous nous sommes d'abord intéressés à l'extraction des composés de Jujubier par plusieurs méthodes d'extraction, mais nous nous sommes basé sur la méthode à reflux dans l'eau et par macération dans l'éthanol pur. Ensuite, une étude de propriétés organoleptiques et physico-chimique de ces extraits a été réalisée, suivie d'une caractérisation par spectroscopie infrarouge.

Afin d'étudier cette nouvelle voie d'inhibition, l'extrait obtenu par macération a été utilisés en tant qu'inhibiteur de corrosion dans le milieu agressif, et la démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'extrait de la plante de Jujubier est basée sur l'utilisation de plusieurs méthodes telles que : l'étude gravimétrique, les techniques électrochimiques stationnaires (chronopotentiométrie, voltampérométrie) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

En effet, le suivi du potentiel d'abandon de l'acier en fonction du temps d'immersion a révélé que l'ajout de l'extrait de la plante de Jujubier, dans la solution de NaCl 3% fait varier le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives, ce qui indique le ralentissement de la réaction anodique d'oxydation de l'acier.

L'étude voltampérométrique a montré que l'addition de l'inhibiteur provoque un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques. Ce déplacement s'accompagne d'une nette diminution des densités de courant anodiques et cathodiques, due à l'effet de blocage des sites actifs sur la surface d'acier par les molécules de l'extrait adsorbées sur la surface du métal.

Les mesures par impédance électrochimique ont révélé que la capacité de double couche décroît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur vert jusqu'à une concentration seuil de 3 ml, avec un taux d'inhibition de 56,52 %. Ce phénomène peut être interprété par l'augmentation de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de la plante de jujubier due à l'adsorption de celui-ci sur la surface de l'acier.

Conclusion générale

L'étude gravimétrique a révélée aussi une certaine efficacité pour la protection de l'acier par notre inhibiteur avec un taux d'inhibition qui avoisine les 30% et confirme les résultats électrochimiques obtenus.

En termes de perspectives, la poursuite de ce travail peut être envisagée, il serait donc intéressant d'approfondir cette étude en jouant sur d'autres paramètres (milieu agressif, le type de matériaux, la température...) et en associant, à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface, telles la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX et la diffraction des rayons X (DRX). Afin de vérifier l'efficacité de cet extrait vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion de l'acier.

Résumé :

La possibilité d'utiliser des inhibiteurs de corrosion verts est devenue actuellement une alternative intéressante comparée à d'autres méthodes de protection. Plusieurs chercheurs se sont intéressés à la recherche de nouvelles voies d'inhibition de la corrosion basées sur les extraits de plantes plus respectueuses de l'environnement pour la protection des métaux.

Dans ce travail, nous avons utilisé l'extrait de jujubier (*Zizyphus Lotus.L*) comme inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu NaCl 3%. Il traite de la mise au point de différentes méthodes d'extraction des composés de la plante. Le pouvoir inhibiteur de notre extrait a été évalué par différentes méthodes (Caractérisations, gravimétrique et électrochimiques).

Mots clés : *acier, corrosion, inhibiteur de corrosion, extrait de plante, jujubier (Zizyphus Lotus.L), molécules actifs.*

Abstract

The possibility of using green corrosion inhibitors has now become an attractive alternative compared to other protection methods. Several researchers have been interested in finding new corrosion inhibition pathways based on more environmentally friendly plant extracts for the protection of metals.

In this work, we used the jujube extract (*Zizyphus Lotus.L*) as an inhibitor of corrosion of steel in NaCl 3% medium. It deals with the development of different methods of extracting compounds from the plant. The inhibitory power of our extract was evaluated by different methods (Characterizations, gravimetric and electrochemical).

Key words : *steel, corrosion, corrosion inhibitors, plants extracts, jujube (Zizyphus Lotus.L).*

الملخص

أصبحت إمكانية استخدام مثبطات التآكل الأخضر البديل الأمثل مقارنة بطرق الحماية الأخرى. يهتم العديد من الباحثين بإيجاد مسارات جديدة لمنع التآكل تعتمد على مستخلصات نباتية صديقة للبيئة لحماية المعادن.

في هذا العمل، استخدمنا مستخلص العناب (*Zizyphus Lotus.L*) كمثبط لتآكل الصلب في وسط كلورور الصوديوم (3%) يتناول تطوير طرق مختلفة لاستخلاص المركبات من النبات، وقد تم تقييم القوة المثبطة لمستخلصنا بطرق مختلفة (الخصائص، الجاذبية والكهروكيميائية).

الكلمات المفتاحية : *الفولاذ، التآكل، مثبط التآكل، مستخلص النباتات، العناب (Zizyphus Lotus.L).*