

Université Mohamed Chérif
Messadia Souk Ahras



جامعة محمد الشريف مساعديّة
سوق أهراس

Mohamed Chérif Messadia
University Souk-Ahras

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Génie des Procédés

Année 2024

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

**Huiles et extraits de plantes comme inhibiteur
de corrosion des aciers en milieu
acide: Revue et étude comparative**

Filière

Génie des procédés

Spécialité

Génie chimique

Par

Zemzoum Soulef

DIRECTEUR DE MEMOIRE :

Y. Hamlaoui

Professeur

U.SOUK-AHRAS

Devant le jury

PRESIDENT :

H. Bendjama

MC classe B

U.SOUK-AHRAS

EXAMINATEUR :

M. Djermane

MA classe B

U.SOUK-AHRAS

ملخص

المثبطات هي واحدة من أكثر الطرق استخدامًا لمنع تآكل المعادن، خاصةً في البيئات الحمضية. يركز هذا العمل على تثبيط تآكل الفولاذ الطري في بيئة حمض الهيدروكلوريك (HCl) بواسطة ثلاثة أنواع من المستخلصات، وهي مستخلص أوراق نبات اللبخ (*Elastica Amorcea*) ومستخلص أوراق الزيتون ومستخلص قشر البرتقال. وتناقش الدراسة تطبيق تقنية استخلاص المركبات النباتية وتطبيقها كمثبطات للتآكل الفولاذ في الوسط الحمضي وكذا طريقة عملها. يعتمد نهج هذه الدراسة لفحص الخصائص المثبطة للمستخلصات المعنية على استخدام تقنيات كهروكيميائية مختلفة مثل: الاستقطاب في الوضع الثابت، وإمكانات الدائرة المفتوحة، والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS). تم توصيف المركبات المثبطة التي تم الحصول عليها باستخدام التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR). من خلال النتائج المتحصل عليها تبيّن أولاً أن غمر العينة في الوسط الحمضي دون إضافة مثبط أدى إلى ظهور تيار تآكل عالية جدًا يبلغ حوالي 352 ميكرو أمبير/سم²، وبالتالي تدهور كامل للمعدن في حمض الهيدروكلوريك (HCl). ومع ذلك، يبدو أن إضافة 300 ppm "الحد الأدنى للتركيز الفعال" من مستخلصات اللبخ والزيتون وقشر البرتقال قد منعت التآكل بكفاءة تقترب من 80% و 82% و 77% على التوالي. وقد تم التحقق من صحة هذه النتيجة من خلال تحليل EIS وتحليل شكل الأسطح بعد غمرها في المحلول الحمضي، حيث تبين أن المستخلصات الثلاثة أدت إلى انخفاض التآكل مقارنةً بالعينات غير المعالجة. توضح هذه الدراسة أن المستخلصات الثلاثة يمكن اعتبارها مثبطات تآكل بيئية فعالة للصلب الطري في البيئات الحمضية، مع أداء مثالي بتركيز 300 ppm

كلمات مفتاحية: التآكل؛ مثبط أخضر؛ اللبخ؛ أوراق الزيتون، قشر البرتقال، طرق الاستخلاص، الفولاذ الطري؛ حمض الهيدروكلوريك (HCl)، الاستقطاب بالتقطير المتناوب (d.c.)، EIS والفحص المجهر البصري

RESUME

Les inhibiteurs sont l'une des méthodes les plus fréquemment utilisées pour prévenir la corrosion des métaux, en particulier dans les milieux acides. Ce travail porte sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique 1N par trois types d'extraits à savoir l'extrait des feuilles de Ficus Elastica Amorcea, extrait des feuilles d'olivier et extrait d'écorce d'orange. Il aborde la mise en œuvre d'une technique d'extraction des composés végétaux, leur application en tant qu'inhibiteur de la corrosion acide et leur mode de fonctionnement. L'approche de cette étude pour examiner les propriétés inhibitrices des extraite en question est basées sur l'utilisation des différents techniques électrochimiques tel que : la polarisation en mode stationnaire, le potentiel à circuit ouvert et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La caractérisation des films inhibiteurs obtenus a été réalisée par la spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (FTIR). L'optimisation de la concentration a été étudiée. En premier lieu il été mis en évidence que l'immersion du substrat dans le milieu agressif sans ajout d'inhibiteur induit l'apparition de très fortes densités de courant de corrosion de l'ordre de $352 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et par conséquent une dégradation complète du substrat immergé dans HCl 1N. Cependant, l'ajout de 300 ppm « concentration efficace minimale » d'extrait de ficus, olivier et écorce d'orange semble inhiber la corrosion avec une efficacité proche de 80%, 82 et 77% respectivement. Cet résultat a été validé par la SIE et l'analyse de la morphologie des surfaces après immersion dans la solution agressive où il a été montré que les trois extraits induisent une réduction de la corrosion par rapport aux échantillons non traités. Cette étude démontre que les trois extraits peuvent considérer comme étant des inhibiteurs de corrosion écologique efficace pour l'acier doux dans les environnements acides, avec une performance optimale à une concentration de 300 ppm.

Mots-clés : Corrosion; inhibiteur vert ; Ficus Elastica ; feuilles d'olivier, écorce d'orange, méthodes d'extraction, acier doux ; HCl, polarisation d.c., EIS et microscopie optique

Abstract

Inhibitors are one of the most frequently used methods to prevent metal corrosion, especially in acidic environments. This work focuses on the corrosion inhibiting of mild steel in 1N hydrochloric acid using three types of extracts: Ficus Elastica Amorcea leaf extract, olive leaf extract, and orange peel extract. It discusses the extraction technique of plant compounds, their application as acid corrosion inhibitors, and their mechanisms of action. The approach to this study involves examining the inhibitory properties of the extracts using various electrochemical techniques such as steady-state polarization, open circuit potential, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The characterization of the obtained inhibitor films was performed using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Optimization of the concentration was also studied. Initially, it was found that immersing the substrate in the aggressive medium without adding an inhibitor resulted in very high corrosion current densities of about $352 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, leading to complete degradation of the substrate in 1N HCl. However, the addition of 300 ppm, the "minimal effective concentration," of Ficus, olive, and orange peel extracts appeared to inhibit corrosion with efficiencies of approximately 80%, 82%, and 77%, respectively. These results were validated by EIS and surface morphology analysis after immersion in the aggressive solution, showing that all three extracts reduce corrosion compared to untreated samples. This study demonstrates that the three extracts can be considered as effective eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in acidic environments, with optimal performance at a concentration of 300 ppm.

Keywords: Corrosion; green inhibitor; Ficus Elastica; olive leaves, orange peel, extraction methods, mild steel; HCl, d.c. polarisation, EIS and optical microscopy

Remerciements

Il nous serait impossible de pouvoir citer ici l'ensemble des personnes qui m'ont apporté leur aide et leur conseil pour réaliser notre mémoire.

Tout d'abord, nous remercions dieu tout puissant pour toute la force et la volonté qui nous a accordé pendant notre parcours.

*Cependant, je suis honorée de remercier cordialement mon encadreur monsieur **Pr. Y. HAMLAOUI**, ça fait un plaisir de travailler à ses côtés, il m'a toujours fait preuve de grande disponibilité lui qui est souvent débordé de responsabilités envers l'université, son soutien ses conseils nous a encourager à avancer et à donner le meilleur de moi même.*

*Je tiens aussi à remercier **Dr H. Bendjama** pour avoir accepté de présider le jury notre mémoire*

*Je dois aussi exprimer toute ma gratitude pour **Dr M. Djermane** qui a accepté d'examiner notre travail et faire partie du membre du jury*

*Pour finir je remercier chaleureusement en particulier **Mr Messabhia Abdeselem et Mme F. Goubi** Ingénieur de laboratoire de Génie des Procédés et Biologie respectivement, et toutes personnes qui nous ont aidés de près ou de loin.*

Dédicace

*A mon cher père, **zemzoum Youcef***

*A ma chère mère, **mziani wennassa***

Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir

et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs ;

*Mes chers, **Yamina, Houari, Amel, et Khaled**, pour leurs soutiens et leurs*

conseils précieux tout au long de mes études et bien sûr à ma petite princesse

***sadja** et mon prince **Ahmed Khalil** ;*

*A mes ami(e)s : **Ines, Hanen, nessrin, donia, rahma, lilial ,hadil,***

***chaima** et **AMIRA ,FADIA ,MANEL** ,pour leurs soutiens dans les*

moments difficiles ainsi que tous les étudiants avec qui on a partagé des

bons souvenirs;

Soulef

Liste des abréviations

Ba, β_c : Pentas de Tafel anodique et cathodique respectivement

CE : Contre electrode

CPE Elément à phase Constante

Cme : Concentration minimale efficace

dc : double couche électrique

ECS : Electrode au calomel saturé

Ecorr : Potentiel de corrosion

E(%) : efficacité inhibitrice

Icorr : Densité de courant de corrosion

MO : Microscope optique

NACE : National Association of Corrosion Engineers

n : Coefficient d'applatissement

OCP : Open Circuit Potentiel

Rs, Rtc, Rp: Résistances de la solution, Transfert de charge et de polarisation respectivement

R² : Coefficient de régression

WE : Work electrode

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1. La corrosion se fait à l'interface entre l'environnement et le matériau	2
Figure I. 2. Corrosion généralisée et mécanisme d'attaque	4
Figure I. 3. Mécanisme de corrosion Corrosion piqûres	5
Figure I. 4. (a) Mécanisme de corrosion Corrosion sélective (b) Corrosion sélective	5
Figure I. 5. (a) Corrosion galvanique (b) Mécanisme de corrosion galvanique (cas du couple acier-cuivre)	6
Figure I. 6. Corrosion inter granulaire.	6
Figure I.7: Représentation schématique de fissures de CSC observées au microscope.	7
Figure I.8: Fissures de corrosion sous contrainte	7
Figure I. 9: (a) Aspect de la corrosion par érosion (b) Mécanisme de corrosion Corrosion-Erosion	7
Figure I. 10 : (a), (b) Fragilisation par l'hydrogène des matériaux métalliques	8
Figure. I. 11. Illustration de différentes mesures de protection contre la corrosion	10
Figure I.12: Vidange incomplète (a), et incomplète (b) du récipient	11
Figure I. 13. Diminution du risque de corrosion sous contrainte d'un boulon, contrainte Locale élevée (a) et contrainte locale peu élevée (b)	11
Figure. I.14. Prévention par la forme du récipient, a) mauvaise, b) correcte.	12
Figure I.15 : Protection contre la corrosion galvanique: isolation électrique d'un boulon vissé (a), utilisation d'une pièce sacrificielle (b) représente une pièce sacrificielle en acier, placée entre une conduite en laiton et un Echangeur de chaleur en acier	12
Figure I. 16. Protection par revêtement	14
Chapitre II	
Figure .II.1 : Classement des inhibiteurs de corrosion	21
Figure .II.2. Différentes classes des inhibiteurs verts de corrosion	26
Figure II.3. L'arbre de caoutchouc	34
Figure II.4. Feuille de ficus elastica	36
Figure II.5. Répartition géographique de Ficus Elastica dans le monde	37
Figure II .6. Structures des composés isolés à partir des feuilles de F. Elastica	38
Figure .II.7. Feuilles, fleurs et fruits d'oranger	39
Figure.II.8. Part des différents pays producteurs d'orange dans la production mondiale en 2000	40

Figure .II.9. Coupe équatoriale d'une orange	41
Figure .II.10. Ecorce d'orange	42
Figure .II.11. Arbre d'Olivier	43
Figure .II.12. Zone de répartition géographique de la culture de l'olivier dans le monde	43
Figure .II.13. Zones de répartition géographique de la culture de l'olivier dans le bassin Méditerranéen	44
Figure .II.14. Structure chimique de quelques composés phénoliques identifiés dans les feuilles d'olivier	45
Chapitre III	
Figure III.1 : Dispositif utilisé pour les mesures électrochimiques	50
Figure III.2 : Electrode de travail avant et après le polissage	50
Figure III.3 : Electrode de référence au calomel saturée (ECS)	51
Figure III.4 : Contre électrode (CE) en platine	51
Figure III.5 : (a) Ficus Elastica (b) feuille d'olivier (c) Ecorce d'orange	52
Figure III.6 : Nettoyage, séchage, broyage et extraction de l'extrait de la plante Ficus	53
Figure III.7 : Suivi du potentiel-schéma	55
Figure. III. 8. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	57
Figure III. 9. Détermination de la résistance de transfert par spectroscopie d'impédance Electrochimique :(a) diagramme classique (coordonnées de Nyquist) (b) circuit électrique équivalent	
Figure III. 10: Schéma de l'excitation sinusoïdale du potentiel	58
Figure III. 11: Schéma d'une fonction de transfert	59
Figure III. 12. Spectromètre à transformée de Fourier	59
Figure III. 13. microscopie optique	61
Chapitre IV	
Figure IV. 1. Spectre IR de l'extrait de feuilles d'olivier	66
Figure IV. 2. Variation du potentiel à circuit ouvert de l'acier dans HCl 1 N en présence de différentes concentrations d'extrait de feuille d'olivier	69
Figure IV. 3. Courbes de polarisation obtenues sur acier dans HCl 1 N sans et en présence de différentes concentrations en extrait de feuilles d'olivier	70
Figure IV. 4. Diagrammes SIE obtenus sur acier dans HCl 1 N en présence de différentes concentrations en extrait de feuilles d'olivier	73
Figure IV. 5. Efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier en fonction de la concentration en extrait des feuilles d'olivier calculée à partir des densités de courant de corrosion et à partir des résistances de transfert de charge	74

Figure IV. 6. Images microscope optique de la surface d'acier au carbone : a) après immersion dans HCl 1 M, b) en présence d'extrait de feuille d'olive à 300 ppm c) 400 ppm pendant 12 h à 25°C	75
Figure IV. 7. Spectre IR de l'extrait des feuilles Ficus elastica	76
Figure IV.8. Courbes de polarisation obtenues sur acier dans HCl 1 N en présence de différentes concentrations en extrait de feuilles de Ficus Elastica	79
Figure IV. 9. Variation du potentiel à circuit ouvert de l'acier dans HCl 1 N en présence de différentes concentrations en extrait des feuilles d'Elastica	79
Figure IV. 10. Diagrammes SIE obtenus sur acier dans HCl 1 N en présence de différentes concentrations en extrait de feuilles de Ficus Elastica	81
Figure IV. 11. Images microscope optique de la surface d'acier au carbone : a) après immersion dans HCl 1 M, b) en présence d'extrait de feuille de Ficus d'Elastica à 300 ppm c) 400 ppm pendant 12 h à 25°C	82
Figure IV. 12. Structure des citroflavonoides	83
Figure IV .13. Principales anthocyanes présentes dans l'écorce d'orange	83
Figure IV. 14. Structure de caroténoïde	84
Figure IV. 15. Spectre IR de l'extrait de Feuille d'élastica	85
Figure IV. 16. Variation du potentiel à circuit ouvert de l'acier dans HCl 1 N en présence de différentes concentrations d'extrait d'écorce d'orange	86
Figure IV .17. Courbes de polarisation obtenues sur acier dans HCl 1 N sans et en présence de différentes concentrations en extrait d'écorce d'orange	88
Figure IV. 18. Diagramme SIE en mode Nyquist obtenus sur acier dans HCl 1 N sans et en présence de différentes concentrations en extrait d'écorce d'orange	89
Figure IV.19. Images microscope optique de la surface d'acier au carbone : a) après immersion dans HCl 1 M, b) en présence d'EOO à 300 ppm c) 400 ppm pendant 12 h à 25°C	91

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I .1 : Les principaux facteurs de corrosion.	8
---	---

Chapitre II

Tableau II.1. Revue bibliographique sur les inhibiteurs verts dans différents milieux	27
--	----

Chapitre IV

Tableau IV.1. Concentration des principaux composants des extraits de feuilles d'olivier	
Tableau IV. 2. Attribution des bandes d'absorption par FTIR	65
Tableau IV. 3. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation obtenues dans 1N HCl en présence de différentes concentrations en inhibiteur.	67
Tableau IV. 4. Paramètres électrochimiques des diagrammes SIE obtenus dans 1N HCl en présence de différentes concentrations en inhibiteur.	71
Tableau IV. 5. Principaux constituants de l'extrait Ficus Elastica	73
Tableau IV. 6. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation obtenues dans 1N HCl en présence de différentes concentrations en inhibiteur.	77
Tableau IV. 7. Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes SIE obtenus dans 1N HCl en présence de différentes concentrations en extrait de feuille d'Elastica.	78
Tableau IV. 8. Composition chimique moyenne de l'extrait des d'écorce d'orange.	84
Tableau III. 9. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation obtenues dans 1N HCl en présence de différentes concentrations d'extrait d'écorce d'orange.	88
Tableau IV.10. Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes SIE obtenus dans 1N HCl en présence de différentes concentrations en inhibiteur.	90

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralité sur le phénomène de corrosion	
I.1. Introduction	2
I.2 .Définition de la corrosion	2
I. 3 Les types de corrosion	3
I.3.1 Corrosion chimique (sèche)	3
I.3.2. La corrosion électrochimique (humide)	3
I.3.3. Corrosion bactérienne	3
I. 4. Aspect morphologique de la corrosion	4
I.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)	4
I.4.2. Corrosion localisée	4
I.5. Facteurs influençant la corrosion	8
I.6. Paramètres influençant la vitesse de corrosion	9
I.7. Protection contre la corrosion	9
I.7.1. Mesures préventives	9
I.7.2. Moyens de protection contre la corrosion	13
Références Bibliographiques	18
Chapitre II : Généralité sur les inhibiteurs et les inhibiteurs verts	
Partie A : Les inhibiteurs de corrosion	
II. A. Les inhibiteurs de corrosion	19
II.A. 1. Introduction	19
II.A. 2. Définition et propriétés	19
II.A. 3. Classement des inhibiteurs de corrosion	20
II.A. 4. Mécanismes d'interface et principes d'action	23
II. A. 5. Domaines d'emploi des inhibiteurs	23
Partie B : les inhibiteurs verts	
II.B.1. Introduction	25

II B.2. Inhibition de la corrosion par les substances naturelles	26
II. B. 3. Mécanismes d'inhibition des inhibiteurs verts de corrosion	32
II. B. 4. Les inhibiteurs étudiés.	33
II. B. 4. 1. Ficus elastica	33
II. B. 4. 2. Ecorces d'orange	38
II. B. 4. 3. Feuille d'Oliver	42
Références bibliographiques	47

Chapitre III : Méthodes expérimentales

III.1. Préparation des électrodes de travail	49
III.2. Cellule électrochimique	49
III.3. Electrodes et milieu d'étude	50
III.4. Inhibiteur d'étude	52
III.5. Caractérisation des inhibiteurs	54
III.5.1. Méthodes électrochimiques	54
III.5.2. Spectroscopie FTIR	60
III.5.3. Spectroscopie d'absorption ultraviolette –visible (UV-vis)	61
III.5.4. La microscopie optique	62
Références Bibliographiques	63

Chapitre IV : résultat et discision

IV.1. Feuilles d'olivier	64
IV.1.1. Composition chimique de l'extrait des feuilles d'olivier et Analyse IR	64
IV.1.2. Optimisation de la concentration d'extrait des feuilles d'olive dans 1N HCl.	67
IV.1.2.1. Variation du potentiel à circuit ouvert « PCO ».	67
IV.1.2.2. Courbes de polarisations	69
IV.1.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE	71
IV.1.3. Morphologie de surface	74
IV.2. Feuilles Ficus Elastica	75
IV.2.1. Composition chimique et Analyse IR de l'extrait des feuilles Ficus Elastica	75
IV.2.2. Optimisation de la concentration d'extrait des feuilles Elastica dans 1N HCl	77

IV.2.2.2. Courbes de polarisations	77
IV.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE	79
IV.2.3. Morphologie de surface	81
IV.3. Ecorce d'orange	82
IV.3. 1. Composition chimique de l'extrait d'écorce d'orange et analyse IR	82
IV.3. 2. Optimisation de la concentration d'extrait d'écorce d'orange dans 1N HCl	86
IV.3. 2.1. Potentiel en circuit ouvert (PCO)	86
IV.3. 2.2. Courbes de polarisation	87
IV.3. 2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE	79
IV.3. 3. Morphologie de Surface	90
Références Bibliographiques	92
Conclusion générale	94

La corrosion des métaux, et plus particulièrement des aciers, est un phénomène complexe et coûteux qui affecte de nombreux secteurs industriels. Elle se produit lorsque le métal réagit avec son environnement, entraînant une dégradation progressive de ses propriétés physiques et mécaniques. En milieu acide, la corrosion des aciers est accélérée, ce qui nécessite la mise en place de moyens de protection efficaces.

Parmi les solutions existantes, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion s'avère être une méthode intéressante. Ces composés, ajoutés en faible concentration dans le milieu corrosif, forment une barrière protectrice à la surface du métal, limitant ainsi les réactions d'oxydation. Cependant, de nombreux inhibiteurs conventionnels sont toxiques et nocifs pour l'environnement. Il est donc nécessaire de développer de nouvelles alternatives plus écologiques et durables.

Dans ce contexte, les extraits végétaux représentent une piste prometteuse. En effet, de nombreuses plantes contiennent des composés naturels, tels que des polyphénols, des alcaloïdes ou des terpènes, qui possèdent des propriétés inhibitrices de la corrosion. L'utilisation de ces extraits végétaux comme inhibiteurs de corrosion verts est un sujet de recherche en pleine expansion, offrant de nombreuses perspectives d'applications industrielles.

Ce mémoire se propose d'étudier l'efficacité de trois extraits végétaux en tant qu'inhibiteurs de corrosion des aciers en milieu acide : l'extrait de feuilles de ficus elastica, l'extrait de feuilles d'olivier et l'extrait d'écorce d'orange. L'objectif est de caractériser leurs performances en termes de protection contre la corrosion, de déterminer les mécanismes d'action mis en jeu et d'évaluer leur potentiel d'application industrielle.

Ce mémoire s'articule autour de quatre parties principales :

Étude bibliographique sur la corrosion et ses éléments théoriques

Le deuxième chapitre est dédié aux inhibiteurs de corrosion verts à base d'extraits végétaux.

Présentation des matériaux et méthodes utilisés pour l'extraction des composés actifs et l'évaluation de leur efficacité inhibitrice sont données dans le chapitre III.

Le chapitre IV regroupe les résultats expérimentaux et discussion sur les performances des trois extraits végétaux en tant qu'inhibiteurs de corrosion.

En fin le mémoire se termine par une conclusion générale.

1.1 Introduction

Il est indéniable que la corrosion joue un rôle crucial dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle). Effectivement, ce phénomène affecte presque toutes les œuvres de l'ingénieur, des plus importantes aux plus petites : production d'énergie, construction, transport, secteur médical, électronique, etc. Dans les pays développés, la corrosion a des répercussions non seulement sur le plan économique (gaspillage de matières premières, d'énergie et de temps), mais aussi sur les accidents qu'elle peut engendrer (sécurité publique en jeu) et sur l'environnement [1].

1.2. Définition de la corrosion

Le terme corrosion provient du latin *corrodere*, qui signifie attaquer, ronger. La corrosion affecte tous les métaux. Comme le montre la (Figure 1.1) [2].

La corrosion est définie comme la dégradation d'un matériau due à l'interaction avec son environnement, ce qui dans le cas d'un métal met en jeu l'oxydation anodique du métal lui-même et la réduction cathodique des espèces oxydantes, la plupart du temps l'eau ou l'oxygène. C'est un processus spontané qui se produit avec une libération d'énergie libre.

Le plus souvent, la première manifestation de la corrosion est d'ordre visuel : nous constatons ce phénomène par la modification de l'aspect extérieur de l'objet. La corrosion est dite sèche lorsque les agents oxydants ne sont pas en solution et elle est dite humide dans le cas contraire. Il s'agit d'un processus complexe qui dépend de nombreux facteurs [2].

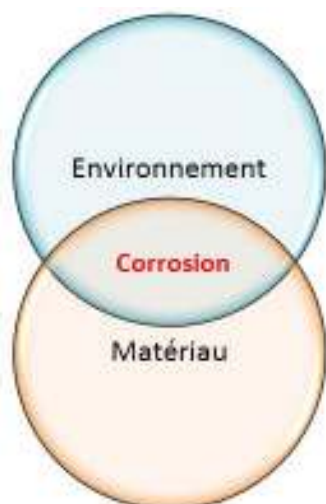


Figure I. 1. La corrosion se fait à l'interface entre l'environnement et le matériau.

1.3. Les types de corrosion

La corrosion peut se développer de différentes manières, chacune définissant un type de corrosion :

- Corrosion chimique (sèche) ;
- Corrosion électrochimique (humide) ;
- Corrosion biochimique.

1.3.1 Corrosion chimique (sèche)

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase liquide ou gazeuse. Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général accompagné d'une corrosion électrochimique.

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide, par un sel fondu ou par une solution non aqueuse peut être considérée comme une corrosion chimique. Donc on peut dire que la corrosion chimique est l'attaque du métal par son environnement. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides [3].

1.3.2. La corrosion électrochimique (humide)

La corrosion électrochimique est essentiellement l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). Elle nécessite la présence d'un réducteur H_2O , H_2 ... Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire [4].

La corrosion humide est de nature électrochimique, elle est caractérisée par l'apparition de courant électrique, en dehors de toute source extérieure, c'est-à-dire par déplacement d'électrons au sein de la masse métallique, entre des régions qui, au contact du milieu d'attaque (électrolyte) se trouvent portées à des potentiels différents[4].

1.3.3. Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne est due au développement des organismes vivants sur des surfaces métalliques modifiant ainsi localement les milieux et les rend très agressifs. La corrosion sous l'action de bactéries sulfatoréductrices qui transforme des sulfates généralement inoffensifs en sulfures agressifs est sans doute la plus connue de ces formes de corrosion. Elle est par exemple à l'origine de nombreux dégâts observés sur les palplanches des quais de plusieurs ports en mer du Nord. La corrosion bactérienne est également un problème très récurrent dans l'industrie

du pétrole car les hydrocarbures sont des milieux très favorables aux développements bactériens [5].

1.4. Aspect morphologique de la corrosion

La corrosion étant fréquemment visuelle, Elle peut être divisée en deux grandes classes :

- ❖ Corrosion généralisée
- ❖ Corrosion localisée

1.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)

La forme la plus traditionnelle est celle où plusieurs processus électrochimiques individuels se produisent de manière homogène sur toute la surface[6].

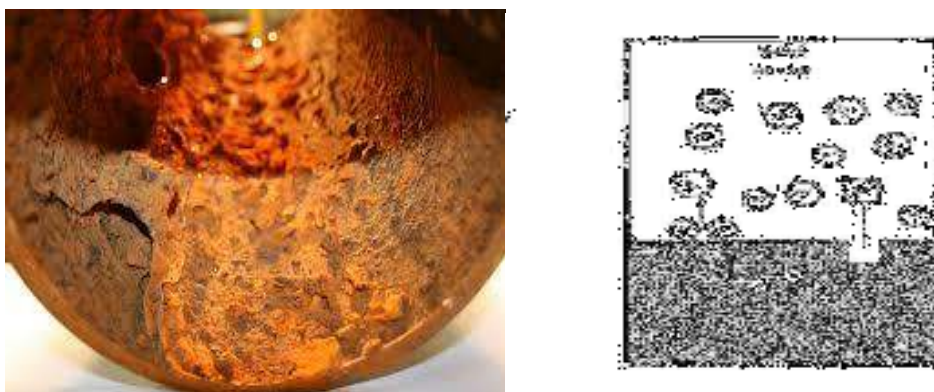


Figure I. 2. Corrosion généralisée et mécanisme d'attaque [6].

1.4.2. Corrosion localisée

Comme nous l'avons vu plus haut, la corrosion se produit localement lorsqu'il y a une différence dans le système en question. Certains classements mentionnent la taille de ces différences. Il semble plus facile de prendre en compte les trois causes potentielles d'hétérogénéité de manière successive :

- ❖ le matériau
- ❖ le milieu
- ❖ les conditions physico-chimiques à l'interface

En passant en revue ces formes de corrosion, nous prévoyons d'examiner plus en détail chacune d'entre elles ultérieurement. Il est important de noter qu'en pratique, il est fréquent de rencontrer une combinaison de ces formes de corrosion, qu'elles se produisent simultanément ou successivement [7].

1.4.2. 1. Corrosion par piqûre

Certains anions, tels que l'action des chlorures sur les métaux, sont responsables de sa production, comme l'aluminium, le chrome, le cobalt, le cuivre, l'acier inoxydable, l'acier dans le béton, etc. Les piqûres de ce genre de corrosion sont très localisées et peuvent s'étendre rapidement en profondeur [6].

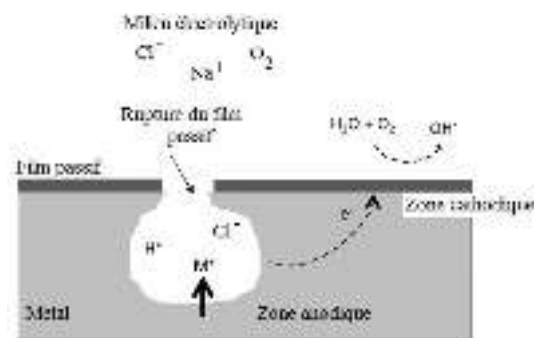
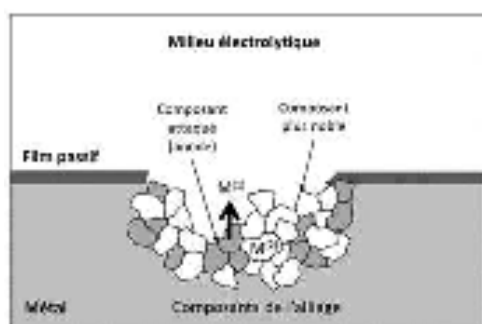


Figure I. 3. Mécanisme de corrosion par piqûres [1].

1.4.2. 2. Corrosion sélective

Elle présente un grand risque car elle est invisible. Son principe est de dissoudre sélectivement un élément d'alliage, tandis que les autres éléments restent intacts. Le métal se détériore et perd sa solidité [7].



(a)



(b)

Figure I. 4. (a) Mécanisme de corrosion Corrosion sélective (b) Corrosion sélective[1].

1.4.2. 3. Corrosion galvanique

Il s'agit de l'interaction entre deux métaux ou alliages différents dans un milieu corrosif conducteur, ce qui entraîne la création d'une pile électrochimique. Le métal le moins précieux, s'altère au fil du temps [6].

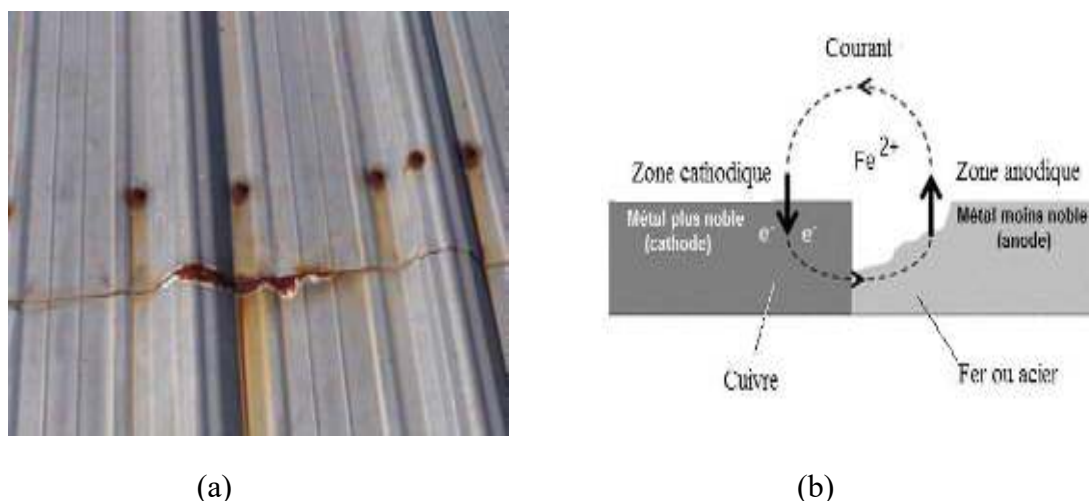


Figure I. 5. (a) Corrosion galvanique (b) Mécanisme de corrosion galvanique (cas du couple acier - cuivre)[1].

1.4.2. 4. Corrosion inter granulaire (inter cristalline)

Cette forme de corrosion, appelée corrosion inter granulaire, se caractérise par une attaque sélective des joints de grains du métal. Elle est souvent causée par des variations locales de la composition du matériau, telles que la ségrégation d'impuretés, des différences de teneur en éléments d'alliage ou la formation de précipités. Tout comme la corrosion sous contrainte, avec laquelle elle est parfois associée, cette forme d'attaque peut entraîner la défaillance d'une structure avec une perte de métal relativement faible. En outre, détecter cette corrosion par des méthodes de contrôle non destructif peut parfois être complexe [7].

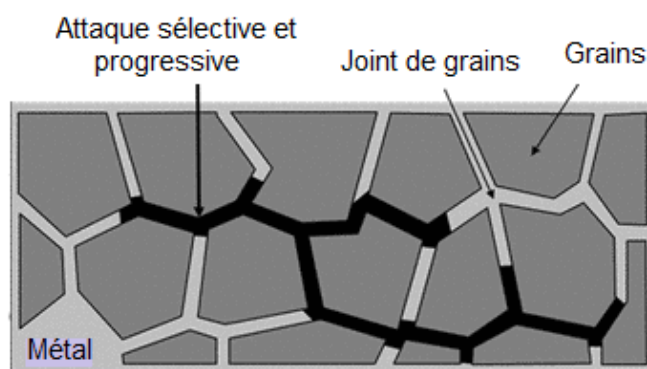


Figure I. 6. Corrosion inter granulaire.

1.4.2. 5. Corrosion sous contrainte

Elle se caractérise par un processus de développement de fissures pouvant aboutir à une rupture complète sous l'effet combiné d'une tension mécanique (contrainte) et d'un milieu corrosif (réactions électrochimiques)[6].

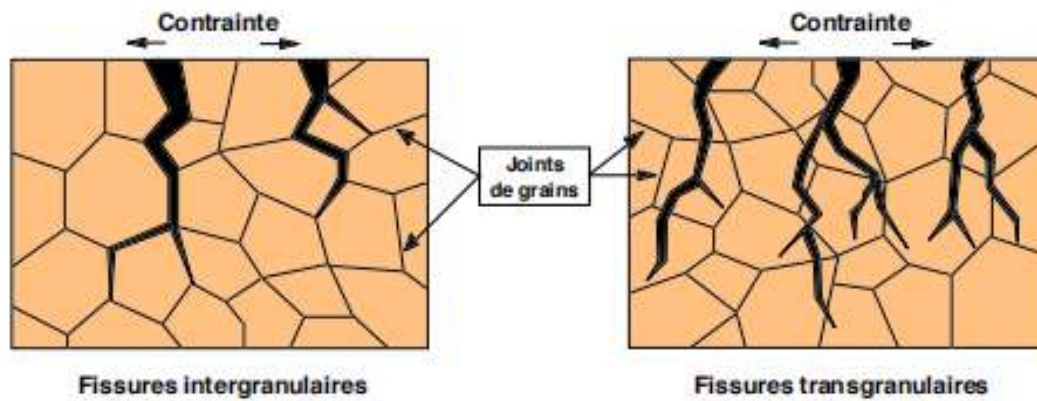


Figure I.7: Représentation schématique de fissures de CSC observées au microscope.



Figure I.8: Fissures de corrosion sous contrainte

I.4.2. 6. Corrosion – Erosion

Les métaux exposés à un écoulement d'un fluide (air, eau, etc.) sont souvent soumis à une réaction électrochimique et à une abrasion mécanique, ce qui entraîne souvent cette réaction. Les métaux et les alliages sont en grande partie sensibles, ainsi que ceux dont la résistance à la corrosion est conditionnée par l'existence d'un film superficiel [6].

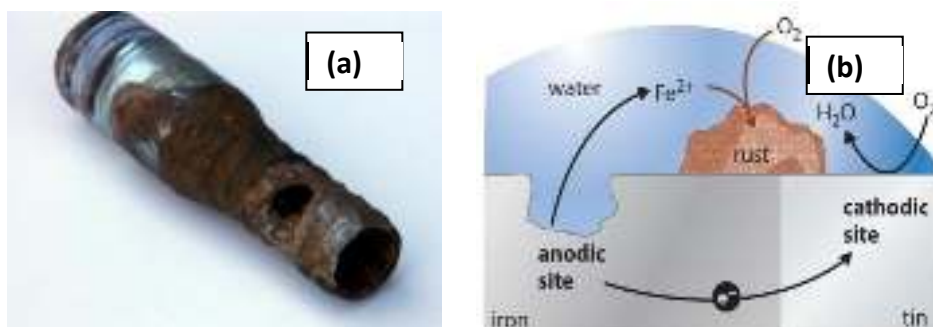
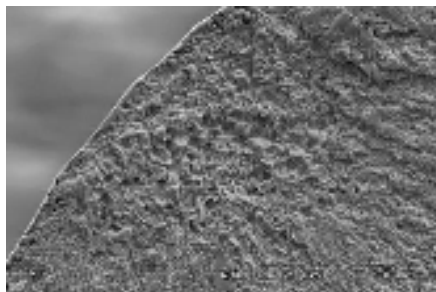


Figure I. 9: (a) Aspect de la corrosion par érosion (b) Mécanisme de corrosion-Erosion [6].

I.4.2. 7. La fragilisation par l'hydrogène

Dans les réseaux métalliques, l'hydrogène est introduit par diverses sources telles que l'atmosphère ambiante, les processus d'électrolyse et la corrosion électrochimique. Cette présence entraîne des pressions internes considérables dans le métal, entraînant ainsi sa dégradation progressive[6].



(a)



(b)

Figure I. 10 : (a), (b) Fragilisation par l'hydrogène des matériaux métalliques

I.5. Les facteurs influençant la corrosion

Les phénomènes de corrosion sont classés en quatre groupes principaux en fonction d'une variété de facteurs. (tableau 1) [8].

- facteurs métallurgiques.
- facteurs définissant les conditions d'emploi.
- facteurs dépendant du temps.

Tous ces facteurs sont représentés sur le tableau suivant :

Tableau I .1 : Les principaux facteurs de corrosion.

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs Métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - Température - Pression 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition de l'alliage - Procédés d'élaboration - Impuretés - Traitement thermique - Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> - Etat de surface - Forme des pièces - Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement - Tensions mécaniques - Modification des revêtements protecteurs

I.6. Paramètres influençant la vitesse de corrosion

I.6. 1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de Corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [9].

I.6. 2. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifié les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [9].

I.6. 3. Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires. D'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et d'autre part la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [10, 11].

I.7. Protection contre la corrosion

La prévention de la corrosion doit commencer déjà dans la phase de planification. En d'autres mots, on doit prendre en considération la corrosion depuis le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation. Il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet. En plus, la solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement naturel et doit permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation [12]. La lutte contre la corrosion englobe soit par **mesures préventives** soit par **Moyens de protection contre la corrosion (Figure I. 11)**.

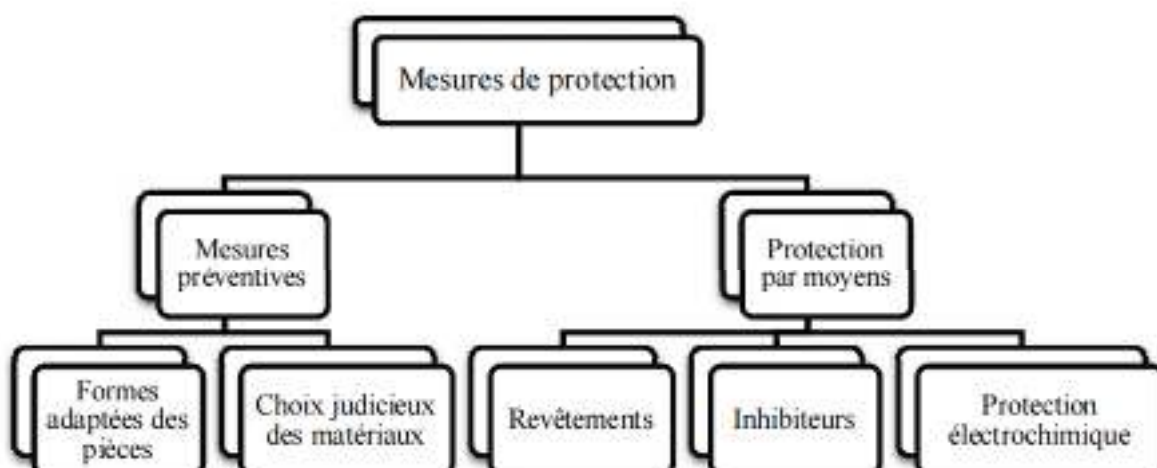


Figure. I. 11. Illustration de différentes mesures de protection contre la corrosion [8].

I.7. 1. Mesures préventives

La protection anticorrosion active a pour objet de prévenir la corrosion ou au moins d'en diminuer la vitesse de réaction et cela sans frais supplémentaires :

- choix des matériaux ;
- conception et choix d'une forme adaptée des pièces.

I.7. 1. 1. Prévention par un choix judicieux des matériaux

Le choix du matériau doit être principalement basé sur l'influence négative et les conditions de fonctionnement. On connaît uniquement des matériaux résistants à la corrosion, mais il n'existe pas de métaux ou d'alliages résistants à la corrosion.

Corrosion dans des conditions particulièrement agressives. Le comportement à la corrosion n'est qu'un facteur supplémentaire dans le choix des matériaux, mais il peut souvent être crucial. Il n'est pas le métal seul qui est résistant à la corrosion, mais le système métal-milieu. Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants :

- domaine d'utilisation;
- nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques;
- traitements sélectionnés;
- prix et disponibilité des matériaux [1].

I.7. 1. 2. Protection par une forme adaptée des pièces

En donnant une forme adaptée aux objets, on peut diminuer les risques de corrosion car la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante. Les exemples suivants illustrent ces propos [12].

A. Zones humides

La corrosion atmosphérique ne se produit qu'en présence d'humidité. En prévoyant un bon drainage on évite une accumulation d'humidité, diminuant ainsi le risque de corrosion. La figure II indique comment la forme et l'emplacement d'un réacteur chimique peuvent faciliter une vidange complète [12].



Figure I.12: Vidange incomplète (a), et incomplète (b) du récipient

B. Contraintes

La distribution des contraintes dans une pièce influence sa sensibilité à la corrosion sous contrainte. Elle dépend, entre autres, de la géométrie. La figure .III montre comment, par une forme arrondie, on évite une concentration de contraintes trop élevée au voisinage d'une tête de boulon. L'usinage introduit souvent des contraintes résiduelles dans les pièces. Un traitement thermique adéquat permet alors de les réduire, indépendamment de la forme [12].

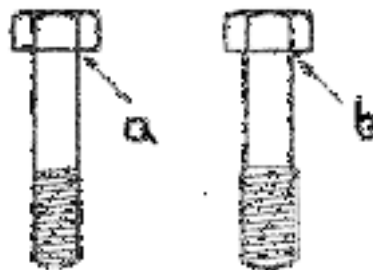


Figure I. 13. Diminution du risque de corrosion sous contrainte d'un boulon, contrainte locale élevée (a) et (b) contrainte locale peu élevée

C. Écoulement des fluides

La corrosion par érosion et la corrosion par cavitation sont réduites par une conception judicieuse de l'écoulement des fluides. En particulier, on évitera les variations soudaines qui provoquent des zones de turbulence ou des changements brusques de direction. (Figure I.14) [1]

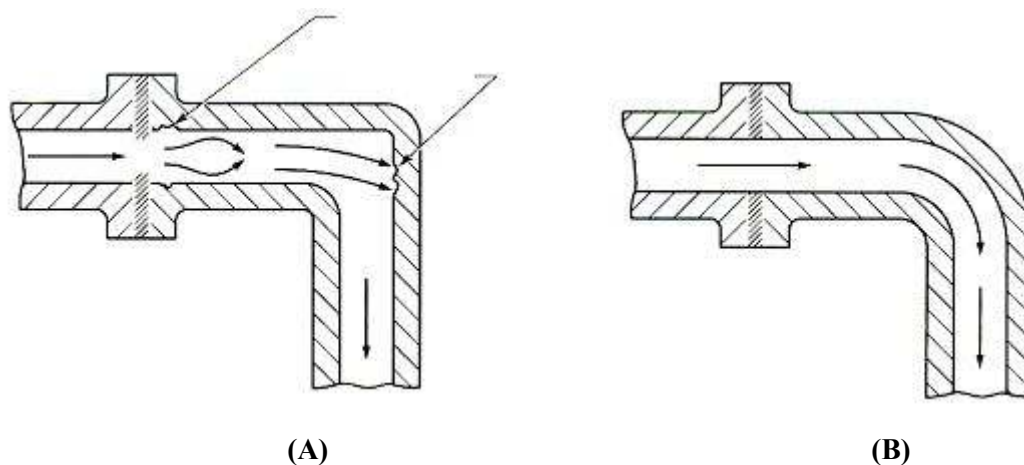


Figure. I.14. Prévention par la forme du récipient, a) mauvaise, b) correcte.

D. Contact entre matériaux différents

La formation de piles galvaniques est causée par un contact électrique et électrolytique entre différents métaux, ce qui corrode plus rapidement les métaux moins nobles. On peut prévenir cette corrosion en utilisant des matériaux appropriés ou en utilisant un isolant pour séparer différents métaux (figure I.15). Il est également possible d'éviter la corrosion galvanique en noyant les métaux dans un polymère isolant. Cette méthode est utilisée pour protéger certains composants électroniques, par exemple.

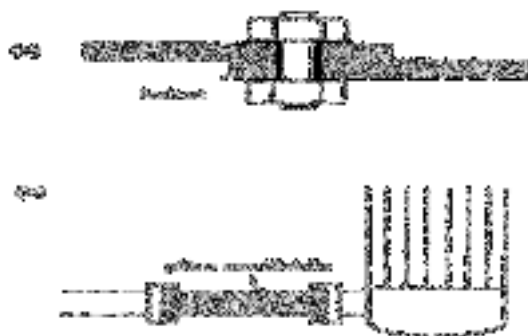


Figure I.15 : Protection contre la corrosion galvanique: isolation électrique d'un boulon vissé (a), utilisation d'une pièce sacrificielle (b) représente une pièce sacrificielle en acier, placée entre une conduite en laiton et un Echangeur de chaleur en acier [12].

Représente une pièce sacrificielle en acier, placée entre une conduite en laiton et un Echangeur de chaleur en acier [12].

I.7. 2. Moyens de protection contre la corrosion

Étant donné que la corrosion résulte de l'action de deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, la solution d'autre part, il sera possible de lutter contre ces effets par :

- revêtements;
- inhibiteurs de corrosion.

I.7. 2. 1. Protection par revêtements

La structure à protéger est isolée de l'agressivité du milieu corrosif en utilisant les revêtements.

Ils peuvent être métalliques ou non métalliques (Figure I.16)

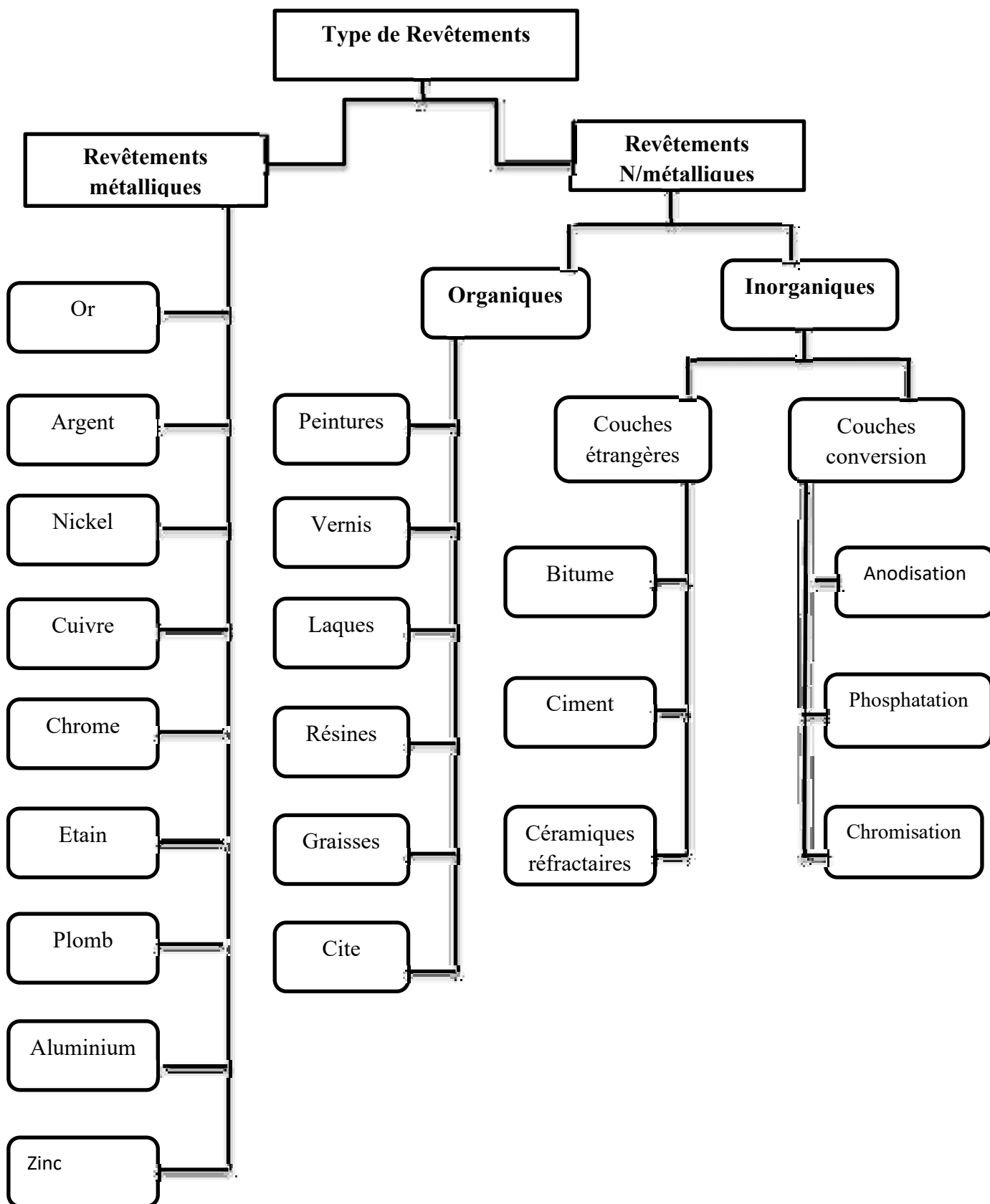


Figure I. 16. Protection par revêtement[13].

I.7. 2. Revêtements métalliques

D'une manière générale, on distingue deux types de revêtements métalliques :

a) Revêtements anodiques

Le métal protecteur utilisé dans le processus de galvanisation est moins noble que le métal à protéger. En cas de défaut dans le revêtement, une pile locale se forme, entraînant la corrosion du métal protecteur et assurant ainsi la protection cathodique du métal de base. La protection est efficace tant que la quantité de revêtement est suffisante par rapport aux éventuels défauts. Par conséquent, l'épaisseur du revêtement est un élément crucial et elle varie généralement entre 100 et 200 μm [14].

b) Revêtements cathodiques

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger, comme c'est le cas pour le revêtement au nickel ou au cuivre sur l'acier. En présence d'un défaut dans le revêtement, une pile de corrosion peut se former, entraînant une perforation rapide du métal de base. Ce phénomène est aggravé par le rapport entre une "petite surface anodique" et une "grande surface de cathode". Dans cette situation, la continuité du revêtement est donc le facteur le plus crucial [14].

I.7. 2.3. Revêtements inorganique

Il existe deux catégories de revêtements non métalliques inorganiques[1] :

(a) Couches de conversion

Elles sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi (anodisation, phosphatation, Chromatisation, etc.) [1].

- ✓ L'anodisation ;
- ✓ Phosphatation ;
- ✓ Chromatisation.

- Anodisation

On la pratique principalement sur l'aluminium. L'objectif est de consolider le film d'oxyde naturel en utilisant une oxydation anodique. L'aluminium anodisé est utilisé pour des fins décoratives (coloration) et renforce sa résistance à la corrosion atmosphérique. Pour anodiser

l'aluminium, on le plonge dans une solution adéquate, comme l'acide sulfurique, et on applique une tension de 15 à 25 V pendant une période de 30 à 60 minutes [1].

- Phosphatation

Les revêtements au phosphate sont couramment employés comme revêtements de conversion et sont sans doute le traitement de surface le plus couramment employé. On les emploie pour le traitement de l'acier, de l'aluminium et du zinc [1].

- Chromatisation

Elle est principalement utilisée pour le zinc et l'aluminium, généralement après un traitement de phosphatation ou d'anodisation, qui renforce l'effet. Les couches de chromatisation constituent un obstacle entre le métal et l'écosystème. En outre, les chromates contenus dans le film assurent la protection du substrat grâce à un effet chimique : ils régulent les conditions oxydantes et favorisent la passivation du métal dans les pores et les imperfections du film.

Cependant, la toxicité des chromates à l'égard de l'environnement naturel est un inconvénient important. L'objet est immergé dans une solution contenant des ions chromates ou bichromates pour effectuer une chromatisation [1].

(b) Couches étrangères au substrat

Elles sont produites grâce à des méthodes de déposition qui ne nécessitent pas de réaction du substrat, ce qui signifie que la composition chimique est indépendante de celle du substrat. Les revêtements inorganiques non métalliques tels que les émaux, les dépôts de ciment, les céramiques résistantes, etc., font partie de ce genre de couches [1].

I.7.2.4. Revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu. Certaines peintures constituent en plus un réservoir d'inhibiteurs de corrosion. On classe les revêtements organiques pour la protection des métaux contre la corrosion en trois familles:

- ✓ les revêtements en bitume,
- ✓ les revêtements polymériques,
- ✓ les peintures et vernis [12].

(a) Revêtements en bitume

Les revêtements en bitume pour protéger des structures enterrées en acier ou en fonte. Le bitume contient différents hydrocarbures appartenant aux résidus de la distillation du pétrole, en raison de leur point d'ébullition relativement élevé. L'épaisseur des revêtements en bitume peut atteindre 5 mm. Leur plasticité réduit considérablement les risques d'endommagements mécaniques [1].

(b) Revêtements polymériques

Il existe une grande variété de revêtements polymériques pour la protection des métaux contre le milieu agressif :

- les thermo plastes (PVC, propylène, etc.);
- les caoutchoucs (naturels ou synthétiques);
- les thermodurcissables (époxydes, polyesters, etc.)

L'efficacité de la protection polymériques dépend de leur résistance chimique intrinsèque dans le milieu et de l'absence de défauts. Leur épaisseur est de l'ordre de 100 à 500 μ m, mais elle varie selon les cas [12].

(c) Peintures et les vernis

Les peintures et vernis se distinguent des revêtements polymériques par des couches plus minces (< 100 μ m) et par une mise en œuvre qui, le plus souvent, implique l'utilisation d'un véhicule: l'eau ou un solvant organique. Pourtant il existe des exceptions à cette règle. Ainsi l'application, en couches minces, de certaines peintures et vernis séchés au four ne nécessite pas de véhicule [12].

I.7.2.5. Protection par inhibition

Les protections cathodiques et anodiques essaient toutes deux d'utiliser les mesures électrochimiques pour réduire la vitesse de corrosion des métaux par polarisation externe. Une autre approche générale est de séparer le métal de son environnement corrosif en utilisant un revêtement. Il existe une autre approche qui est de réduire l'agressivité du milieu envers le métal, par des petites adjonctions qui gênent les réactions de corrosion, soit réduisant la probabilité qu'elles ont de se produire, soit en réduisant la vitesse d'attaque, soit en faisant les deux. C'est ce qu'on appelle l'inhibition qui offre une grande variété de mesures anticorrosion [10].

Références Bibliographiques

- [1] Ghelani, L. (2018). *Tenue à la corrosion des revêtements composites Ni/SiC électrodéposés sur le substrat en acier* (Doctoral dissertation, Université de Batna 2).
- [2] Yasri, M. (2016). *Capteur de corrosion passif et sans contact* (Doctoral dissertation, Brest).
- [3] M. Bilel, "Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers," Master, Université Mentouri, Constantine, 2018.
- [4] N.allache,N Lassouani, "*Protection contre la corrosion de l'acier en milieu acide par les extraits de feuilles d'olivier*," Master, Ecole Nationale Polytechnique, 2018.
- [5] Naima, A. (2007). *Etude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale* (Doctoral dissertation, Béjaia, Université Abderrahmane Mira. Faculté des Sciences et des Sciences de L'Ingénieur).
- [6] Athmani.S, "Etude de l'efficacité inhibitrice de l'agave americana sur la corrosion d'un acier ordinaire dans 0.5m h2so4 par des techniques électrochimiques, " Thèse de doctorant Université Badji Mokhtar Annaba, 2019.
- [7] F. Dabosi, G. Béranger, and B. Baroux, *Corrosion localisée*. 1994.
- [8] Murer, N. (2008). *Contribution à la modélisation de la corrosion microstructurale des alliages d'aluminium: définition d'une méthodologie d'étude des phénomènes de corrosion bimétallique* (Doctoral dissertation, Université de Bourgogne).
- [9] ALIOUALI, A. (2017). *Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux* (Doctoral dissertation, Université de Batna 2).
- [10] BENGHALIA, M. A. (2018). *Etude de l'effet des flavonoïdes sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1m: application a ruta chalepensis* Thèse de Doctorat , (2018) Université de Chlef.
- [12] Dieter L., 1993. *Corrosion et chimie de surface des métaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [13] Amel, Oulabbas. (2019). *Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides* , Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba).
- [14] Zoulikha, K.hiati (2023). *Corrosion et protection des métaux.*, polycopié de cours, Université USTO Oran.

Partie II.A. Les inhibiteurs de corrosion

II.A. 1. Introduction

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques ajoutées à un environnement corrosif pour ralentir ou prévenir le processus de corrosion. La corrosion est une réaction électrochimique qui se produit entre un matériau métallique et son environnement, généralement en présence d'eau ou d'humidité, ce qui entraîne la détérioration et la perte de propriétés des matériaux métalliques.

Les inhibiteurs de corrosion agissent en formant une couche protectrice sur la surface du métal, empêchant ainsi la réaction de corrosion de se produire. Ils peuvent être utilisés dans une variété d'applications industrielles et commerciales, allant des pipelines et des réservoirs de stockage aux systèmes de chauffage et de climatisation, en passant par les véhicules automobiles et les infrastructures maritimes.

Il existe différents types d'inhibiteurs de corrosion, chacun adapté à des conditions spécifiques et à des types de métaux particuliers. Certains inhibiteurs fonctionnent en formant une barrière physique entre le métal et son environnement, tandis que d'autres agissent en modifiant les conditions chimiques de la surface métallique pour rendre la corrosion moins probable.

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est essentielle pour prolonger la durée de vie des équipements métalliques, réduire les coûts de maintenance et assurer la sécurité des structures et des installations. Cependant, le choix et l'application appropriés des inhibiteurs de corrosion nécessitent une compréhension approfondie des conditions environnementales et des matériaux métalliques impliqués, C'est ce dont nous discuterons dans ce chapitre.

II.A. 2. Définition et propriétés

Un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » [1, 2].

En raison du couple corrosif-métal, l'action spéciale d'un inhibiteur de corrosion peut être complexe et dépend de la température et des concentrations utilisées. Pour qu'un inhibiteur soit efficace, il doit respecter plusieurs critères :

1. Diminuer la vitesse de corrosion du métal sans altérer les caractéristiques physico-chimiques du milieu ou du métal.
2. Maintenir sa stabilité lorsqu'exposé aux températures d'utilisation et en présence d'autres composants du milieu, notamment les oxydants.
3. Démontrer une efficacité à des concentrations faibles.
4. Respecter les normes de non-toxicité.
5. Être économiquement avantageux [3].

Il est important de noter que Le mécanisme d'action de l'inhibiteur de corrosion varie en fonction du système de corrosion (métal/milieu) avec lequel il est en contact. Il y a plusieurs éléments fondamentaux applicables à tous les inhibiteurs :

- l'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ;
- le renforcement d'une barrière préexistante ;
- la formation d'une barrière par l'interaction entre l'inhibiteur et une espèce du milieu [4].

II.A.3. Classement des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon plusieurs critères (figure II.1) :

- **Nature des produits** : Les inhibiteurs peuvent être classés en inhibiteurs organiques ou minéraux, selon leur composition chimique.
- **Mécanisme d'action électrochimique** : Les inhibiteurs peuvent être catégorisés comme inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes en fonction de la manière dont ils interfèrent avec les réactions électrochimiques à la surface du métal.
- **Mécanismes d'interface et principes d'action** : Les inhibiteurs peuvent agir par adsorption à la surface du métal et/ou par formation d'un film protecteur. Cette classification se base sur la façon dont ils interagissent avec la surface métallique pour prévenir la corrosion.
- **Domaine d'application** : Les inhibiteurs peuvent également être classés en fonction de leur domaine d'application spécifique, par exemple, pour des environnements particuliers ou pour protéger des types spécifiques de métaux

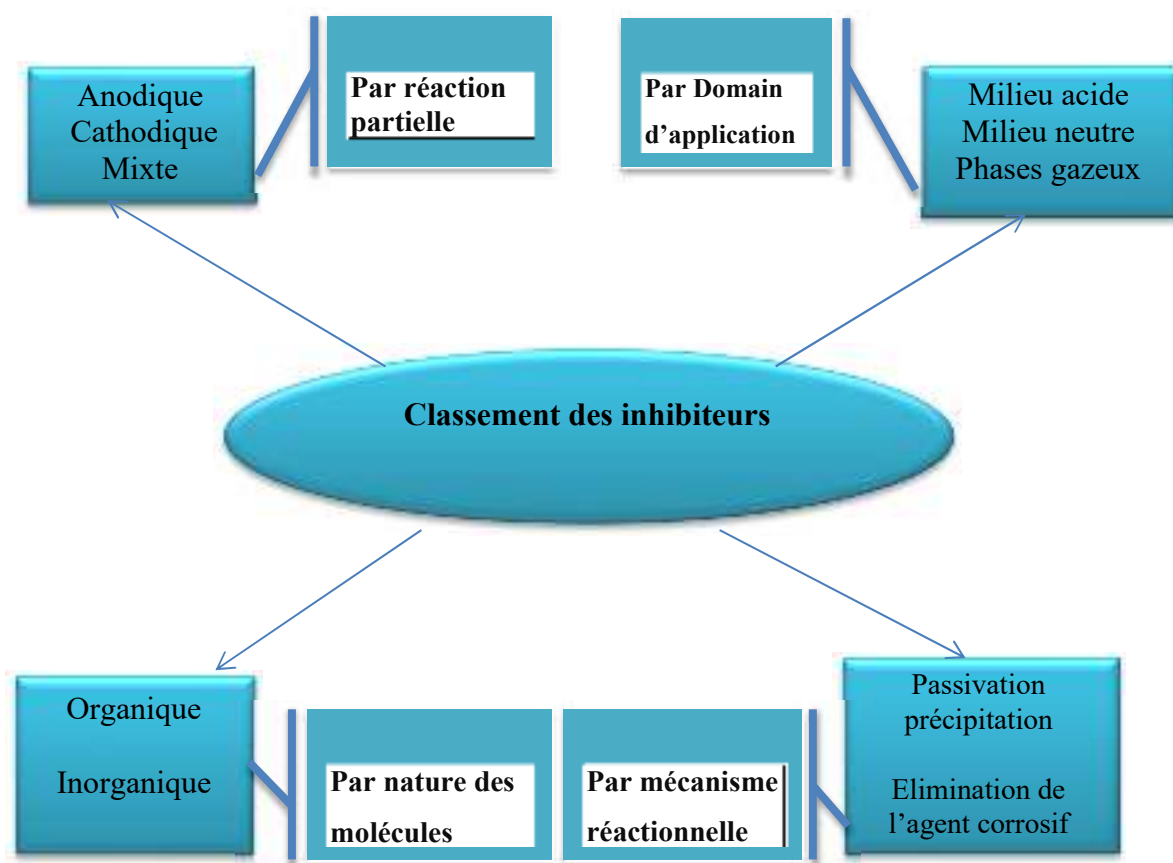


Figure .II.1 : Classement des inhibiteurs de corrosion [5].

II.A. 3. 1. Classement selon la nature des produits

- **Les inhibiteurs organiques**

En raison des aspects écologiques et toxiques, les molécules organiques sont très prometteuses en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Ils sont plus utilisés que les inhibiteurs inorganiques, Ces inhibiteurs contiennent généralement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Ceux qui contiennent du soufre sont bien plus efficaces que ceux contenant de l'azote. L'électron est libéré par le soufre plus que l'azote. Les différents groupes fonctionnels couramment utilisés pour leur fixation sur le métal sont les amine (NH_2), les mercapto ($-\text{SH}$), les hydroxyles ($-\text{OH}$) et les carboxyle ($-\text{COOH}$).

La caractéristique principale des inhibiteurs organiques est leur capacité à être efficaces même à des concentrations faibles. De plus, leur effet inhibiteur tend à augmenter avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. Il est donc possible de synthétiser des composés plus complexes pour améliorer leur efficacité inhibitrice [5].

- **Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)**

Les inhibiteurs minéraux sont souvent employés dans des milieux alcalins et rarement dans des milieux acides. En solution, ces molécules se dissocient, et les ions anions et cations contribuent à l'inhibition de la corrosion. Parmi les inhibiteurs minéraux les plus significatifs, on trouve les chromates, les molybdates, les silicates et les phosphates. Cependant, l'utilisation de la plupart de ces produits est désormais réglementée en raison de leurs effets néfastes sur l'environnement[6].

II.A.3. 2. Classement selon les réactions électrochimiques partielles

- **Inhibiteurs anodiques**

Les réactions électrochimiques provoquent la formation d'une couche barrière passive sur la surface du métal en bloquant les sites anodiques (sièges qui modifient l'oxydation du métal), ce qui entraîne la formation d'un film insoluble et imperméable à l'ion métallique. L'oxydation des inhibiteurs se manifeste par la formation d'ions OH^-). Une certaine prudence est observée lors de l'utilisation des inhibiteurs anodiques. Afin d'éviter la piqûre profonde, il est nécessaire que le film protecteur ne soit pas détruit par dissolution ou rayure, ou que la quantité d'inhibiteur ne soit pas suffisante pour rétablir le film. Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif [5].

- **Inhibiteurs cathodiques**

Ces inhibiteurs ont pour effet de réduire la vitesse de la réaction cathodique, ce qui contribue à déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs moins élevées. En général, il s'agit de cations capables de se déplacer vers la surface cathodique, où ils se précipitent sous forme de sels basiques ou d'hydroxydes, créant ainsi des films solides et compacts. Les inhibiteurs cathodiques comprennent des mélanges de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins et des mélanges d'arsenic...

Selon leur mécanisme d'action, ils sont bénéfiques dans les milieux très acides. Trois types d'inhibiteurs peuvent être identifiés :

- les poisons cathodiques (ils compliquent la réduction des ions H^+),
- les précipités cathodiques (il est nécessaire d'ajuster le pH du milieu pour éviter la précipitation des sels sous la forme d'une suspension non protectrice)

- les désoxygénant ou les fixateurs d'oxygène (sulfites (Na_2SO_3) ou l'hydrazine (N_2H_4) ne sont pas, à proprement parler, des inhibiteurs [MIL 08] [6].

- **Inhibiteurs mixtes**

En agissant simultanément sur les surfaces anodiques et cathodiques, les inhibiteurs mixtes réduisent la vitesse des deux réactions partielles, mais ne modifient guère le potentiel de corrosion [4].

II.A. 4. Mécanismes d'interface et principes d'action

Le film inhibiteur se forme lorsque celui-ci adsorbe sur la surface métallique à protéger. Le taux de recouvrement de la surface d'une part et les interactions entre les espèces adsorbées et la surface métallique d'autre part déterminent l'efficacité inhibitrice. Ce processus revêt une importance particulière en milieu acide. L'utilisation de certains inhibiteurs oxydants entraîne une passivation spontanée du métal, ce qui réduit la vitesse de corrosion.

Des inhibiteurs supplémentaires entraînent la création de films superficiels en précipitant des sels minéraux ou des complexes peu solubles. Ces films empêchent la surface d'être accessible à l'oxygène et, de plus, ils empêchent partiellement la dissolution anodique.

L'inhibiteur est utilisé pour éliminer l'agent corrosif dans des systèmes fermés comme les circuits d'eau chaude des centrales thermiques.

L'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) sont deux types d'interactions qui dépendent de la nature et de la charge du métal, de la structure chimique du produit et du type d'électrolyte [7].

- **L'adsorption physique**

Dans cette situation, nous distinguons trois catégories de forces :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) qui sont toujours présentes,
- Les forces polaires, qui découlent de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogènes causées par les groupements hydroxyles ou aminés[7].

- **L'adsorption chimique**

La méthode implique la collaboration d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui crée des liaisons chimiques stables qui reposent sur des énergies de liaison plus élevées [7].

II. A. 5. Domaines d'emploi des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans une gamme variée d'environnements, notamment les milieux acides, la vapeur et les systèmes de refroidissement. Chaque situation nécessite une

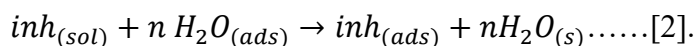
analyse spécifique prenant en compte les matériaux présents, la teneur en sels, le pH et la concentration en oxygène. Dans le cas des circuits d'eau déminéralisée, qui sont généralement peu corrosifs en raison de leur résistivité élevée, de faibles concentrations d'inhibiteurs minéraux tels que les chromates, les nitrites, les polyphosphates, les benzoates ou le borax offrent une bonne protection [8].

En présence d'oxygène, il est souvent suffisant de réduire sa concentration à moins de 0,1 ppm par dégazage ou en ajoutant un désoxygénant. L'utilisation d'un inhibiteur passivant peut également être envisagée, mais dans les cas où le circuit contient des chlorures, l'acier peut être difficile à rendre passif. Dans de telles situations, des inhibiteurs non passivants sont préférés, surtout en présence de fortes concentrations de chlorures ou de sulfates. Dans les systèmes de réfrigération en circuit fermé, l'élimination de l'oxygène contrôle généralement la corrosion en ajustant simplement le pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates et les nitrites sont efficaces dans ce contexte, mais il convient de les éviter si les canalisations sont en cuivre ou en alliage, car cela peut entraîner des réactions indésirables. Pour les mélanges d'eau et de glycol, il est recommandé d'utiliser des alternatives telles que le borax et le mercaptobenzothiazol pour éviter la formation d'acides organiques corrosifs. Enfin, pour les circuits ouverts, l'ajout de chaux et de polyphosphates est souvent recommandé. Les saumures peuvent bénéficier de l'utilisation d'inhibiteurs organiques [6].

- **Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide**

Dans les milieux acides, largement utilisés dans l'industrie, le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dépend du système de corrosion spécifique, notamment de la nature de l'acide, de la température, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.....

Trois classes principales de composés sont généralement utilisées pour l'inhibition en milieu acide : les composés azotés, tels que les amines, les composés soufrés, et les alcools acétyléniques, qui possèdent un centre actif azoté ou soufré. En raison de leur nature polaire, les molécules d'eau se fixent à la surface du métal dans les solutions aqueuses. Il est donc nécessaire que les inhibiteurs organiques déplacent les molécules d'eau adsorbées avant de les adsorber. Selon Bockris, on peut décrire la réaction suivante pour décrire l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal :



Pour chaque molécule organique adsorbée, n représente le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface. Le nombre n ne dépend pas du recouvrement et de la charge du métal, mais est influencé par l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau [2].

- **Inhibition en milieu neutre**

La corrosion en milieu neutre est généralement causée par l'oxygène dissous. Pour réduire les risques d'attaque, on peut empêcher l'accès de l'oxygène à la surface du métal, ce qui constitue une inhibition cathodique. Une autre méthode consiste à diminuer la vitesse de la réaction anodique en rendant le métal passif, ce qui correspond à une inhibition anodique. De plus, on peut utiliser des substances telles que les benzoates, les tartrates ou les salicylates pour inhiber la corrosion. Ces substances s'adsorbent à la surface du métal et bloquent les sites de réaction.

- **Inhibition en phase gazeuse**

Les inhibiteurs de phase gazeuse sont généralement utilisés pour une protection temporaire d'objets divers emballés durant le transport et le stockage, tels que des instruments de précision, des composants électroniques, des machines, etc. Ces inhibiteurs sont souvent des composés organiques à pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique, la protégeant ainsi contre la corrosion atmosphérique. Le nitrite de dicyclohexylamine est couramment employé pour préserver l'acier.

- **Inhibiteurs pour peintures**

L'utilisation de ce type d'inhibiteurs permet la formation d'une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les peintures contiennent des pigments inorganiques ou des tanins qui agissent comme inhibiteurs de corrosion. Les pigments les plus connus sont l'oxyde de plomb (Pb_3O_4) et le chromate de zinc ($ZnCrO_4$).

Partie 2 : les inhibiteurs verts

II.B.1. Introduction

Les inhibiteurs verts suscitent une attention croissante dans l'industrie en raison de leur non-toxicité et de leur efficacité contre la corrosion. Un grand nombre de composés organiques a

été étudié pour évaluer leur potentiel d'inhibition de la corrosion. Les recherches montrent que les composés organiques, en particulier ceux contenant des atomes de N, S et O, présentent une efficacité d'inhibition significative. Cependant, beaucoup de ces composés sont coûteux et toxiques pour les organismes vivants. Ces effets toxiques ont conduit à l'exploration de produits naturels, écologiques et inoffensifs comme agents anticorrosion. Ainsi, de nombreuses substances écologiques inhibitrices de la corrosion ont été développées, allant des terres rares aux composés organiques [9].

Le développement de la chimie verte et des technologies associées propose de nouvelles méthodes de synthèse pour diverses substances (polymères, extraits de plantes, acides aminés, liquides ioniques), considérées comme de nouveaux inhibiteurs de corrosion (Figure II.2).

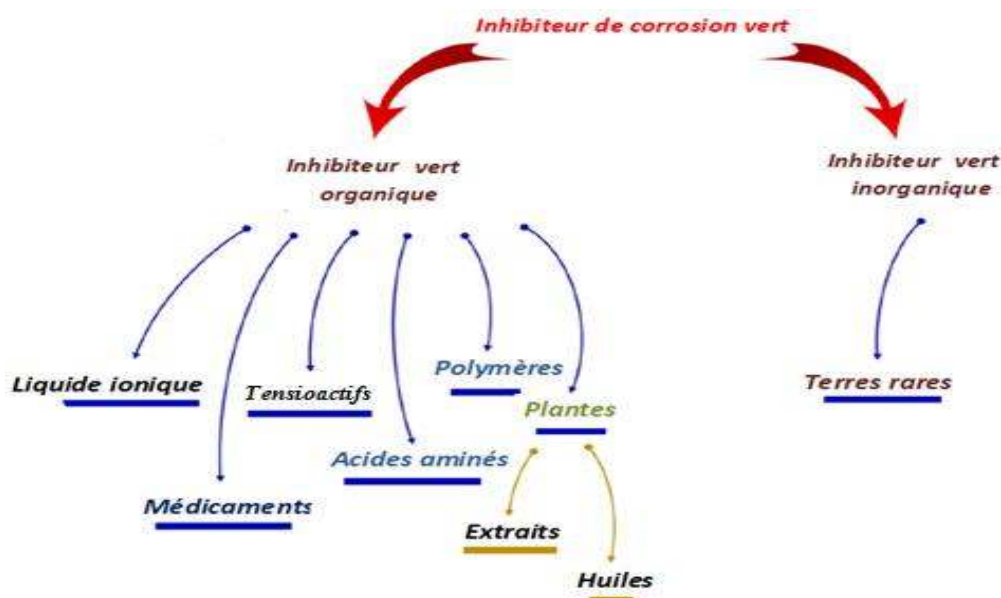


Figure .II.2. Différentes classes des inhibiteurs verts de corrosion

II B.2. Inhibition de la corrosion par les substances naturelles





La majorité des inhibiteurs commerciaux sont des composés organiques qui sont, à la fois, coûteux et toxiques. Afin de remédier à leurs effets vis-à-vis de l'environnement, des alternatives écologiques inhibitrices de corrosion ont vu le jour à partir des composés naturels à base de plantes.








Il est reconnu que les plantes ont des structures moléculaires complexes avec des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables. L'utilisation de substances naturelles est intéressante car elles sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses, et présentent une





disponibilité abondante. Des études ont montré la grande potentialité des produits végétaux pour leurs applications en qualité d'inhibiteur de corrosion dans différents milieux corrosifs. Actuellement, plus de 4000 articles relate l'action inhibitrice (corrosion) des extraits naturels de plantes [5].


Divers extraits de plantes ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour différents types d'acier (acier ordinaire, acier au carbone, acier inoxydable) dans divers environnements (acides, basiques et neutres). Le Tableau II.1 propose une synthèse bibliographique sur l'utilisation des inhibiteurs verts dans ces différents milieux [7].







Tableau II.1. Revue bibliographique sur les inhibiteurs verts dans différents milieux [7].


Inhibiteur	Milieu	Métal	Technique	T °C	E (%)	Année
Buddleia perfoliata 	0.5M H ₂ SO ₄	Acier au carbone	PM, SIE, PPD	25 40 60	84 à 500 ppm	2012
Oxystelma Esculentum 	0.5M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	SIE, PPD	25 66	80 à 100 ppm	2013
Achyranthes aspera 	0.5M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	PM	25	92.3	2013
Nauclea Latifolia 	1M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	PM	30- 60	feuille 94.26	2013
					écorce 91.58	
					racine 75.26 à 0.4 g/l	

Jatropha curcas 	0.5M NaCl	Acier au carbone	PM	25	92.1 à 1.5g	2013
	0.5M H ₂ SO ₄				55.5 à 2.5g	
Nypa fruticans Wurmb 	0.1-0.5 g/L H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	PM	74.48 à 0.5 g/L	50	2014
Tagetes erecta 	0.5M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD	30	98.19 à 1g/L	2014
Aloe vera 	1M H ₂ SO ₄	Acier inox	BE , SIE, PPD MEB , HPLC	25	98 à 30 %v/v	2015
Nicotiana Tabacum 	2M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	PM, DFT	30	94.13 à 10g/L	2015
					40 80.92 à 10g/L	
cassia tora 	0.5M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	PM, FTIR, MEB	25	95.44 à 400 ppm	2016
				30	83.70 à 400 ppm	
Mangnifera Indica 	1M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	PM, PPD, FTIR	31.85	74,09 à 0.97 g/L	2016
Lansea	H ₂ SO ₄	Acier	PM, SIE,	35	93.8	2017

<p>coromandelica</p> 	à 1M	ordinaire	PPD, FTIR, MEB, AFM		à 250 mg/L	
<p>Opuntia ficus indica</p> 	1M H ₃ PO ₄	Acier XC52	PM, SIE, PPD, MEB	25	83.9 à 10 %(v/v)	2018
<p>Myristica fragrans</p> 	0.5M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD, UV-Vis, FTIR, MEB, AFM	25	87.81 à 500 ppm	2018
<p>Ficus religiosa</p> 	0.5M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD, UV-vis FTIR, MEB, AFM	25	92.26 à 500 ppm	2018
<p>Armoracia rusticana</p> 	0.5M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD, UV-vis FTIR, MEB, AFM	25	95.74 à 100 ppm	2018
<p>Siparuna guianensis (feuilles et tiges)</p> 	0.1M HCl	Acier au carbone	SIE, PPD, spectroscopie Raman	25	Feuille 79 à 50 mg/L Tiges 86 à 50 mg/L	2011
<p>Argania Spinosa</p> 	1M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD	25	97,3 à 5 g/L	2012
<p>Acalypha torta</p>	1M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD	30	91 à 1000	2013

					ppm	
Extrait de Geissospermum 	1M HCl	Acier au carbone	SIE, PPD, MEB et EDS	25	92 à 100 mg/L	2015
Tabernaemontana divaricata 	1M HCl	Acier	PM, SIE, PPD, MEB, EDS	25	95	2016
Thymus vulgari 	1M HCl	acier inox	SIE, PPD, EH	25	62.15 à 2%	2017
Aquilaria subintegra 	1M HCl	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD	25	93 à 1500 ppm	2017
La melisse 	1M HCl	Acier ordinaire	UV-Vis, FTIR, Raman MEB, AFM, AC	25	95 à 800 ppm	2019
Rollinia occidentalis 	1M HCl	Acier au carbone	PM, SIE, PPD, MEB	25	85.7 à 1g/L	2018
Ginkgo	1.0M HCl 0.5M	Acier laminé à froid	PM, SIE, PPD, MEB	25	91.4 à 100 mg/L	2012

	H ₂ SO ₄				80.6 à 100 mg/L	
Murraya koenigii 	1M HCl 0.5M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	PM, SIE, PL, PPD	25	96.66 à 600 mg/L 94.66 à 600 mg/L	2010
Fenugreek feuille et graine  	2M HCl 2M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	SIE, PPD	30	87.25 à 10 % v/v 57.21 à 10 % v/v	2008
feuilles de Dodonaea viscosa 	1M HCl 0.5M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD, UV, FTIR, MEB	25	89.1 à 0.6 % v/v 76.1 à 0.6 % v/v	2013
Extrait de feuilles de Kigelia pinnata 	1M HCl 1M H ₂ SO ₄	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD, RX, UV, FTIR, MEB	35	80.10 à 125 ppm 85.45 à 125 ppm	2014
Extrait de feuilles de henné	0.5M CH ₃ CO OH	Acier ordinaire	PM, SIE, PPD	25	80.91 à 1g/L	2016

						
---	--	--	--	--	--	--

SIE : Spectroscopie Impédance Electrochimique ;

PPD : Polarisation potentiodynamique ;

PM : Perte de masse ;

BE : Bruit Electrochimique ;

MEB/EDS : Microscopie à balayage électronique/Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie ;

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité ;

HPLC : chromatographie en phase liquide à haute performance ;

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ;

PL : polarisation linéaire ;

UV-Visible : Ultraviolet –visible ;

EH : Evolution Hydrogène ;

RX : Rayon X

Le tableau II.1. Décrit une synthèse des travaux publiés au cours de ces dix dernières années sur l'utilisation des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion, des métaux et leurs alliages, dans des solutions aqueuses agressives. La synthèse comprend des extraits de diverses parties des plantes telles que : les feuilles, les racines, les tiges, les écorces, les pulpes, les fruits,...etc.

Cette étude a révélé que les efficacités, obtenues par des extraits de plantes comme inhibiteurs verts biodégradables et respectueux de l'environnement, varient entre 60 et 98% dans les différents milieux corrosifs (H₂SO₄, HCl...etc.) [7].

II. B. 3. Mécanismes d'inhibition des inhibiteurs verts de corrosion

L'adsorption est la première étape de la formation d'un film ou d'une couche protectrice contre la corrosion sur les surfaces métalliques dans des environnements agressifs. Plusieurs facteurs influencent l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique, tels que le mode d'adsorption, les propriétés chimiques et électroniques de l'inhibiteur, la température, le type d'électrolyte utilisé, les effets stériques, ainsi que la nature et la charge de surface des métaux. L'isotherme d'adsorption de Langmuir est particulièrement utile pour clarifier l'interaction entre l'inhibiteur

et la surface métallique. L'adsorption sur les surfaces corrodées tend vers un régime d'adsorption permanent, qui peut être physique (physisorption) ou chimique (chimisorption), ou un mécanisme mixte, idéal pour une inhibition efficace de la corrosion.

L'adsorption physique est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{oads} en solution aqueuse. Lorsque cette valeur est de $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou moins négative, elle indique une interaction électrostatique entre les centres chargés des molécules de l'inhibiteur et la surface métallique chargée, résultant en une interaction dipolaire entre les molécules et la surface métallique. En revanche, l'adsorption chimique implique le transfert ou le partage d'électrons de l'inhibiteur à la surface métallique, conduisant à la formation d'une liaison covalente coordonnée. Cette liaison est beaucoup plus forte que l'adsorption physique, avec une valeur de ΔG_{oads} d'environ $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou plus négative.

L'adsorption d'un inhibiteur de corrosion vert retarde la corrosion en rendant inactive les sites actifs de la surface métallique, laissant ainsi des zones inactives exposées aux milieux corrosifs. Les inhibiteurs verts sont plus efficaces à température ambiante ou à basse température. Cependant, leur efficacité d'inhibition diminue généralement avec l'augmentation de la température [10].

II. B. 4. Les inhibiteurs étudiés.

II. B. 4. 1. Ficus elastica

II. B. 4. 1. 1. Généralités sur les Moraceae

Les Moraceae appartiennent au règne végétal, à l'embranchement des phanérogames, au sous-embranchement des angiospermes, à la classe des dicotylédones, à la sous-classe des monochlamidés et à l'ordre des urticales. Cette famille comprend des arbres et des arbustes, plus rarement des plantes herbacées vivaces, ainsi que des lianes, parfois épiphytes (Busson et al., 1965). Les plantes de cette famille peuvent être monoïques ou dioïques et peuvent contenir ou non du latex, qui est utilisé pour fabriquer du caoutchouc. Elles se rencontrent dans les régions tropicales, les forêts denses, les marécages et souvent dans les zones rocheuses. Leurs feuilles sont disposées en spirale ou de manière distique, avec des stipules et une nervation pennée ou radiale [22].

Ficus elastica, qui appartient à la famille des Moraceae communément appelée figue de caoutchouc, buisson de caoutchouc, hévéa, usine de caoutchouc ou buisson de caoutchouc

indien, originaire du nord-est de l'Inde et du sud de l'Indonésie Est un arbre d'ornement populaire cultivé dans le monde entier. Il est cultivé à l'intérieur dans des climats plus frais et à l'extérieur dans les climats tropicaux chauds où il pousse jusqu'à un grand arbre étalé spectaculaire avec de grandes feuilles brillantes attrayantes Le latex obtenu à partir de l'écorce des branches est utilisé pour la préparation du caoutchouc [11].

II. B. 4. 1. 2. Description

Souvent considéré comme une plante d'intérieur, l'arbre à caoutchouc peut également devenir un grand arbre. Ses feuilles persistantes sont épaisses, brillantes et mesurent de 12 à 30 cm de long. Il possède des troncs multiples et une couronne étalée et irrégulière (Fig II.3). Dans son habitat naturel en jungle, il peut atteindre 30 mètres de hauteur, mais dans un paysage ordinaire, il mesure généralement entre 7,5 et 12 mètres. L'arbre à caoutchouc est utile comme écran, arbre d'ombrage, pour les terrasses ou comme spécimen isolé. Sa texture grossière se démarque dans le paysage. Son utilisation comme arbre de rue est limitée en raison de sa tendance à se briser par vent fort. On peut renforcer l'arbre en supprimant les branches avec des angles faibles et en espaçant les branches latérales le long d'un tronc central. Il est conseillé de retirer les troncs multiples dès les premières années et de tailler les branches latérales pour qu'elles restent plus petites que la moitié du diamètre du tronc, afin d'augmenter sa longévité dans le paysage [12].



Figure II.3. L'arbre de caoutchouc.

- **Informations générales**

Nom scientifique : Ficus elastica

Prononciation : FYE-kuss ee-LASS-tick-uh

Nom(s) commun(s) : Arbre à caoutchouc, Figuier à caoutchouc

Famille : Moraceae

- **Utilisations**

Plante en conteneur ou en jardinière hors-sol ; espalier ; adapté à la culture en intérieur ; recommandé pour les bandes tampons autour des parkings ou les plantations en terre-plein central sur les autoroutes ; près d'une terrasse ou d'un patio ; écran ; formable en arbre sur tige ; arbre d'ombrage ; spécimen ; pas de tolérance urbaine prouvée [12].

- **Etude botanique et répartition géographique :**

- a) **Description botanique :**

- ❖ **Feuillage**

Disposition des feuilles : alternée (Fig. II.4)

Type de feuille : simple

Bord de la feuille : entier

Forme de la feuille : elliptique (ovale)

Nervation de la feuille : brochidodrome; pennée

Type et persistance des feuilles : à feuilles larges persistantes; persistantes

Longueur du limbe : 20 à 30 cm

Couleur des feuilles : vert

Couleur automnale : pas de changement de couleur en automne

Caractéristique automnale : non ornementale [12].



Figure II.4. Feuille de ficus elastica.

❖ **Fleur**

Saisons: toute l'année

Caractéristiques des fleurs : discrètes et peu voyantes [12].

❖ **Tronc et Branche**

Caractéristiques du tronc et des branches : s'affaissent à mesure que l'arbre grandit et nécessitent une taille pour dégager l'espace pour les véhicules ou les piétons sous la canopée ; pas particulièrement ornemental ; doit être cultivé avec un seul tronc principal ; sans épines ;

Besoins en taille : nécessite une taille pour développer une structure solide ;

Rupture : susceptible de se casser au niveau de l'embranchement en raison d'une mauvaise formation du collet, ou le bois lui-même est faible et tend à se casser ;

Couleur des rameaux de l'année en cours : vert ;

Épaisseur des rameaux de l'année en cours : épais [12].

II. B. 4. 1. 3. Répartition géographique

Ficus elastica (caoutchouc) est un grand arbre du groupe des figiers banians, originaire des zones tropicales d'Asie, et notamment d'Inde et de Malaisie. F. elastica est plus vigoureux dans les climats plus humides, chauds et tropicaux. Dans les régions froides, l'arbre est cultivé à l'intérieur comme un pot. F. elastica est signalé comme envahissant dans d'autres parties du monde.



Figure II.5. Répartition géographique de *Ficus elastica* dans le monde [11].

II. B. 4. 1. 4. Etude chimique de l'espèce *Ficus elastica* :

Les composés aliphatiques (52,0%) se retrouvent dans les proportions les plus élevées dans l'huile volatile de *F. elastica*. Les monoterpènes (32,6%) et les sesquiterpènes oxygénés (11,0%) étaient également proéminents. Les constituants principaux comprennent la 6, 10,14-triméthyl-2-pentadécane (25,9%), la géranyl-acétone (9,9%), l'hénicosène (8,4%) et le 1,8-cinéole (8,2%). Les autres composés notables étaient le penta décanal (6,1%), le trans-nérolidol (0,8%), la (E) - β -ionone (3,9%) et l'heptadécane (3,3%) [11]. Cette composition a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse et représente une moyenne de plusieurs échantillons. La figure II. 6. Présente une élucidation structurale des composés de la *Ficus Elastica*.

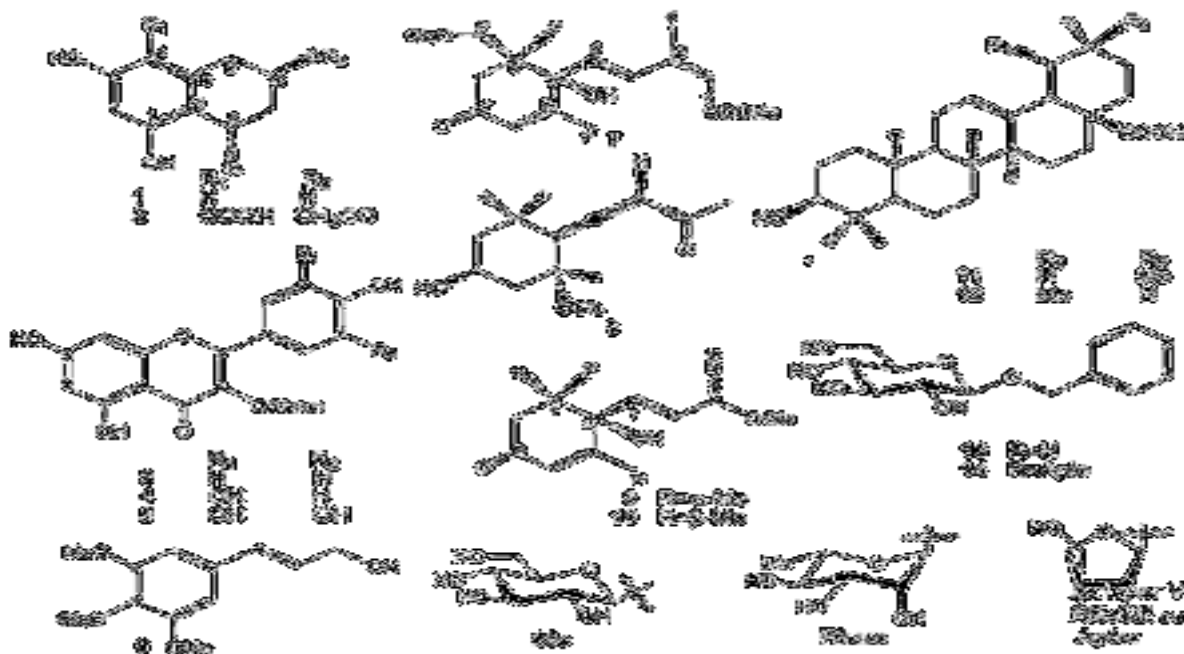


Figure II .6. Structures des composés isolés à partir des feuilles de *F. elastica* [13].

II. B. 4. 2. Ecorces d'orange

II. B. 4. 2. 1. Généralité sur l'Orange

L'oranger est un arbre pouvant atteindre environ 10 mètres de hauteur. Il possède un feuillage vert sombre, persistant et légèrement ailé. Sa floraison est blanche et très parfumée. Les fruits, de taille moyenne, mettent entre 10 et 12 mois pour mûrir. Ils ont une forme sphérique et une couleur orange caractéristique (Figure II.7). Il existe plusieurs variétés bien connues, telles que la Sanguine, la Thomson Navel, la Valencia Late, la Washington Navel, la Powell, la Florida Pineapple, et l'Orange Portugaise, parmi d'autres [14].



Figure .II.7. Feuilles, fleurs et fruits d'oranger

II. B. 4. 2.2. Classification

Taxonomiquement, les oranges douces appartiennent à :

Ordre : Sapindales

Sous-ordre : des geraniineae,

Classe : des dicotyledoneae

Famille : Rutaceae

Genre : Citrus

Espèce : Citrus sinensis [14].

II. B. 4. 2. 3. Description et classification botanique

- **Description botanique**

L'orange est un petit arbre sempervirent, pouvant atteindre jusqu'à 10 mètres de hauteur avec des branches épineuses et des feuilles de 4 à 10 cm de long. Tous les fruits d'agrumes sont considérés comme des baies, parce qu'ils sont charnus, contiennent de nombreuses graines et dérivent d'un ovraire unique.

Aspect : Arbre au port harmonieux et de croissance rapide

Taille : Grande taille en pleine terre (7 à 8 m)

Fleur : Blanches et immaculées, très parfumées

Ecorce: Grise, lisse ou à peine rêche.

Feuilles : Vert profond, légèrement ailées.

Fruits : De forme et de coloration variable en fonction des différents groupes auxquelles ils appartiennent.

Pulpe : Juteuse diffère en couleur et en acidité selon les variétés [15].

- **Classification botanique**

Règne Plantae

Sous règne Tracheobionta

Division Magnoliophyta

Classe Magnoliopsida

Ordre Sapindales

Famille Rutacées

Sous famille Aurantoideae

Tribu Citreae

Sous-tribu Citrinae [15].

II. B. 4. 2. 4. Production mondiale

Les plus grands producteurs d'orange sont le Brésil, les États-Unis, la Chine, et le Mexique, Espagne, Grèce, Italie, Maroc. La production d'orange représente 63% de la production mondiale d'agrumes et 95% de la production brésilienne. Les États-Unis et le Brésil produisent à eux seuls 52% de la production mondiale (34% pour le Brésil et 18% pour les États-Unis) (FAO, 2001). La production mondiale d'orange n'est pas homogène et se distribue entre un nombre restreint de pays producteurs (**Figure II.8**) [15].

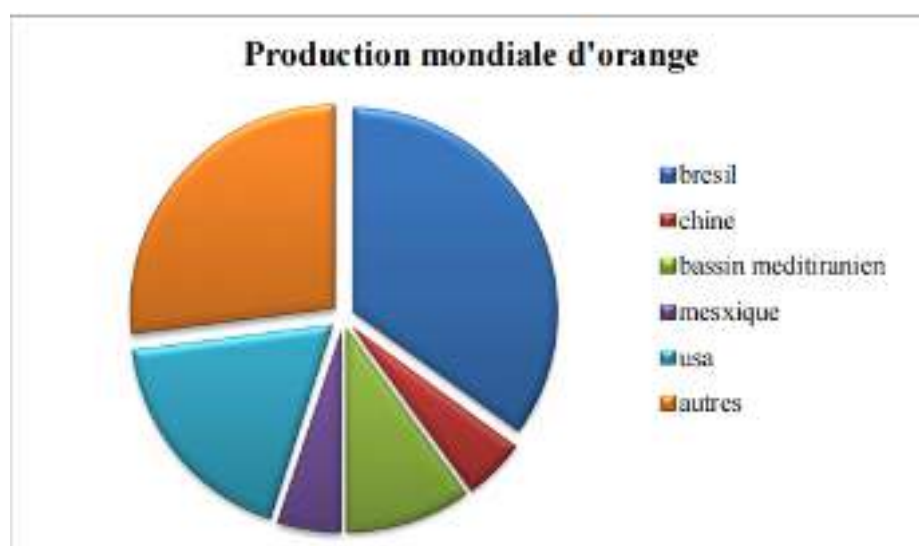


Figure.II.8. Part des différents pays producteurs d'orange dans la production mondiale en 2000 [15].

II. B. 4. 2. 5. Structure morphologique de l'orange

L'orange, également connue sous le nom d'hesperidium, est un agrume caractérisé par une peau dure et solide, qui protège la partie comestible du fruit, contrairement à des fruits comme la tomate ou le raisin. Très populaire, elle est consommée fraîche ou en jus. Sa période de maturation s'étend de novembre à avril selon les variétés.

La forme et la couleur de l'orange varient selon les variétés, mais elle est généralement sphérique avec une peau lisse, de couleur allant de l'orange clair au rouge foncé, ce qui explique son nom. La pulpe de l'orange est segmentée en quartiers composés de vésicules juteuses et de graines dures blanches. L'acidité de la pulpe varie également selon les variétés.

La Figure II. 9 montre la structure d'une orange. Les parties caractéristiques communes aux agrumes incluent [16]:



Figure .II.9. Coupe équatoriale d'une orange [16].

II. B. 4. 2. 6. Ecorce d'orange

Les écorces d'orange constituent une matrice précieuse en raison de leur richesse en composés tels que les caroténoïdes, l'acide ascorbique et les composés phénoliques, connus pour leurs propriétés antioxydantes et thérapeutiques. Ces composés trouvent des applications variées dans les domaines alimentaires, cosmétique, pharmaceutique, etc. Les écorces d'orange sont une source abondante d'ingrédients nutritionnels. Néanmoins, l'usage industriel le plus courant reste l'extraction des huiles essentielles et l'utilisation directe des écorces dans la production de confiseries (bonbons, confitures, etc.).

En Algérie, les coproduits de l'orange sont principalement utilisés comme aliments pour le bétail ou comme fertilisants pour les sols. Cette valorisation présente un intérêt environnemental et économique important, permettant de réduire la pollution et d'offrir de nouvelles opportunités pour le développement économique [17].



Figure .II.10. Ecorce d'orange .

II. B. 4. 2.7. Structure de l'écorce d'orange

Les principaux composants de l'écorce d'orange sont le glucose, le fructose et le saccharose. Aux stades précoces et de maturation de l'écorce, le saccharose et le glucose sont les sucres dominants. L'amidon est particulièrement abondant dans l'albédo, et se trouve également dans le flavédo lorsqu'il est vert. L'écorce d'agrumes est également une excellente source de pectines et de fibres alimentaires, avec un équilibre entre les fractions solubles et insolubles.

Les composants secondaires de l'écorce d'orange incluent les flavonoïdes, les anthocyanines, les caroténoïdes et les huiles essentielles. Elle contient aussi d'autres composés comme les glucides, les minéraux, et une petite quantité de lipides et de protéines [14].

II. B. 4. 3. Feuille d'Oliver

II. B. 4. 3. .1. Classe botanique

L'olivier est un arbre cultivé pour ses fruits, les olives, qui sont utilisées pour produire une huile très prisée, l'huile d'olive. Cette huile, ainsi que les olives de table, constituent des éléments essentiels de la diète méditerranéenne et sont consommées en grande quantité à travers le monde. Selon la classification botanique de l'olivier établie par Cronquist en 1981, on peut le classer de la manière suivante [18]:

Règne: Plantae

Sous-règne : Tracheobionta

Division : Magnoliophyta

Classe : Magnoliopsida

Sous-classe : Asteridae

Ordre : Scrophulariales

Famille : Oleaceae

Genre : Olea

Espèce: europaea

Sous-espèce: europaea



Figure .II.11. Arbre d'Olivier

II. B. 4. 3. 2. Situation dans le monde

L'olivier est principalement présent dans la zone naturelle de répartition géographique du monde entre le 26^e et le 45^e degré de latitude nord et sud (Figure. II.7), ce qui explique son introduction réussie en Chine, au Japon, aux États-Unis (Californie) et au Mexique pour l'hémisphère nord, en Australie, en Afrique du Sud et dans plusieurs pays d'Amérique du Sud pour l'hémisphère sud.



Figure .II.12. Zone de répartition géographique de la culture de l'olivier dans le monde [18].

En Afrique, les principaux pays cultivateurs d'oliviers, par ordre d'importance, sont la Tunisie, le Maroc, l'Algérie, la Libye, l'Égypte, l'Afrique du Sud et l'Angola. En Europe, les principaux

producteurs sont, dans l'ordre, l'Espagne, l'Italie, la Grèce, le Portugal, l'Albanie, Chypre, la France, la Slovénie et Malte. Au Moyen-Orient et en Asie, les pays cultivateurs d'oliviers sont, par ordre d'importance, la Turquie, la Syrie, la Palestine, le Liban, la Palestine et la Jordanie, l'Irak, l'Iran et la Chine. En Amérique, l'olivier est cultivé principalement en Argentine, au Mexique, au Chili, au Pérou, en Uruguay, au Brésil et aux États-Unis (Californie). L'Australie est également un nouveau producteur. Environ 97 % des 850 millions d'oliviers, couvrant une superficie de 9 500 000 hectares, poussent dans la région méditerranéenne. Le bassin méditerranéen reste la zone privilégiée pour la culture de l'olivier, grâce à son climat favorable en termes de température et d'humidité (Fig. II.13) [18].

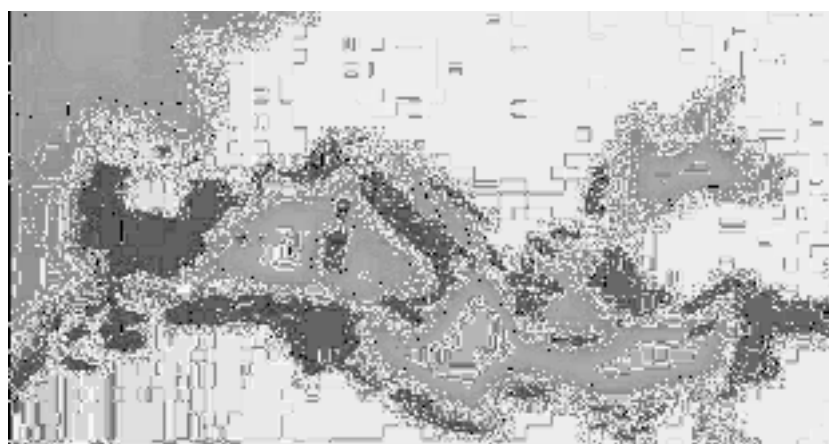


Figure .II.13. Zones de répartition géographique de la culture de l'olivier dans le bassin Méditerranéen (Ghedira, 2008) [18].

II. B. 4. 3. 3. Les feuilles d'olivier

L'industrie oléicole produit, en plus de l'huile d'olive comme principal produit, des sous-produits liquides (margines) et solides (grignons, feuilles et brindilles). Lors de la récolte, des feuilles peuvent être cueillies avec les olives. Ces sous-produits sont séparés des olives dans les oliveraies ainsi que dans les huileries. Ils représentent environ 10 % de la masse totale des olives récoltées. À cette quantité s'ajoute la biomasse issue de la taille. [18].

- **Composition des feuilles d'olivier**

La composition chimique des feuilles et brindilles (petits rameaux ligneux et terminaux) varie en fonction de nombreux facteurs, tels que la variété, les conditions climatiques, la période de prélèvement, la proportion de bois et l'âge des plantations. Les feuilles d'olivier sauvage sont riches en triterpènes, flavonoïdes, sécoiridoïdes, dont l'oleuropéside, et en phénols. Elles

possèdent des propriétés antioxydantes, hypotensives, spasmolytiques, hypoglycémiantes, hypocholestérolémiantes et antiseptiques, en plus des propriétés diurétiques pour lesquelles elles sont utilisées sous forme de spécialités phytothérapeutiques.

Les oliviers, cultivés depuis au moins 3500 ans pour leurs fruits et l'huile, sont également reconnus pour les propriétés antiseptiques de leurs feuilles. Historiquement, les feuilles étaient utilisées pour désinfecter les plaies et lutter contre le paludisme, bien que cette pratique ait diminué avec l'usage des antibiotiques [19]. Ci-après quelques composés phénoliques identifiés par chromatographie en phase gazeuse dans les feuilles d'olivier.

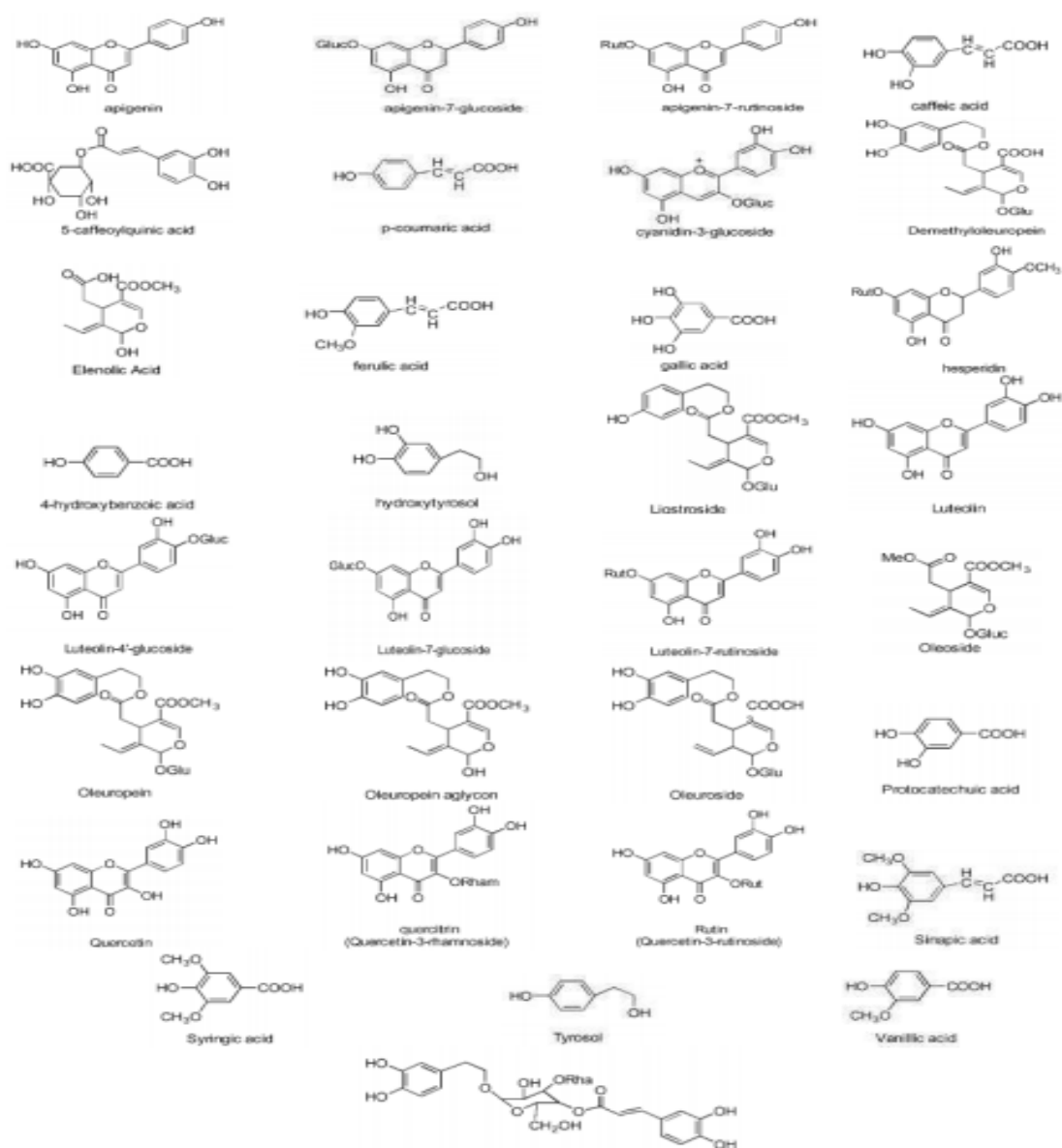


Figure II.14. Structure chimique de quelques composés phénoliques identifiés dans les feuilles d'Olivier [18].

- **Utilisation**

Récemment, des suppléments de feuilles d'olivier ont été mis sur le marché pour leurs propriétés antivirales, antibactériennes, antifongiques et anti-levures. Elles sont également utilisées dans la fabrication de produits cosmétiques et diététiques, et pour améliorer la qualité et la conservation des aliments.

De nouvelles méthodes exploitent les feuilles d'olivier pour la décontamination et la synthèse biochimique. En outre, elles sont explorées comme source d'inhibiteurs de corrosion pour protéger les métaux de la dégradation [19].

Références Bibliographiques

- [1] Douadi, r., & beladjal, a. (2021), Étude de l'efficacité d'inhibiteur de corrosion champion utilisé dans le champ de hassi messaoud , Mémoire de Master, Université de ouragla
- [2] Hamani, h. (2018). *Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de sch* , thèse de doctorat.Université de Sétif
- [3] Zoulikha, K. H. I. A. T. I. (2023). Corrosion et protection des métaux..
- [4] Ghelani, I. (2018). Tenue à la corrosion des revêtements composites ni/sic électrodéposés sur le substrat en acier, thèse de doctorat, université de batna 2.
- [5] Benghalia, m. A. (2018). Etude de l'effet des flavonoïdes sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1m: application a ruta chalepensis, thèse de doctorat, Université de Chlef
- [6] F. Constantin, "Étude de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Institut national des sciences appliquées de lyon-france," p. 174, 2013.
- [7] Athmani.S, "Étude de l'efficacité inhibitrice de l'agave americana sur la corrosion d'un acier ordinaire dans 0.5m h2so4 par des techniques électrochimiques, Thèse de doctorant Université Badji Mokhtar ",Annaba, 2019.
- [8] NAIMA, B. (2008). *Evaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques* (Doctoral dissertation, Thèse de magister. Université de Boumerdes).
- [9] Amel, Oulabbas (2019). *Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides*, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba).
- [10] HAMADI, L. (2020). *Application des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers en milieux agressifs*, Thèse de Doctorat, Université de Batna 2.
- [11] A. GHARBI, " Valorisation d'une plante (Ficus) et application de son extrait comme inhibiteur de corrosion dans les milieux HCl, NaCl," Master, Université 20aout1955-Skikda, 2018.

- [12] E. F. Gilman and D. G. Watson, "Ficus elastica Rubber Tree 1," no. November, pp. 1–3, 1993. (https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/40158223/Ficus_elastica_Rubber_Tree1)
- [13] Kiem, P. V., Minh, C. V., Nhiem, N. X., Tai, B. H., Quang, T. H., Anh, H. L. T., ... & Kim, Y. H. (2012). Chemical constituents of the Ficus elastica leaves and their antioxidant activities. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(10), 3461-3464.
- [14] R. KHALFA, N.HAMROUCHE, " Etude des résidus d'orange (écorce) par la combinaison de deux approches, chimique et biologique, "Master, Université des frères Mentouri Constantine 1, constantine ,2021.
- [15] H. ZERGOUNI, D, TARFAYA, " Valorisation des sous-produits des agrumes : Optimisation de la production d'une boisson lactée naturelle à base de jus d'orange et de jus de dattes en utilisant les plans de mélange, "Master, Université Mohamed Boudiaf M'Sila,2021.
- [16] I. BOUDRAA, " Etude comparative entre deux méthodes d'extraction de la pectine de l'écorce de deux variétés d'orange (Thomson et Sanguine)," Master, Université Mohamed Seddik Benyahia-Jijel, 2018.
- [17] I. Manaa,M, Yesri " Amélioration des propriétés anti-corrosives du zinc par l'extrait de plantes abondantes dans l'est algérien," Master, Mohamed Chérif Messadia University,souk ahras, 2021.
- [18] AOUIDI.F, "Etude et valorisation des feuilles d'Oliver olea europaea dans l'industrie agro-alimentaire," Thèse de doctorant Université du Carthage," ,Tunis ,2012.
- [19] N. LAHIANI, R. SAHRAOUI, " Utilisation de l'extrait de feuilles d'olivier sauvage comme inhibiteur de corrosion de l'acier, "Master, Université des frères Mentouri Constantine 1, constantine ,2021

III.1. Préparation des électrodes de travail

Dans notre première étape, nous avons entrepris la préparation d'électrodes en acier au sein du laboratoire de l'université de Souk ahras.

Après avoir procédé la soudure des fils électrique avec les morceaux d'acier à l'aide d'un fer à souder, nous avons ensuite procédé au remplissage de moules d'un diamètre de 2 cm avec une résine spécialement préparée à cette fin.

- Traitement mécanique : La phase de traitement mécanique a été réalisée en polissant l'acier à l'aide d'un papier abrasif, connu sous le nom de silice SIC, en utilisant des granulations de plus en plus fines. Par la suite, l'acier a été rincé avec l'eau distillée.
- Traitement chimique : Ce qui concerne le traitement chimique, afin de s'assurer que l'électrode était prête à être utilisée, elle a été immergée dans un bain à ultrasons rempli d'éthanol, permettant d'éliminer les graisses et les empreintes présentes à la surface d'électrode.
- Après l'avoir retirée du bain, un deuxième rinçage a été effectué avant de la sécher à l'aide d'un courant d'air chaud. Enfin, l'électrode a été placée dans un dessiccateur en vue d'une utilisation ultérieure.

III.2. Cellule électrochimique

La réalisation des expériences a été dans une cellule électrochimique en verre, elle est munie d'une double-enveloppe permettant la régulation si nécessaire de la température par l'intermédiaire d'un bain thermostaté. Elle est d'une capacité de 600 ml à trois électrodes : L'électrode de travail en acier, une électrode au calomel saturé (ECS) utilisée comme une électrode de référence et la contre électrode de platine.

Toutes les électrodes ont été plongées dans une solution agressive d'un volume de 250 ml. Le potentiostat-galvanostat utilisé est de la marque Auto-Lab.

Les données sont traitées, émis et dirigés directement au logiciel Nova qui nous a permis de suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps et de tracer les courbes de polarisation électrochimiques et les diagrammes d'impédance. Le montage est présenté sur la figure III.1.



Figure III.1 : Dispositif utilisé pour les mesures électrochimiques

III.3. Electrodes et milieu d'étude

III.3.1. Electrode de travail

L'électrode de travail dans la cellule est une électrode en acier d'une surface de 1.5 cm^2 , exposée en face de l'électrode auxiliaire dans la solution électrolytique.



Figure III.2 : Electrode de travail avant et après le polissage

III.3.2. Electrode de référence (ERF)

Une électrode de référence au calomel saturé (ECS), dans cette électrode le mercure est au contact du chlorure mercureux Hg_2Cl_2 (calomel) en présence de chlorure de potassium (KCl). Le potentiel de cette électrode en milieu KCl saturé est de +241 mV par rapport à l'ENH à 25°C.

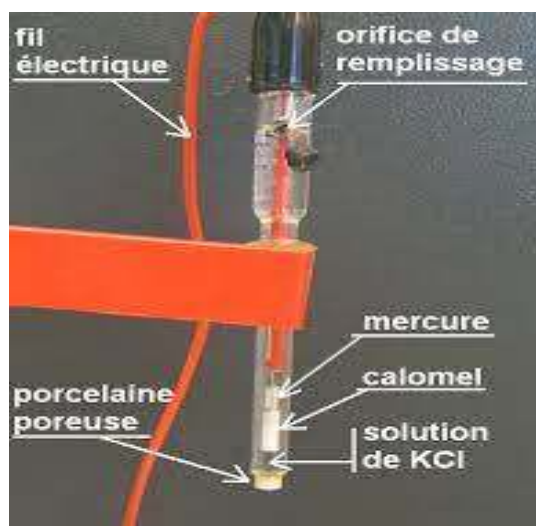


Figure III.3 : Electrode de référence au calomel saturée (ECS)

III.3.3. Contre électrode (CE)

Appelée aussi électrode auxiliaire, constituée d'une grille de platine, sa position dans la cellule est en face de l'électrode de travail en tenant compte des lignes de champ électriques, son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule d'électrolyte.



Figure III.4 : Contre électrode (CE) en platine

III.3.4. Milieu d'étude

L'étude de la corrosion de l'acier a été suivie dans une solution d'acide chlorhydrique 1 N de volume de 250 ml avec une agitation douce.

III.4. Inhibiteur d'étude

Tous les échantillons étaient fraîchement recueillis et soigneusement séchés à l'ombre.

- Le ficus *Elastica* est souvent cultivé comme plante d'intérieur (dans la région de Skikda à l'est de l'Algérie), il est apprécié pour sa capacité à purifier l'air et à tolérer les conditions de faible luminosité. Les feuilles sont grandes, coriaces, persistantes et brillantes, et peuvent être de différentes nuances de vert ou panachées de blanc ou de jaune.
- Les feuilles d'olivier recueillies dans la région de Souk Ahras sont opposées, ovales allongées, portées par un court pétiole, coriaces, entières, enroulées sur les bords, d'un vert foncé luisant sur la face supérieure, et d'un vert clair argenté avec une nervure médiane saillante sur la face inférieure.
- Ecorce d'orange (Thomson). Elles sont tout simplement retirées du fruit encore frais et séchées dans des zones tièdes à l'ombre.



Figure III.5 : (a) *Ficus Elastica* (b) feuille d'olivier (c) Ecorce d'orange

II.4.2. Préparation de l'extrait

Dans le cadre de la préparation des trois extraits, un protocole opératoire a été rigoureusement suivi. Tout d'abord, les feuilles ou l'écorce sont soigneusement nettoyées à l'aide d'eau distillée, puis séchées et maintenues à l'abri de la lumière pendant une période de 10 jours avant être broyées.

Par la suite, une quantité de 10g de poudre obtenue a été mélangée à 150 ml d'éthanol, permettant ainsi une macération durant 48 heures.

Avant de procéder à l'extraction proprement dite, un processus de filtration a été réalisé afin de récupérer le filtrat.

Enfin, le filtrat a été soumis à une extraction à l'aide d'un appareil de type rota-vape, garantissant ainsi l'élimination complète des résidus d'éthanol.

Pour la récupération finale, un volume de 100 ml d'éthanol a été utilisé. En conclusion, l'extrait obtenu a été conservé à une température ambiante appropriée.

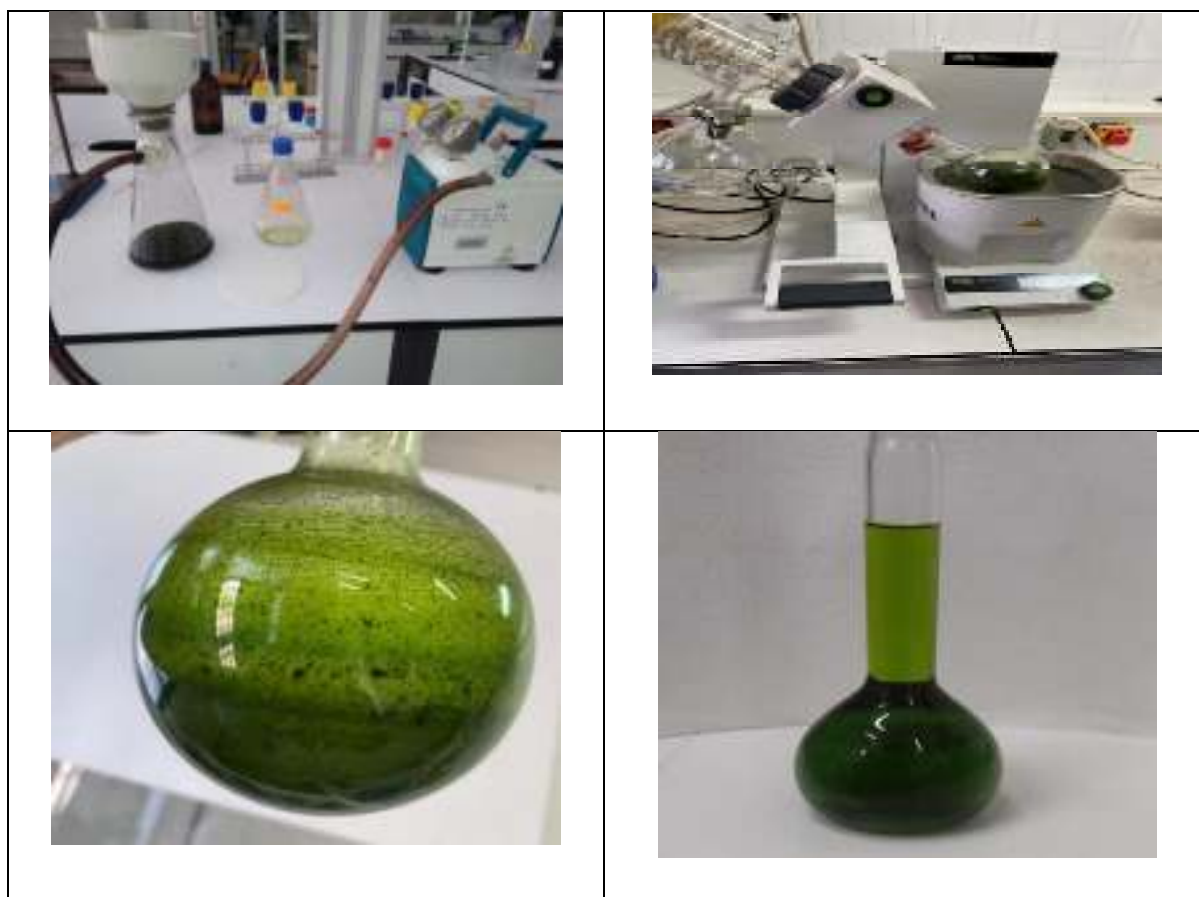


Figure III.6 : Nettoyage, séchage, broyage et extraction de l'extrait de la plante Ficus.

III. 5. Caractérisation des inhibiteurs

L'objectif est de présenter les techniques expérimentales employées dans cette étude. Nous avons pu établir une démarche expérimentale en décrivant le montage utilisé, ce qui a garanti une reproductibilité optimale des résultats en utilisant les techniques suivantes :

- Les méthodes électrochimiques stationnaires :
 - Suivi du potentiel en circuit ouvert
 - Courbes de polarisation
- Mesure par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).
- Spectroscopie infrarouge IR :
- Spectroscopie d'absorption UV-visible (UV-vis)
- La microscopie optique

III.5.1. Méthodes électrochimiques

La technique de perte de poids ne permet pas d'aborder les mécanismes en jeu lors de la corrosion. En revanche, les techniques électrochimiques offrent une méthode plus complète car elles examinent les processus électrochimiques fondamentaux du phénomène de corrosion. Ces techniques fournissent des mesures quantitatives (comme les courbes de polarisation à vitesse de balayage modérée et la spectroscopie d'impédance électrochimique) qui permettent de déterminer les vitesses de réaction et les paramètres physiques décrivant l'état du système, tels que la capacité de double couche, la résistance de transfert de charge et la capacité du film. Les méthodes électrochimiques utilisées peuvent être divisées en deux catégories à savoir les méthodes stationnaires et les méthodes transitoires.

• Méthode stationnaire

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système proche de l'état d'équilibre thermodynamique. Elles tiennent compte de tous les couples redox présents dans la solution et sont largement utilisées en laboratoire pour l'étude de la corrosion [1].

Suivi du potentiel à circuit ouvert (OCP)

Connu également sous les noms de potentiel spontané, potentiel de repos ou potentiel libre, le potentiel à circuit ouvert (PCO) est l'une des grandeurs électrochimiques les plus rapidement mesurables. Cette méthode simple vise à enregistrer la variation temporelle du potentiel d'un

échantillon métallique en contact avec un milieu corrosif. Le potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence, souvent une électrode au calomel saturée (ECS). Cette mesure fournit des informations sur les processus se déroulant à l'interface métal/solution, tels que la corrosion et la passivation.

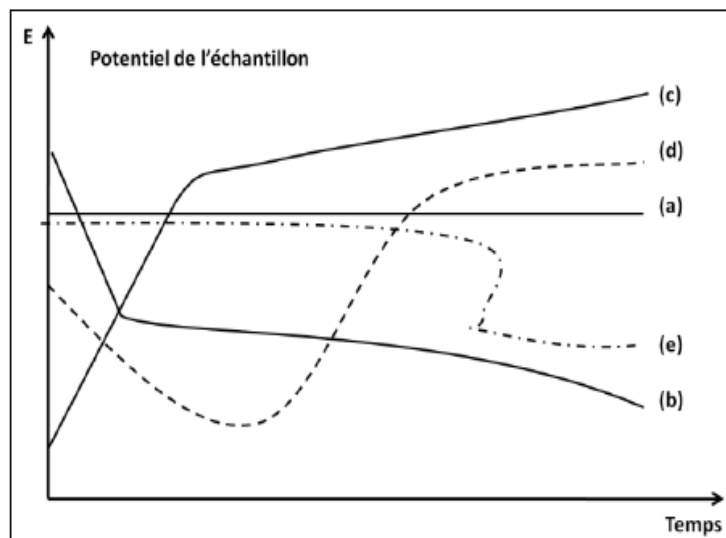


Figure III.7 : Suivi du potentiel-schéma[2].

- Le potentiel reste constant, indiquant que l'interface ne change pas au cours du temps (a).
- Le potentiel devient plus négatif, signifiant que le matériau devient de plus en plus actif, avec une attaque continue du métal (b).
- Le potentiel augmente, indiquant que le matériau devient passif, phénomène connu sous le nom de passivation (c).
- Une phase de corrosion marquée peut précéder la passivation (d).
- Une chute brutale du potentiel peut se produire après une période de stabilité du système métal/milieu (e)

Cette mesure permet également de déterminer le temps d'immersion nécessaire pour atteindre un état stationnaire, essentiel pour effectuer des mesures électrochimiques rigoureuses comme la polarisation linéaire et les mesures d'impédance électrochimique. Toutefois, la mesure du potentiel à circuit ouvert (ou potentiel de corrosion, E_{corr}) ne fournit pas d'informations sur les cinétiques électrochimiques ni sur la vitesse de corrosion[2].

Courbe de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est essentielle pour comprendre la cinétique électrochimique, mais elle ne reflète que l'étape la plus lente du processus global à

l'interface électrochimique. Pour tracer une courbe de polarisation potentiostatique, un potentiostat applique différents potentiels entre une électrode de travail et une électrode de référence. Le courant stationnaire établi entre l'électrode de travail et une contre-électrode est mesuré après un certain temps.

Cette méthode permet de déterminer précisément les paramètres électrochimiques d'un métal en contact avec un électrolyte, tels que la vitesse instantanée de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p) et les courants limites de diffusion. Elle offre des mesures rapides et est relativement simple à mettre en œuvre.

La vitesse de corrosion déterminée à partir des courbes de polarisation est étroitement liée à la cinétique du processus électrochimique. On distingue trois principaux types de cinétique :

- Cinétique de transfert de charge (activation),
- Cinétique mixte de transfert de charge - diffusion,
- Cinétique de diffusion [3].

Méthode de Tafel

La méthode de Tafel, partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Volmer, permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode η ($\eta = E - E_{corr}$) est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left(\exp\left(\frac{2.030}{b_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2.030}{b_c} \eta\right) \right) \quad \text{(Eq. III. 1)}$$

Où i_a et i_c sont les densités de courant partiel anodique et cathodique, i_{corr} la densité de courant de corrosion, et b_a et b_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique, définies comme suit :

$$b_a = \frac{2.303 \times RT}{\alpha n F} \quad \text{(Eq. III. 2)}$$

$$b_c = \frac{2.303 \times RT}{(1 - \alpha) n F} \quad \text{(Eq. III. 3)}$$

F : étant la constante de Faraday ;
R : la constante universelle des gaz parfaits ;
T : la température absolue ;
n : le nombre d'électrons transférés ;

α : coefficient de transfert de charge.

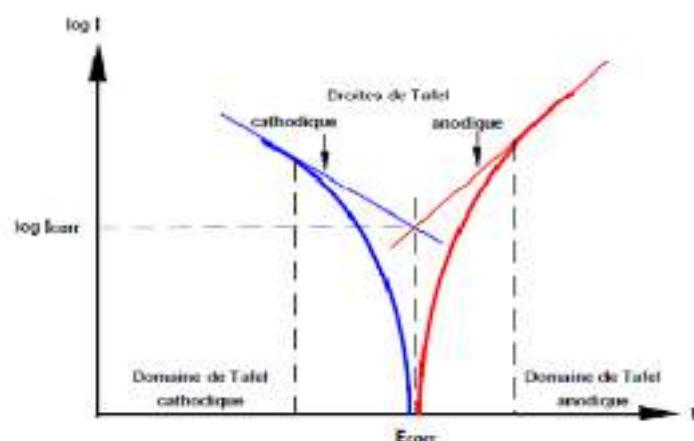


Figure. III. 8. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel[3].

Lorsque les surtensions anodiques (η_a) ou cathodiques (η_c) sont élevées (supérieures à 100 mV en valeur absolue), l'un des courants devient négligeable, et le courant mesuré correspond alors au courant partiel anodique ou cathodique.

La figure III. 8 illustre cela avec la courbe de polarisation globale, qui résulte de la somme des courbes élémentaires anodique et cathodique, non mesurables expérimentalement.

Dans ce cas, après simplification de la relation de Butler-Volmer, on obtient une relation entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel :

$$\log i = a + \frac{\eta}{b_a} \quad \text{Pour la branche anodique} \quad \text{(Eq. III. 4)}$$

$$\log i = a + \frac{\eta}{b_c} \quad \text{Pour la branche cathodique} \quad \text{(Eq. III. 5)}$$

Où a est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, des droites de Tafel fournit la densité de courant de corrosion (i_{corr}).

Au potentiel de corrosion $\eta=0$, la densité de courant $i = i_{corr}$ et la vitesse de corrosion :

$$v_{corr} = \frac{i_{corr}}{n.F.A} \quad \text{(Eq. III. 6)}$$

Où A : étant la surface de l'échantillon [1].

Méthode transitoire

Les méthodes stationnaires présentent certaines limitations, notamment lorsqu'il s'agit de systèmes très résistants ou de l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines de ces méthodes peuvent entraîner la destruction de l'échantillon. Pour surmonter ces obstacles, diverses techniques dites transitoires ont été développées. Celles-ci reposent sur l'utilisation des fonctions de transfert et se distinguent les unes des autres par le type de signal appliqué : une impulsion ou une modulation [4].

Spectroscopie d'Impédance Electrochimique :

Les méthodes électrochimiques classiques ont le désavantage d'ignorer certaines caractéristiques spécifiques de l'interface métal/solution et de ne pas pouvoir séparer et analyser les étapes élémentaires d'un processus complexe. Cela concerne notamment les termes capacitifs de la double couche électrochimique. De plus, ni la méthode de Tafel ni celle de Stern et Geary ne permettent de déterminer directement l'influence de la résistance de la solution sur l'évaluation des courants de corrosion. L'impédance électrochimique, quant à elle, est la réponse de l'interface à un signal sinusoïdal (courant ou potentiel) superposé à un signal continu, permettant d'assimiler le système métal/solution à un circuit électrique (figure III. 9).

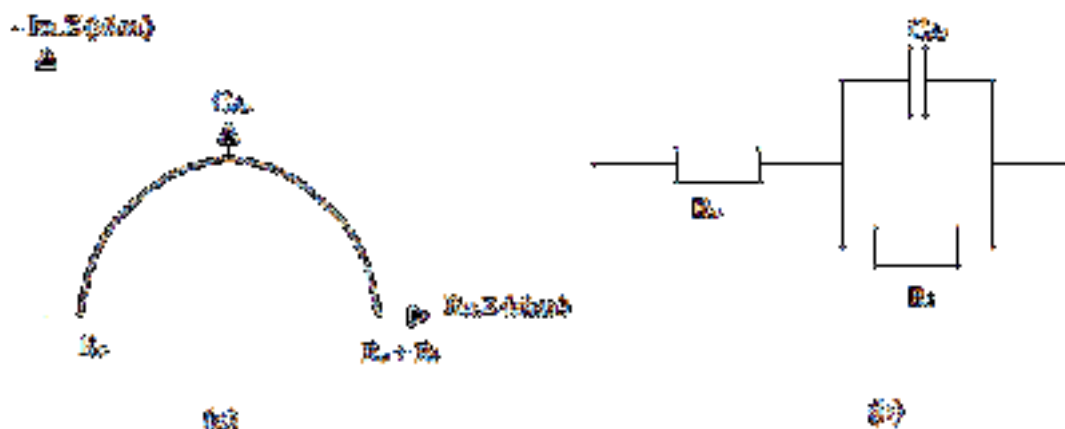


Figure III. 9. Détermination de la résistance de transfert par spectroscopie d'impédance Electrochimique :(a) diagramme classique (coordonnées de Nyquist) (b) circuit électrique équivalent[5].

Le principe de cette technique consiste à superposer une modulation sinusoïdale de faible amplitude au potentiel de l'électrode et à analyser la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse obtenue est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire, mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être appliqué, et le potentiel correspondant est alors enregistré (Figure III. 9).

Le système électrochimique réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Figure III. 10).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) X(\omega)$$

$Y(\omega)$ et $X(\omega)$ sont respectivement les transformés de Fourier de $y(t)$ et $x(t)$.

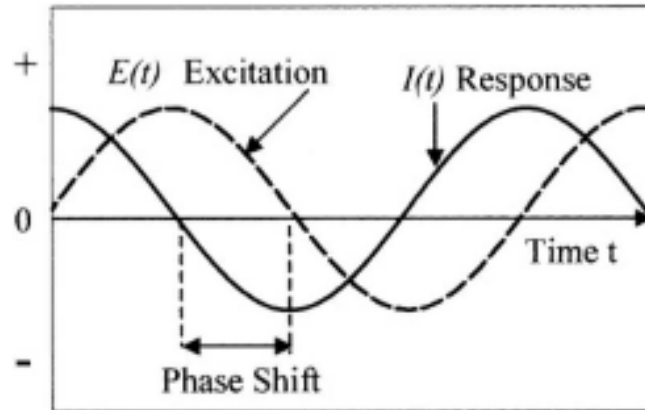


Figure III. 10: Schéma de l'excitation sinusoïdale du potentiel

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation III.7 :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{Eq. III.7})$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (fréquence angulaire en Hz) et f la fréquence (Hz).

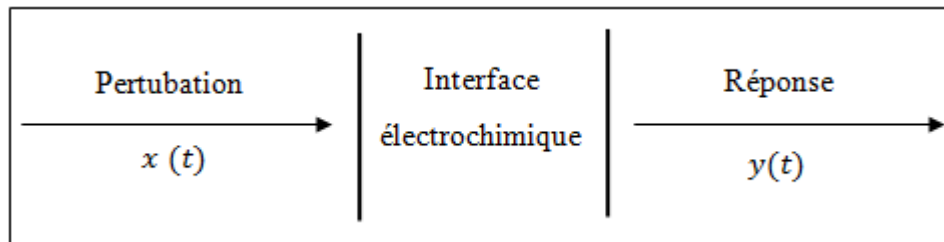


Figure III. 11: Schéma d'une fonction de transfert.

Après un temps de relaxation, la réponse en courant sinusoïdal se superpose au courant continu de polarisation I_0 , qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage φ entre ΔE et ΔI .

Soit :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{Eq. III. 8})$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de

Fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (\text{Eq. III. 9})$$

L'impédance (ω) est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase ϕ . Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \text{ avec } j\sqrt{-1} \quad (\text{Eq. III. 10})$$

Le module s'exprime selon :

$$|Z| = (Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)^{1/2} \quad (\text{Eq. III. 11})$$

Et la phase :

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}}\right) \quad (\text{Eq. III. 12})$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permet de distinguer les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Ainsi, les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être différenciées : les phénomènes électrochimiques rapides, tels que le transfert de charge, se manifestent dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents, tels que le transport de matière par diffusion et adsorption, apparaissent aux basses fréquences.

Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) offre plusieurs avantages. Elle permet de déterminer avec précision la vitesse de corrosion, même lorsque le métal est recouvert d'une couche protectrice. La SIE permet également d'évaluer le taux d'inhibition, de caractériser divers phénomènes de corrosion tels que la dissolution, la passivation et la piqûration, ainsi que d'étudier les mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique[2].

III.5.2. Spectroscopie FTIR (IR a transformée de Fourier)

La spectroscopie infrarouge est certainement l'une des techniques d'analyse les plus importantes dont disposent les scientifiques d'aujourd'hui. L'un des grands avantages de l'infrarouge est le dosage de n'importe quel échantillon dans pratiquement n'importe quel état peut être étudié. Les liquides, solutions, pâtes, poudres, films, fibres, gaz et surfaces peuvent tous être examinés avec un choix judicieux de technique d'échantillonnage.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'idée d'interférence de rayonnement entre deux faisceaux pour produire un interférogramme. Le dernier est un signal produit en fonction du changement de longueur de trajet entre les deux poutres. Les deux domaines de distance et de fréquence sont interconvertibles par le méthode mathématique de transformation de Fourier [6].

Il existe différents modes de FTIR : en transmission, en réflexion et en réflectance totale atténuée (ATR). Le FTIR en transmission nécessite la préparation de l'échantillon dans un matériau transparent aux infrarouges, tel que des pastilles de KBr ou des cellules en NaCl ou CaF₂, tandis que les autres modes ne nécessitent aucune préparation particulière, sauf, dans certains cas, un prélèvement de l'échantillon.

La caractérisation structurale de l'Agave Americana râpée a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Alpha de la marque BRUKER, piloté par le logiciel Opus 6.5. Cet appareil est équipé d'un accessoire de Réflectance Totale Atténuée (ATR) avec un cristal de diamant robuste [1].

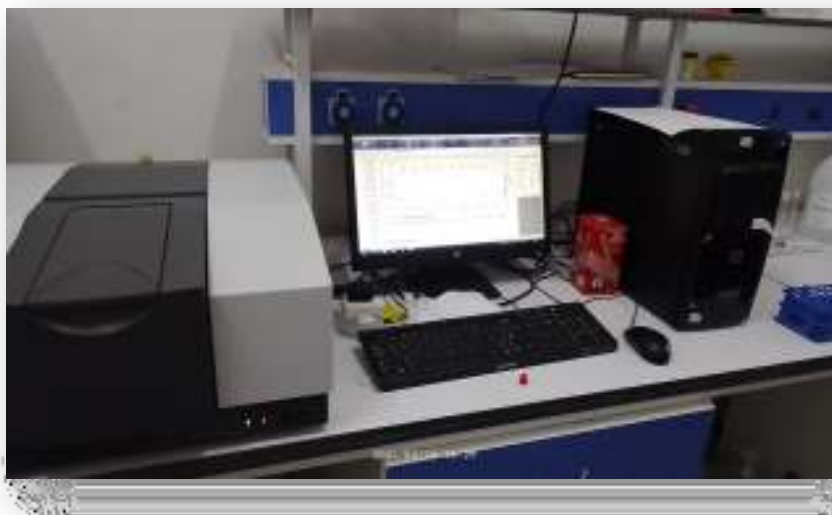


Figure III. 12. Spectromètre à transformée de Fourier.

III.5.3. Spectroscopie d'absorption ultraviolette –visible (UV-vis)

La spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis) est une méthode d'analyse à la fois quantitative et qualitative, reposant sur le phénomène d'absorption de l'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent varier, mais nous nous intéresserons ici uniquement à celles impliquant l'absorption. Lorsqu'une molécule absorbe une partie de l'énergie d'une radiation électromagnétique, cette absorption entraîne une transition électronique du niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur.

Ces modifications de la structure électronique, se produisant à l'échelle moléculaire de la matière, sont précisément décrites par la relation suivante :

$$\Delta E = E_1 + E_2 = h\nu \quad \text{(Eq. III. 13)}$$

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (comme une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. Ce phénomène est décrit par la loi de Beer-Lambert, qui s'exprime par la relation suivante :

$$A = \log(I/I_0) = \epsilon LC \quad \text{(Eq. III. 14)}$$

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

L : Longueur de la cuve.

C : Concentration du substrat.

I et I_0 : Intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu absorbant respectivement[3].

III.5.4. La microscopie optique

La microscopie optique est employée en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal. Elle est également utilisée pour l'observation macroscopique des surfaces des électrodes après immersion dans une solution corrosive, tant en l'absence qu'en la présence d'inhibiteurs [3].



Figure III. 13. microscopie optique.

Références Bibliographiques

- [1] Athmani.S, “Etude de l’efficacité inhibitrice de l’agave americana sur la corrosion d’un acier ordinaire dans 0.5m h2so4 par des techniques électrochimiques, ” Thèse de doctorant Université Badji Mokhtar ,Annaba, 2019.
- [2] Hechiche, N. (2023). *Inhibition de la corrosion de l’aluminium pur et de ses alliages. Approche expérimentale : étude du comportement électrochimique en milieu acide et chloruré en présence d’un inhibiteur vert*, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou).
- [3] Hamani, H. (2015). *Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff. setif: Université Ferhat Abbas–Setif* (Doctoral dissertation, These de doctorat).
- [4] N. Lahiani, R. Sahraoui, “ *Utilisation de l’extrait de feuilles d’olivier sauvage comme inhibiteur de corrosion de l’acier*, ”Mémoire de Master, Ecole Nationale Polytechnique, 2022.
- [5] Ouchenane Sihem,“:Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l’acier A37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur E.Coli , Thèse de doctorant Université Badji Mokhtar Annaba,” 2013.
- [6] Stuart, B. H. (2004). *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [7] A. GHARBI, “ Valorisation d’une plante (Ficus) et application de son extrait comme inhibiteur de corrosion dans les milieux HCl, NaCl,” Master, Université 20 aout1955-Skikda, 2018.
- [8] M. A. Benghalia, Etude de l’effet des flavonoïdes sur la corrosion de l’acier en milieu acide chlorhydrique 1m: application a ruta chalepensis,” Thèse de doctorant Université Hassiba Benbouali ,Chlef,” 2018.
- [9] H. Khennaoui,F. Ghiti, “ *Evaluation des activités antioxydantes, anticholinestérases, antidiabétiques et antimoisissures in vitro des extraits de deux plantes Ambrosia artemisiifolia et Erodium montanum*, ” Mémoire de Master ,Université Frères Mentouri, Constantine, 2022.

IV.1. Feuilles d'olivier

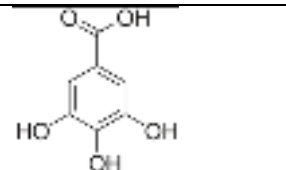
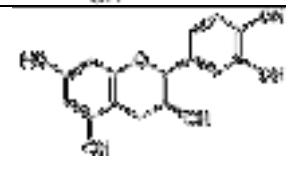
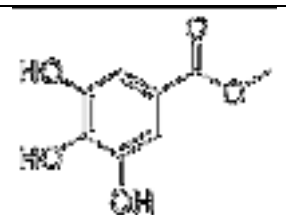
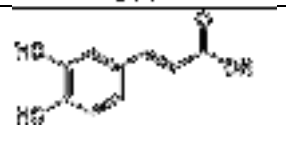
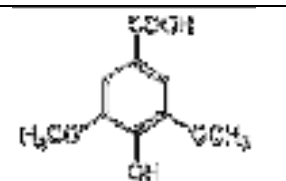
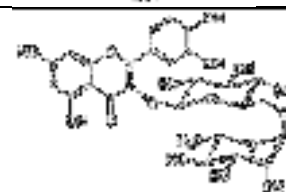
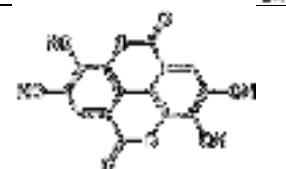
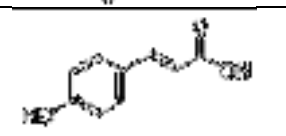
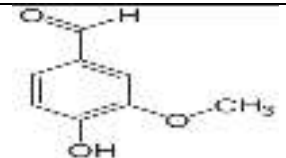
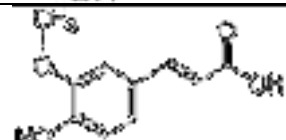
IV.1.1.Composition chimique de l'extrait des feuilles d'olivier et Analyse IR

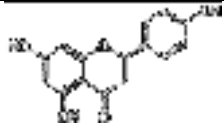
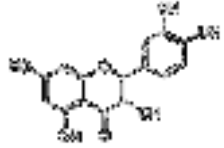

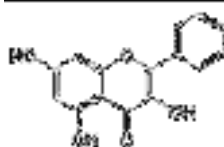
L'extrait des feuilles d'olive est un mélange complexe de composés chimiques naturels qui peuvent varier en fonction de divers facteurs, tels que la variété de l'olivier, les conditions de croissance, le moment de la récolte et la méthode d'extraction. Cependant, voici quelques-uns des composants chimiques courants que l'on trouve souvent dans l'extrait des feuilles d'olive :

1. **Polyphénols** : Les polyphénols sont des composés antioxydants qui sont abondants dans les feuilles d'olive. Parmi eux, l'oleuropéine est l'un des principaux polyphénols présents dans les feuilles d'olive. D'autres polyphénols courants comprennent l'hydroxytyrosol et la tyrosol.
2. **Acides phénoliques** : Les acides phénoliques tels que l'acide caféique, l'acide férulique et l'acide vanillique sont également présents dans les feuilles d'olive et peuvent contribuer à leurs propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires.
3. **Flavonoïdes** : Les feuilles d'olive contiennent également des flavonoïdes tels que la lutéoline, la quercétine et leurs dérivés, qui sont connus pour leurs effets bénéfiques sur la santé.
4. **Saponines** : Les saponines sont des composés amphiphiles qui peuvent être présents dans les feuilles d'olive et qui ont été étudiées pour leurs propriétés antioxydantes, anti-inflammatoires et hypocholestérolémiantes.
5. **Acides gras** : Bien que les feuilles d'olive contiennent généralement moins d'acides gras que les fruits, on peut tout de même trouver des traces d'acides gras insaturés dans l'extrait des feuilles d'olive.
6. **Autres composés bioactifs** : En plus des composés mentionnés ci-dessus, l'extrait des feuilles d'olive peut contenir d'autres composés bioactifs tels que des triterpènes, des lignanes et des tocophérols.

Le tableau suivant regroupe les principaux composants des extraits de feuilles d'olivier avec la concentration relative à chaque composant.

Tableau IV.1. Concentration des principaux composants des extraits de feuilles d'olivier [1-2]

Composant	Nom UICPA	Concentration (µg/g)	
Acide Gallique	acide 3,4,5-trihydroxybenzoïque C ₇ H ₆ O ₅ 170,119 g/mol	3924.61	
Catechine	()-2-(3,4-dihydroxyphenyl)chromane-3,5,7-triol C ₁₅ H ₁₄ O ₆ 290,268 g/mol	306.61	
Gallate de méthyle	3,4,5-trihydroxybenzoate de méthyle C ₈ H ₈ O ₅ 184,1461 g/mol	71.04	
Acide caféique	acide (E) 3-(3,4-dihydroxyphényl)prop-2-énoïque C ₉ H ₈ O ₄ 180,157 g/mol	117.66	
Acide syringique	acide 4-hydroxy-3,5-diméthoxybenzoïque C ₉ H ₁₀ O ₅ 198,172 g/mol	143.81	
Rutine	flavonoïde naturel, C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆ 610,517 g/mol	965.53	
Acide ellagique	polyphénol antioxydant C ₁₄ H ₆ O ₈ 302,192 g/mol	-----	
Acide couramique	acide <i>parahydroxycinnamique</i> (le plus abondant des 3 isomères) C ₉ H ₈ O ₃ 164,158 g/mol	398.15	
vanilline	4-hydroxyl-3-méthoxybenzaldéhyde C ₈ H ₈ O ₃ 152,147 g/mol	2064.73	
Acide férulique	phénylpropanoïde acide 3-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)prop-2-énoïque	413.25	

	$C_{10}H_{10}O_4$ 194,184 g/mol		
Naringénine	de la famille des flavanones, un sous-groupe de flavonoïdes $C_{15}H_{12}O_5$ 272,252 g/mol	613.89	
Quercétine	De la famille des flavonoïdes, plus précisément du sous-groupe des flavonols $C_{15}H_{10}O_7$ 302,235 g/mol	-----	
Acide cinnamique	Acide (E)-3-phényl-prop-2-énoïque $C_9H_8O_2$ 148,158	249.56	
Kaempférol	est un flavonoïde de type flavonol 3,5,7-trihydroxy-2- (4-hydroxyphenyl)-4H-1-benzopyran-4-one $C_{15}H_{10}O_6$ 286,236 g/mol	723.09	

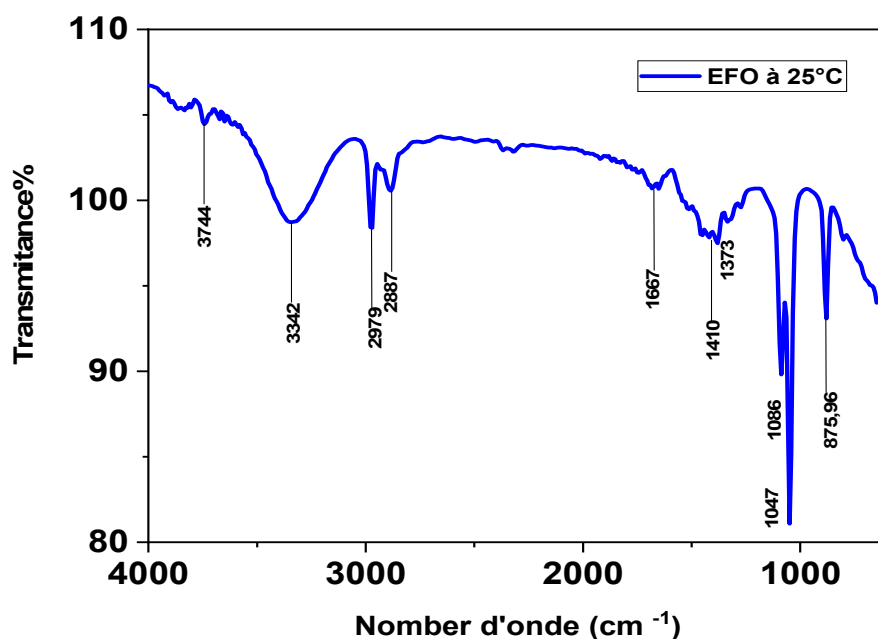


Figure IV. 1. Spectre IR de l'extrait de feuilles d'olivier.

L'interprétation des spectres infrarouges des extraits de feuilles d'olivier peut fournir des informations précieuses sur les composés chimiques présents dans ces extraits. Voici quelques-unes des bandes typiques que l'on peut observer dans un spectre IR d'extraits de feuilles d'olivier, ainsi le tableau suivant regroupe d'une façon sommaire les groupes fonctionnels correspondants :

Tableau IV. 2. Attribution des bandes d'absorption par FTIR

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison	Mode de vibration	Intensité
3200-3400	O-H _{lié} Groupe -OH (alcool) des polyphénols, flavonoïdes et autres composés phénoliques. Cette région peut également contenir des bandes d'absorption dues à l'eau.	Elongation	Forte et large
2900-3000	C-H _{sp3} Groupes -CH ₂ et -CH ₃ des lipides et des composés organiques aliphatiques.	Elongation	Forte
1750	C=O Groupe carbonyle (-C=O) des esters, des cétones ou des acides gras. Les esters de l'acide oléique sont parfois présents dans les extraits de feuilles d'olivier.	Elongation	Forte
1650	C=C ou C=O Groupe carbonyle C=O des acides carboxyliques, des cétones ou des esters. Cette bande peut également être associée aux liaisons doubles des composés insaturés, tels que les acides gras insaturés.	Elongation	Moyenne
1400	C-H _{sp3}	Elongation	Moyenne
1350-1450	O-H	Déformation	Faible
1350	C-H	Déformation	Faible
1000-1200	C-C Bande d'absorption typique des liaisons C-O, présentes dans les polyphénols, les flavonoïdes et d'autres composés phénoliques.	Elongation	Forte
650	O-H hors du plan	déformation	faible
670-700	C=C	Elongation	forte

IV.1.2. Optimisation de la concentration d'extrait des feuilles d'olive dans 1N HCl.

IV.1.2.1. Variation du potentiel à circuit ouvert « PCO ».

La surface de l'acier est composée d'un grand nombre de micro piles, donc elle devient le siège d'un ensemble de réactions élémentaires où les électrons sont émis dans la zone anodique et consommés dans la zone cathodique. Le comportement des matériaux (corrosion ou

passivation) peut être distingué lorsqu'ils sont exposés à des milieux corrosifs en suivant le potentiel de circuit ouvert [3].

Avant d'étudier de manière approfondie le phénomène de corrosion de l'acier, il est très intéressant de suivre d'abord l'évolution de son potentiel d'abandon en fonction du temps dans le milieu HCl contenant diverses quantités d'inhibiteur (allant de 100 à 800 ppm). En effet, les valeurs mesurées de ce potentiel résultent des réactions qui se déroulent à l'interface métal/solution. Cette mesure permet également de connaître le temps d'immersion nécessaire pour établir le régime stationnaire nécessaire aux mesures d'impédance. Il est à noter que la valeur de potentiel mesuré (potentiel libre), ne renseigne pas sur la cinétique électrochimique et donc ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion. Le potentiel de corrosion de l'acier doux a été suivi pour différentes concentrations de l'inhibiteur dans le milieu HCl (1 N), pendant douze heures à température ambiante ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Les courbes obtenues sont présentées sur la figure VI. 2. A titre de comparaison, la courbe obtenue dans le milieu d'étude sans inhibiteur est également tracée.

Nous pouvons distinguer deux comportements différents de l'acier doux immergé dans la solution HCl 1 N :

- En absence d'inhibiteur :

L'évolution du potentiel de l'acier tend vers des valeurs plus positives qui caractérise la formation de produits de corrosion sur la surface (dégradation de métal).

- En présence d'inhibiteur :

Quand les tests sont réalisés en présence d'une faible concentration d'inhibiteur dans une plage de concentration allant de 100 à 300 ppm, le potentiel devient plus positif (plus noble) en raison de l'effet inhibiteur de l'extrait de feuilles d'olivier sur la réaction anodique, ce qui se traduit par la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique, qui peut être attribuée à l'adsorption de l'inhibiteur sur les sites actifs du métal [4]. Toutefois, à des concentrations plus élevées, on constate que le déplacement vers des valeurs plus anodiques devient moins marqué mais il reste toujours plus positif comparé à la solution sans inhibiteur.

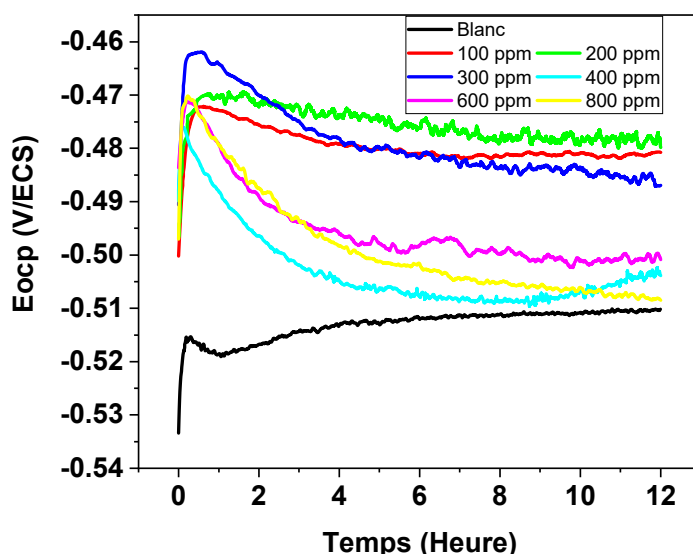


Figure IV. 2. Variation du potentiel à circuit ouvert de l’acier dans HCl 1 N en présence de différentes concentrations d’extrait de feuille d’olivier.

IV.1.2.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation cathodique et anodique du zinc en milieu 1 N N HCl en absence et en présence d’inhibiteur l’extrait de feuille d’olive pour différentes concentrations après 30 min d’immersion dans 1 N HCl sont illustrées dans la figure VI. 3.

Les valeurs des densités de courant de corrosion (i_{corr}) obtenus par extrapolation des droites de Tafel le potentiel de corrosion (E_{corr}) les pentes de Tafel cathodique et anodique (β_a et β_c) L’efficacité d’inhibition (E) pour différentes concentrations en inhibiteur en milieu 1 N HCl sont reportées dans le tableau VI. 3.

L’efficacité inhibitrice E est déterminée par la relation suivante :

$$E = \frac{i_{corr} - i_{corr}(inhb)}{i_{corr}} \times 100 \quad \text{VI. 1}$$

Les valeurs de la résistance de polarisation (R_p) sont calculées par application de la relation de Stern-Geary:

$$R_p = \frac{(\beta_a \times \beta_c)}{2.3 (\beta_a + \beta_c) i_{corr}} \quad \text{VI. 2}$$

Pour estimer l’effet de l’inhibiteur sur les réactions partielles anodiques et cathodiques des mesures de polarisation ont été menées dans le domaine de potentiel de ± 250 mV par rapport au potentiel libre avec une vitesse de balayage de 30 mV/min.

Au début d’immersion et notamment pour les essais sans inhibiteur il apparait que le potentiel de corrosion de l’acier chute vers des valeurs plus électronégative ce qui indique la favorisation

de réaction de réduction et de transfert de l'oxygène vers la surface métallique pour la formation d'une barrière sur la surface de l'électrode.

Les courbes de polarisation nous laissent constater qu'à l'exception de 400 ppm l'ajout de différentes concentrations de l'extrait de feuille d'olive déplacent légèrement (plus marquée pour les 100 ppm) le potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques. Cependant à partir des résultats d'interpolation des droites de Tafel on constate que la densité de courant de corrosion (I_{corr}) diminue avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur notamment pour une concentration 300 ppm. L'efficacité inhibitrice maximale était de l'ordre de 86.62 % pour une concentration minimale efficace « cme » de l'ordre de 300 ppm.

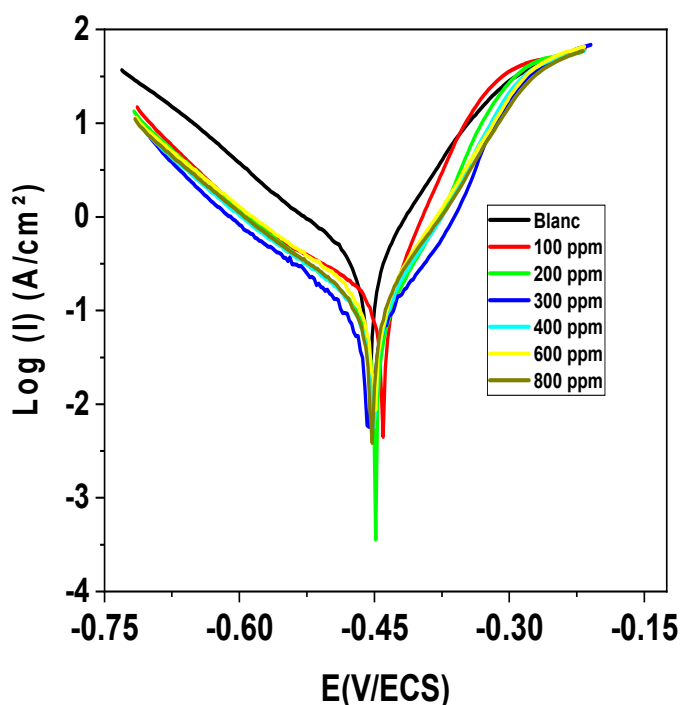


Figure IV. 3. Courbes de polarisation obtenues sur acier dans HCl 1 N sans et en présence de différentes concentrations en extrait de feuilles d'olivier.

Tableau IV. 3. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation obtenues dans 1N HCl en présence de différentes concentrations en inhibiteur.

Cc (ppm)	-Ecorr (mV/SCE)	Icorr (μ A/cm ²)	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	E%
Blanc	454.00	352.32	77.5	142.9	---
100	439.12	186.43	76.1	121.6	47.16
200	448.73	87.43	54.0	136.1	75.21
300	458.93	47.20	47.4	140.2	86.62
400	440.51	68.00	55.7	133.5	80.73
600	445.51	97.45	63.8	136.9	72.38
800	453.60	79.55	65.1	132.1	77.45

IV.1.2. 3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de caractériser le mécanisme de corrosion de l'acier doux dans le milieu corrosif en absence et en présence de l'inhibiteur vert, les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées au potentiel d'abandon dans le milieu corrosif en régime linéaire avec un signal sinusoïdal d'amplitude de 10 mV sur un domaine de fréquence allant de 500 kHz à 100 mHz. Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme des diagrammes de Nyquist. Les spectres d'impédance obtenus au potentiel de corrosion enregistrés, après une durée suffisante pour l'établissement du régime stationnaire dans le milieu HCl en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur (FO), sont présentés dans la figure VI. 4.

Les spectres d'impédance, en représentation de Nyquist, montrent la présence d'une boucle capacitive à hautes et mi- fréquences et d'une dispension à très basses fréquences caractérisant l'initiation d'un nouveau temps de relaxation. Ainsi, nous constatons que les tailles des boucles capacitives, augmentent avec la concentration en inhibiteur. Ce comportement peut être dû à la formation d'une couche protectrice suite à l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier [5]. Il est à noter que la forme de ces diagrammes n'est pas des demi-cercles parfaits, cela est probablement dû à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (acier) [6].

La forme des diagrammes d'impédance nous a conduit à choisir un circuit électrique simple afin d'obtenir les paramètres caractéristiques de l'interface électrochimique métal/électrolyte. En utilisant le logiciel de simulation électrique Zview et EC-Lab, une modélisation de l'interface métal / électrolyte a été réalisée par l'intermédiaire d'un circuit électrique équivalent

(figure IV.4). Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance a été obtenu en utilisant ce modèle.

L'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{R_{tc(inh)} - R_{tc(Blanc)}}{R_{tc(inh)}} \quad \text{IV. 3}$$

$R_{tc(Blan)}$ et $R_{tc(inh)}$ représentent, respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charge en absence et en présence de l'inhibiteur EFO. Les valeurs des paramètres électrochimiques pour différentes concentrations en inhibiteur obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimique en utilisant le circuit électrique équivalent sont rassemblées dans le tableau IV. 4.

D'après ce tableau, nous constatons que l'ajout de l'extrait de Feuille d'olivier « EFO » fait diminuer la valeur de la capacité de la double couche (Cdl) et augmente celle de la résistance de transfert de charge (Rtc). La diminution de la valeur de Cdl par rapport au blanc peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à l'interface acier / électrolyte conduisant à la formation d'une couche protectrice [7].

Le tableau IV. 4. montre aussi que l'efficacité d'inhibition de l'extrait est proportionnelle à la concentration de l'inhibiteur EFO et atteint une valeur maximale de 87 % pour une concentration optimale de 300 ppm. A titre indicatif, l'efficacité d'inhibition calculée à partir des résultats de l'impédance électrochimique, montre la même tendance que celles obtenues par des courbes de polarisation.

La variation de l'efficacité inhibitrice (EI) déterminée par les deux méthodes, à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, en fonction de la concentration de l'extrait de FOS dans HCl 1 M est présentée dans le Figure IV. 5

Les valeurs d'efficacité d'inhibition déterminées par la SIE étaient légèrement inférieures à celles déterminées par les courbes de Tafel, des constats similaires concernant cette différence ont déjà été rapportés [8].

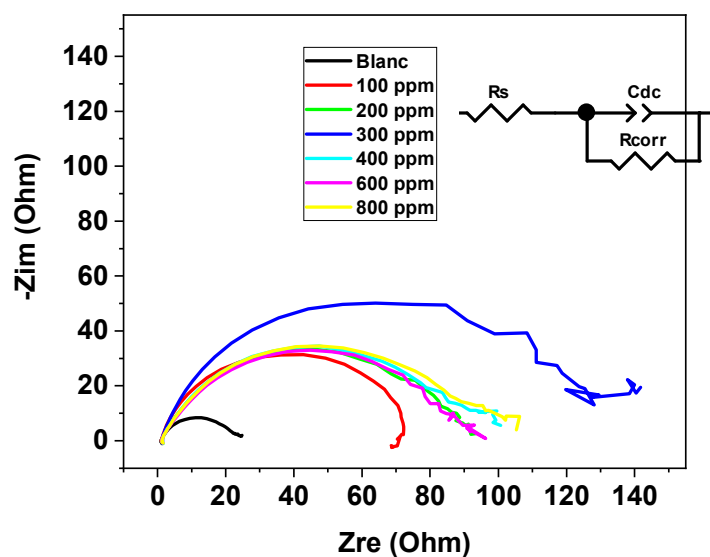


Figure IV. 4. Diagrammes SIE obtenus sur acier dans HCl 1 N en présence de différentes concentrations en extrait de feuilles d’olivier.

Tableau IV. 4. Paramètres électrochimiques des diagrammes SIE obtenus dans 1N HCl en présence de différentes concentrations en inhibiteur.

Cc ppm	Re $\Omega .cm^2$	CPEdc $mFs^{(n-1)} cm^2$	ndc	Rtc $\Omega.cm^2$	Rp $\Omega.cm^2$	E %
blanc	1.024	0.802	0.81	22.6	45.12	
100	1.12	0.159	0.88	73.13	68.68	69.10
200	1.20	0.180	0.86	89.5	93.00	74.75
300	1.48	0.190	0.85	132.5	144.80	83.02
400	1.17	0.270	0.80	92.30	92.90	75.63
600	1.14	0.301	0.78	89.79	90.4	74.94
800	1.26	0.264	0.80	94.9	94.4	76.69

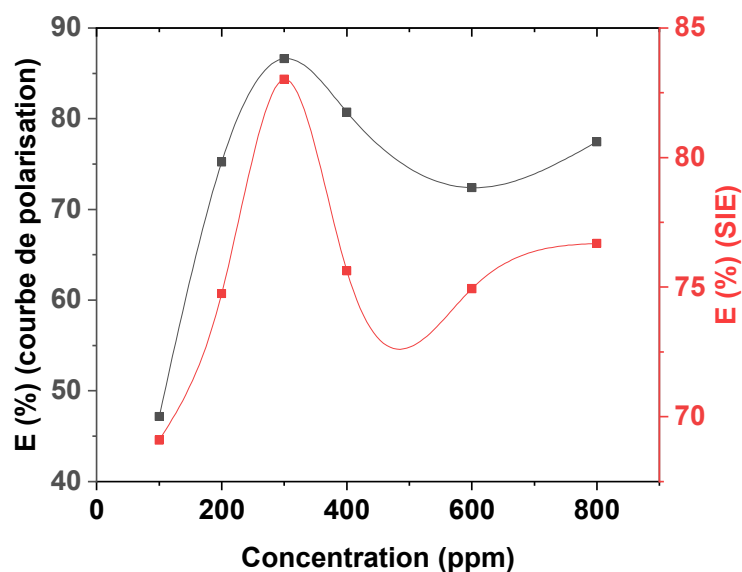


Figure IV. 5. Efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier en fonction de la concentration en extrait des feuilles d'olivier calculée à partir des densités de courant de corrosion et à partir des résistances de transfert de charge

IV.1.3. Morphologie de surface

La figure IV. 6. montre des images de microscopie optique de la surface d'acier avant et après immersion dans HCl 1 M, en l'absence et en présence de l'EEO pendant 12 h. La morphologie de la surface de l'acier polie après exposition à la solution corrosive (la figure IV.a), montre que l'échantillon est fortement endommagé et corrodé avec l'apparition de plusieurs points de couleurs orangé signe d'une corrosion localisée. Ceci nous laisse conclure que le substrat subit une corrosion uniforme et par piqûre en même temps. Cependant, en présence de 400 ppm d'extrait de feuilles d'olivier, les images de microscopie optique montrent une attaque réduite. L'attaque est encore moins prononcée en présence de 400 ppm. Cette réduction de la corrosion peut être attribuée à l'effet inhibiteur de l'extrait de feuilles d'olivier, qui diminue la vitesse de corrosion du substrat. La combinaison de la corrosion uniforme et de la corrosion par piqûres est un phénomène courant dans les processus de corrosion des métaux, et l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion tels que l'extrait de feuilles d'olivier peut atténuer efficacement cette corrosion, comme le montrent les images obtenues au microscope optique.

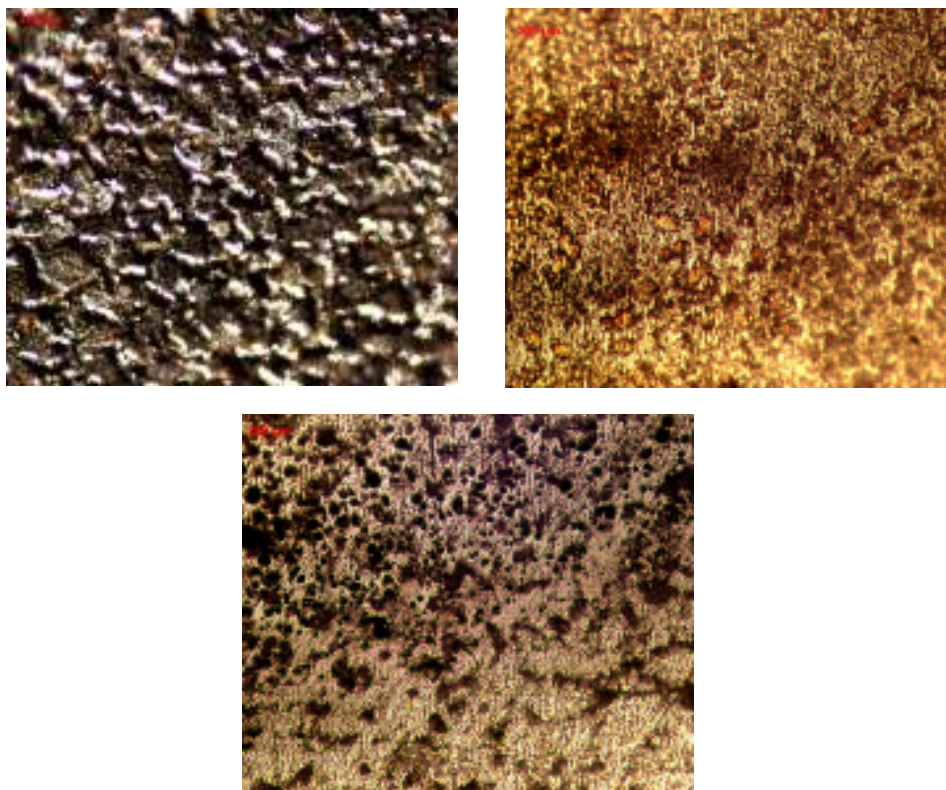


Figure IV. 6. Images microscope optique de la surface d'acier au carbone : a) après immersion dans HCl 1 M, b) en présence d'extrait de feuille d'olive à 300 ppm c) 400 ppm pendant 12 h à 25°C.

IV.2. Feuilles Ficus Elastica

IV.2.1. Composition chimique et Analyse IR de l'extrait des feuilles Ficus Elastica

Ficus Elastica, qui appartient à la famille des Moraceae communément appelée figue de caoutchouc est un arbre d'ornement populaire cultivé dans le monde entier. Il est cultivé à l'intérieur dans des climats plus frais et à l'extérieur dans les climats tropicaux chauds où il pousse jusqu'à un grand arbre étalé spectaculaire avec de grandes feuilles brillantes attrayantes. Les informations sur les groupes fonctionnels contenus dans les molécules organiques extraites des feuilles de Ficus Elastica peuvent être efficacement détectées par le FTIR.

La figure VI. 7. montre le spectre infrarouge de l'extrait de Ficus Elastica un pic significatif et large apparaissant à 3325 cm^{-1} est attribué aux groupes O-H liés par liaison hydrogène (alcool) ou à la bande large d'étirement N-H de l'amine. Le groupe carboxylique O-H avec une bande large a été identifié à une fréquence de 2970 cm^{-1} .

Le pic à 2877 cm^{-1} correspond à l'étirement C-H (sp^3) du N- CH_2 . Le pic d'absorption à 1635 cm^{-1} correspond aux groupes carbonyle C=O. Le pic d'absorption à 1543 cm^{-1} est attribué aux amines primaires NH.

Les valeurs de bande à 1465 et 1373 cm^{-1} sont dues à la présence du groupe alkyle C-H et à l'étirement C-N aromatique.

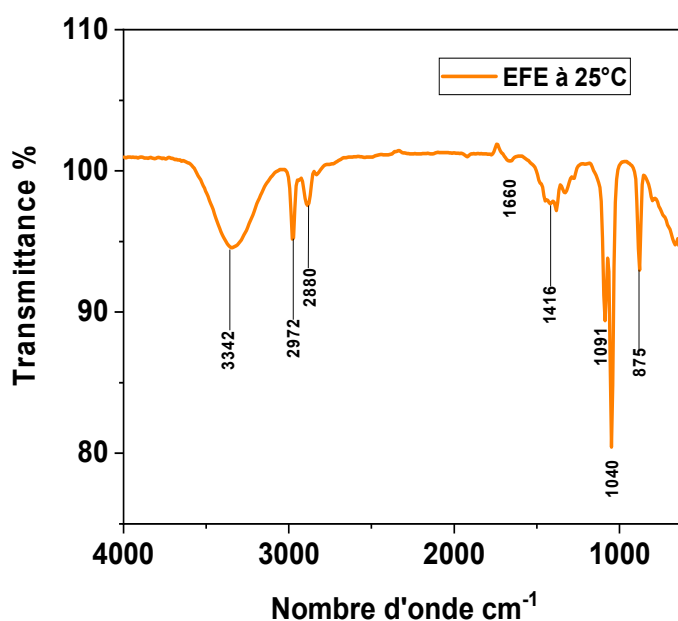


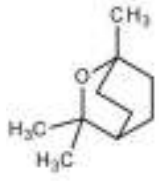

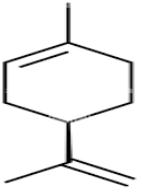
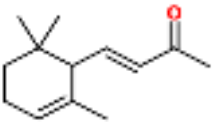
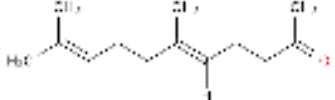


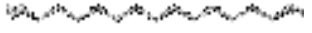
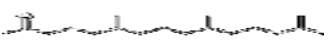

Figure IV. 7. Spectre IR de l'extrait des feuilles Ficus elastica

Le pic à 1049 cm^{-1} est associé à la vibration de la liaison C-O. Par conséquent, la présence d'alcool, d'amines, d'acide carboxylique, etc. dans l'extrait de feuilles de caoutchouc répond aux critères des inhibiteurs de corrosion organiques et suggère également qu'il peut être un bon inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans un milieu acide.

Les composés aliphatiques (52,0%) se retrouvent dans les proportions les plus élevées dans l'huile volatile de F. Elastica (Tableau IV. 5). Les monoterpènes (32,6%) et les sesquiterpènes oxygénés (11,0%) étaient également proéminents.

Les constituants principaux comprennent la 6,10,14-triméthyl-2-pentadécane (25,9%), la géranyl-acétone (9,9%), l'hénicosène (8,4%) et le 1,8-cinéole (8,2%). Les autres composés notables étaient le penta décanal (6,1%), le trans-nérolidol (0,8%), la (E) - β -ionone (3,9%) et l'heptadécane (3,3%). Une composition restreinte servant au calcul de la masse molaire est représentée dans le Tableau VI.5.

Tableau IV. 5: Principaux constituants de l'extrait Ficus Elastica

Constituants	Structure moléculaire	Pourcentage en extrait (%)	Masse molaire (g/mol)
1,8-Cineol		10	154.25
Naphtalène		4	128.25
Limonène		2	136.23
Ionone		9	192.30
Geranyl acetone		11	194.31
Oxyde de caryophyllène		7	220.35
Heptadécane		6	240.47
Pentadécanal		8	212.42
6,10,14-triméthyl-2-pentadécanone		30	268.48
Hénicosène		11	294.44

IV.2.2. Optimisation de la concentration d'extrait des feuilles Ficus Elastica dans 1N HCl

IV.2.2. 1. Courbe de polarisation

La figure VI.9 présente les courbes de polarisation cathodique et anodique d'acier dans un milieu 1 N HCl en l'absence et en présence de différentes concentrations d'extrait de Ficus

Elastica après 30 minutes d'immersion. Les valeurs des densités de courant de corrosion (I_{corr}), du potentiel de corrosion (E_{corr}), des pentes de Tafel cathodique et anodique (β_c et β_a) et de l'efficacité inhibitrice (E%) ont été obtenues grâce à l'extrapolation des droites de Tafel dans 1N de HCl. Le tableau IV.5 présente toutes les valeurs obtenues.

Une première analyse des courbes obtenues montre que l'inhibiteur entraîne une diminution des courants partiels cathodiques tandis que les courbes anodiques sont très peu affectées. En outre, on observe un déplacement des valeurs du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques (Figure IV.8). Cela suggère que l'extrait joue le rôle d'un inhibiteur cathodique. Toutefois, l'évolution du potentiel à circuit ouvert « OCP » en fonction du temps d'immersion de l'électrode dans la solution agressive sans et en présence de différentes teneurs en inhibiteur (Figure IV. 9) montre qu'à l'exception de la solution en présence de 200 ppm, un léger déplacement de l'OCP vers des potentiels positifs (entre 10 et 30 mV) qui soutient l'idée que l'extrait agit comme un inhibiteur anodique réduisant la tendance du métal à se corroder. De plus, on observe qu'en absence d'inhibiteur l'évolution du potentiel du substrat débute par un faible déplacement vers des potentiels anodiques suivi par une faible augmentation des potentiels durant toute la période d'essai. Cependant, dans le cas de la solution inhibée, les potentiels se déplacent vers des valeurs plus anodiques au début d'immersion suivie d'une nette diminution, pour ensuite se stabilisent après environ quatre heures d'immersion. Ces observations peuvent confirmer la nature mixte. Lorsque l'extrait est ajouté au milieu corrosif, cela entraîne une réduction significative des densités de courant cathodique (voir Figure IV. 8). Cependant, cette valeur limite est de $63.45 \mu A/cm^2$ à une concentration d'inhibiteur de 300 ppm (voir Tableau IV.6). Cette valeur représente la concentration minimale efficace.

Tableau IV. 6. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation obtenues dans 1N HCl en présence de différentes concentrations en inhibiteur.

Cc (ppm)	-Ecorr (mV/SCE)	Icorr ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	E%
Blanc	454.00	352.32	77.5	142.9	-----
100	479.5	173.29	65.1	130.00	50.81
200	472.7	167.89	57.9	125.50	52.36
300	455.24	63.45	50.2	159.3	81.99
400	473.29	166.73	63.2	128.80	52.67
600	471.01	167.59	63.8	133.30	52.47
800	484.66	117.90	70.3	119.70	66.54

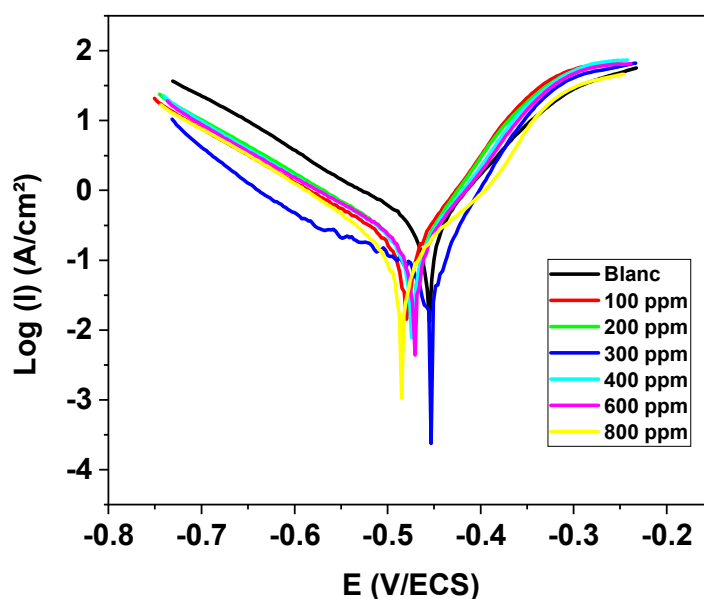


Figure IV.8. Courbes de polarisation obtenues sur acier dans HCl 1 N en présence de différentes concentrations en extrait de feuilles de Ficus Elastica.

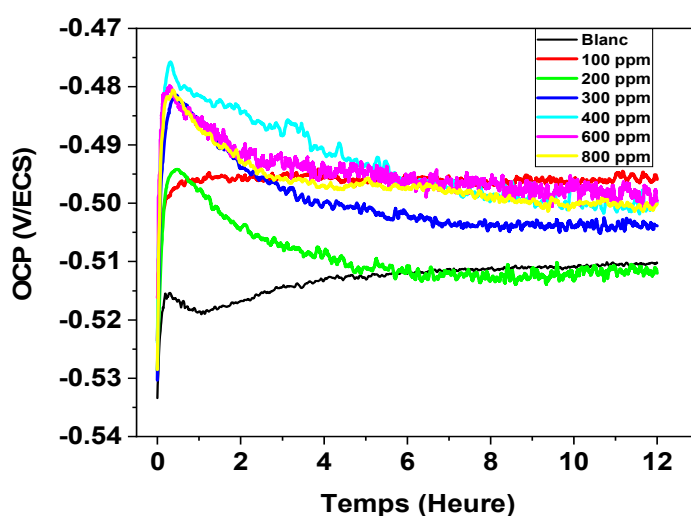


Figure IV. 9. Variation du potentiel à circuit ouvert de l'acier dans HCl 1 N en présence de différentes concentrations en extrait des feuilles d'Elastica.

IV.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

La caractérisation électrochimique de l'inhibiteur est mieux faite avec les diagrammes SIE car elle nous permet de faire une analyse plus complète du mécanisme que celle avec les méthodes stationnaires, elle permet aussi de bien séparer les mécanismes qui se mettent en place lors du processus d'inhibition, les propriétés du film et le mécanisme de transfert de charges. Les Diagrammes d'impédance obtenus pour des fréquences allant de 100 kHz à 100 mHz au potentiel à circuit ouvert pour l'acier doux à 1 N HCl en présence de diverses concentrations

en inhibiteur sont représentés sur la Figure IV. 10. Tous les diagrammes affichent à haute est mi- fréquences une seule boucle capacitive et ne sont pas parfaites (demi-cercles). La différence a été attribuée à la dispersion de fréquence. Le fait que les diagrammes d'impédance ont un aspect semi-circulaire montre que la corrosion de l'acier est contrôlée par un procédé de transfert de charge, et la présence de l'inhibiteur ne modifie pas le mécanisme de la dissolution de l'acier dans HCl. La Figure IV. 10 montre que l'augmentation de la concentration en inhibiteur résulte d'une augmentation de la taille du demi-cercle, ce qui est une indication de l'inhibition du processus de corrosion. Nous observons de plus que le diamètre de la boucle capacitive qui représente, rappelons-le, la résistance de transfert de charges (R_{tc}), est plus important dans le cas de l'électrode immergée dans la solution inhibée, que dans le cas du témoin (solution non inhibée). Un film protecteur à base d'inhibiteur seul ou en mélange avec les produits de dissolution du substrat s'est formé et déposé à la surface du métal après la simple immersion de ce dernier dans la solution contenant les molécules dissoutes de l'inhibiteur. D'un autre côté, la taille du spectre d'impédance augmente également avec la concentration de l'inhibiteur et la valeur de R_p , déterminée à partir de la différence entre la limite basse fréquence et la limite haute fréquence de la partie réelle de l'impédance totale, atteint son maximum à la concentration de 300 ppm. Cette concentration définie comme étant la concentration minimale efficace « cme » offre la meilleure protection contre la corrosion avec une efficacité de l'ordre de 80.86 %.

Tableau IV. 7. Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes SIE obtenus dans 1N HCl en présence de différentes concentrations en extrait de feuille d'Elastica.

Cc ppm	Re $\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPEdc $\text{mFs}^{(n-1)} \text{cm}^2$	ndc	Rtc $\Omega \cdot \text{cm}^2$	E %
Blanc	1.024	0.802	0.81	22.6	-----
100	0.994	0.363	0.80	51.97	56.51
200	1.022	0.474	0.78	55.32	59.14
300	1.220	0.106	0.91	118.1	80.86
400	1.00	0.323	0.81	65.58	65.54
600	1.104	0.314	0.80	62.00	63.55
800	1.419	0.731	0.70	101.5	77.74

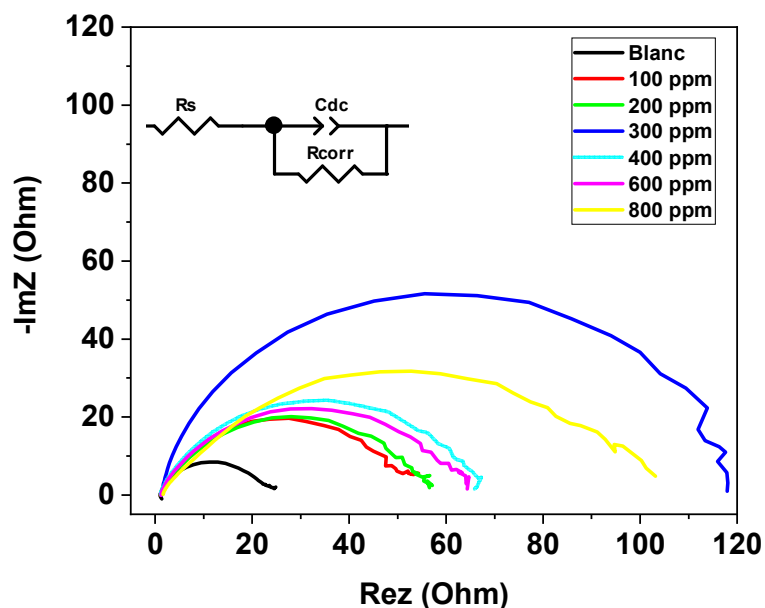


Figure IV. 10. Diagrammes SIE obtenus sur acier dans HCl 1 N en présence de différentes concentrations en extrait de feuilles de Ficus Elastica.

IV.2.3. Morphologie de surface

La figure présente les images MO (grossissement x500) des surfaces d'acier après tests de polarisation dans une solution de HCl 1 M contenant différentes concentrations d'inhibiteur. Il a été montré dans le paragraphe précédent (Figure IV. 11) que la surface d'acier exposée à la solution de HCl 1 M était sévèrement corrodée car toute la surface de l'acier était endommagée, ce qui a entraîné l'apparition d'une forte densité de piqures larges et profondes sur la surface de l'acier. Lorsque 100 ppm de l'extrait ont été ajoutés à la solution de HCl 1M (Figure IV. 11), de graves dommages ont été observés uniformément sur la surface de l'acier. En outre, une légère attaque a été observée sur la surface de l'acier avec les particules agglomérées lorsque les aciers ont été immergés dans des solutions de HCl 1 M contenant 300 et 800 ppm. La surface lisse pourrait être due à la formation d'un film sur la surface en acier par l'adsorption de l'espèce d'inhibiteur. Cependant, la surface d'acier immergée dans des solutions de HCl 1 M contenant 400 et 600 ppm a subi une corrosion moins importante.

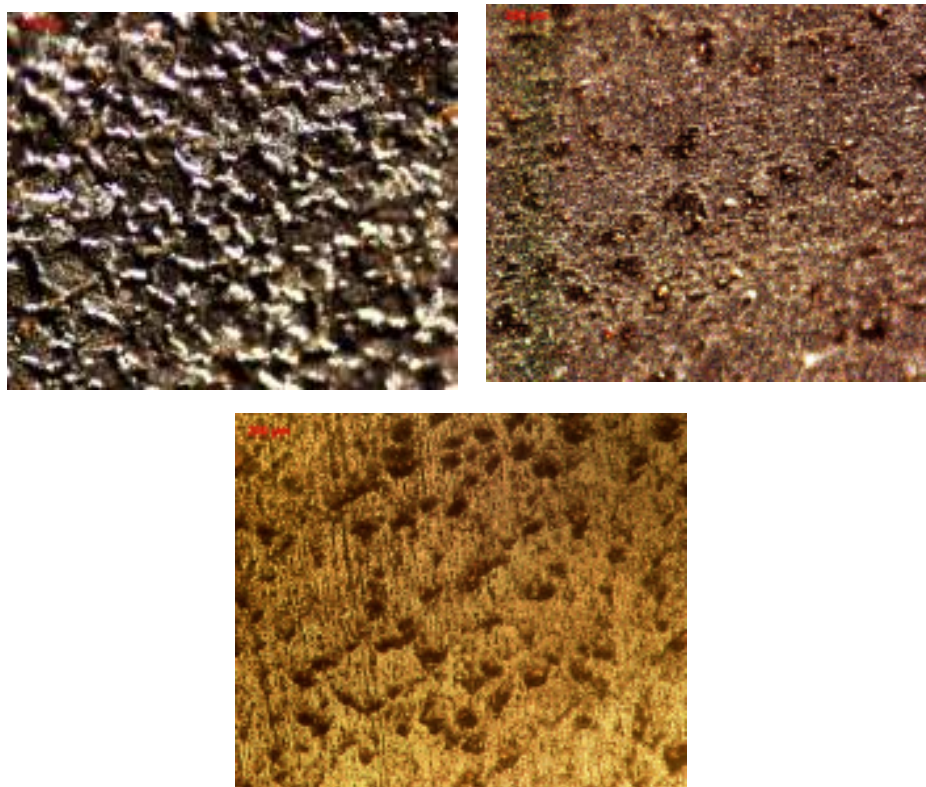


Figure IV. 11. Images microscope optique de la surface d'acier au carbone : a) après immersion dans HCl 1 M, b) en présence d'extrait de feuille de Ficus d'Elastica à 300 ppm c) 400 ppm pendant 12 h à 25°C.

IV.3. Ecorce d'orange

IV.3. 1. Composition chimique de l'extrait d'écorce d'orange et analyse IR

L'écorce d'orange, également appelée flavédo (épicarpe) et albédo (mésocarpe), à une composition chimique riche et variée [12]. Voici les principaux composants:

➤ Sucres

Les sucres prédominants sont le glucose, le fructose et le saccharose. Le saccharose et le glucose sont les plus abondants dans les stades précoces et de maturation de l'écorce.

➤ Vitamines et minéraux

L'écorce contient des quantités significatives de vitamine C, de différents acides organiques et de sel de potassium [13]. Le flavédo renferme aussi des pigments caroténoïdes et des vitamines en très faible quantité.

➤ Huiles essentielles

Les huiles essentielles représentent généralement entre 90 % et 95 % de l'extrait d'écorce d'orange. Ces huiles contiennent principalement des composés terpéniques, tels que le limonène, le myrcène, le linalol et le citral (voir Tableau IV. 8)

➤ Flavonoïdes :

Les flavonoïdes sont des composés phénoliques présents dans l'écorce d'orange. Ils sont responsables de la couleur et de l'arôme caractéristiques de l'orange. Leur pourcentage peut varier, mais généralement, ils représentent entre 1 % et 2 % de l'extrait. Parmi les flavonoïdes, on trouve les citroflavonoïdes (Figure IV. 12), qui sont situés spécifiquement dans l'écorce d'orange. Ce sont des pigments neutralisant les radicaux libres. Ils sont antioxydants et améliorent l'absorption de la vitamine C. Les bioflavonoïdes des oranges sont riches en rutine, hespéridine, éryodyctol et naringénine [14].

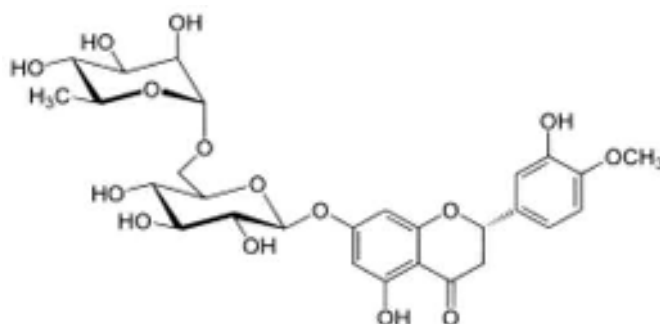


Figure IV. 12. Structure des citroflavonoïdes.

➤ Anthocyanes

Les anthocyanines sont des flavonoïdes porteurs d'une charge sur l'oxygène d'hétérocycles C [15].

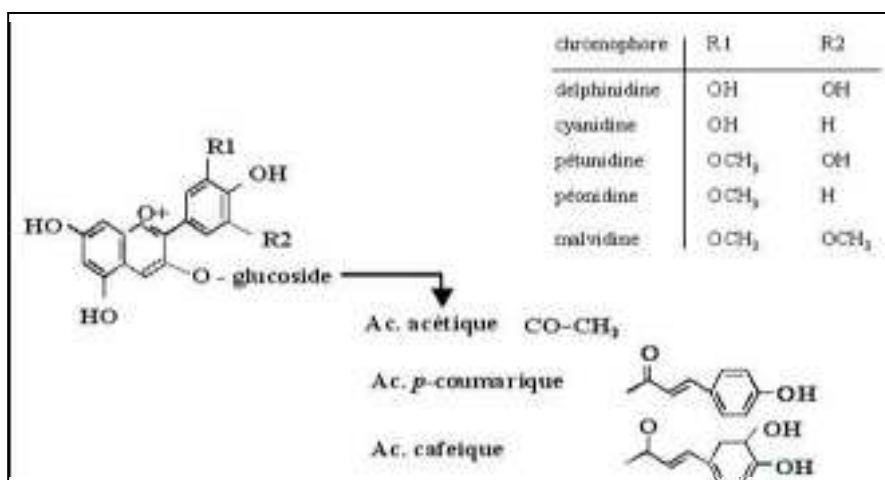


Figure IV. 13. Principales anthocyanes présentes dans l'écorce d'orange

➤ Les caroténoïdes

Les caroténoïdes (Figure IV. 14) représentent un ensemble de pigments liposolubles jaune orangé, présents naturellement dans les fruits, les légumes, les graines, les algues, les bactéries et les champignons. Se rencontrent dans la partie externe du péricarpe des fruits [16]. STEWART a montré que la bêta-citraurine C₃₀H₄₀O₂ apporte une contribution majeure à la

coloration orangé brillante de l'écorce. Les Ecorces d'Orange contiennent des pigments, essentiellement des caroténoïdes.

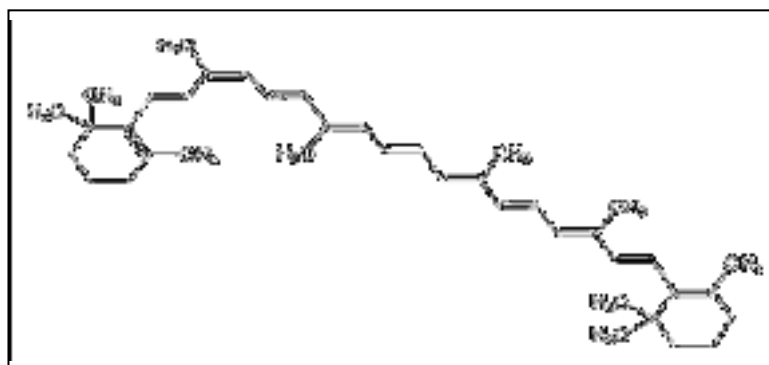


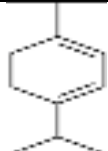

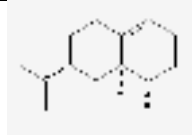

Figure IV. 14. Structure de caroténoïde

En résumé, l'écorce d'orange est une source riche en sucres, fibres, pectines, vitamines, minéraux, huiles essentielles et polyphénols. Sa composition varie selon la variété, la maturité et les conditions de culture.

L'écorce d'orange est composée essentiellement de la cellulose, l'hémicellulose, substances pectiques, des pigments (flavonoïdes, anthocyanines et caroténoïdes) et huiles essentielles. Elle contient également d'autre composés tels que, les glucides, les minéraux et, peu de lipides et de protéines. Les principaux composés chimiques des huiles essentielles des écorces d'orange (tableau IV.8) sont le limonène (89,81 %), β -pinène (4,15 %), α -pinène (1,37 %) et Eremophilene (1,76 %).

Tableau IV. 8. Composition chimique moyenne de l'extrait des d'écorce d'orange.

Nom	%	
α - pinène	1.375% C ₁₀ H ₁₆ Masse molaire=136,234 g/mol	
B-phellandrene	0.518% C ₁₀ H ₁₆ (isomère) Masse molaire=136,234 g/mol	
B- pinène	4.15%% C ₁₀ H ₁₆ Masse molaire=136,234 g/mol	

α - terpinène	0.899% C10H16 Masse molaire=136,234 g/mol	
Limonène	89.81% C10H16 Masse molaire=136,234 g/mol	
Eremophilene	1.765% Formule chimique C15H24 Masse moléculaire 204.35 g/mol	
Non indentifié	0.568	

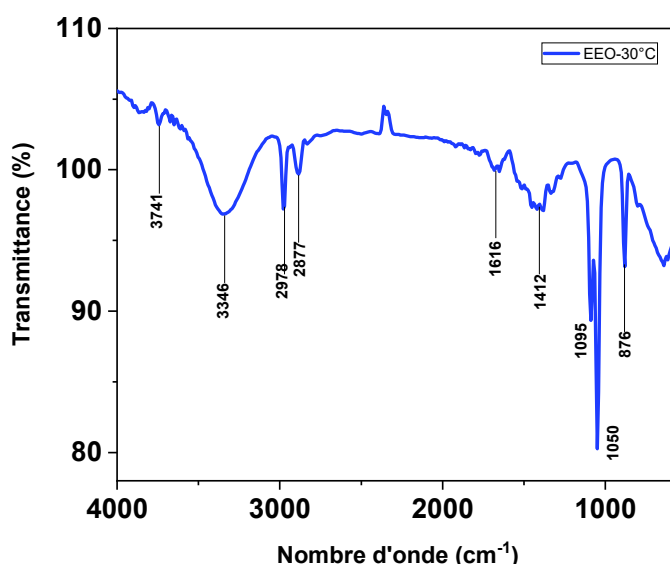


Figure IV. 15. Spectre IR de l'extrait de Feuille d'élastica.

L'analyse par infrarouge de l'écorce d'orange à T=25 °C est représentée sur la figure IV.15. Le spectre IR marque la présence de plusieurs groupes Fonctionnels. Une large et intense pic à la longueur d'onde 3383 cm⁻¹ qui correspond à l'élongation et à la vibration de la liaison O-H qui est due aux liaisons inter et intramoléculaire de composés polymères tels que les alcools, les phénols et les acides carboxyliques, contenus dans la pectine, la cellulose et la lignine. Une bande à 1645 cm⁻¹ qui correspond à un groupement carbonyle attribué à un alcène C=C. Un faible pic à 2976 cm⁻¹, qui pourrait être dû à -N=N-, et un observant une stabilisation à T=98% dans la plage de longueur d'onde de 1812 à 2664 cm⁻¹. Cela signifie qu'il n'y a pas d'absorption de lumière par l'échantillon. Et un pic fort et fin à 1050 cm⁻¹ qui correspond la famille alcool, acide, ester (R-COO-R) C-O. Tandis qu'un pic atteint 876 cm⁻¹ correspond à la vibration d'étirement C-I et C-Cl.

IV.3. 2. Optimisation de la concentration d'extrait d'écorce d'orange dans 1N HCl

Le comportement de l'interface de l'acier au carbone en absence et en présence de différentes concentrations d'EEO « extrait d'écorce d'orange » a été étudié par différentes techniques électrochimiques telles que : le suivi de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et les courbes de polarisation potentiodynamique (méthode de Tafel).

IV.3. 2.1. Potentiel en circuit ouvert (PCO)

Le comportement de l'électrode à l'abandon est représenté par la figure IV.16. Cette figure montre l'évolution temporelle du potentiel libre de corrosion de l'électrode, en absence et en présence d'inhibiteur, durant 12 heures d'immersion. Au début d'immersion, on note une évolution du potentiel de corrosion vers des valeurs positives en absence et en présence d'inhibiteur suivie d'une pseudo-stabilisation. L'accroissement du potentiel de l'acier est attribué à l'adsorption des molécules organiques (sous forme de cations) et déplacement des molécules d'eau ce qui diminue la vitesse des réactions de dissolution. De plus, il semble que la couche formée protège mais pas efficacement la surface de l'électrode.

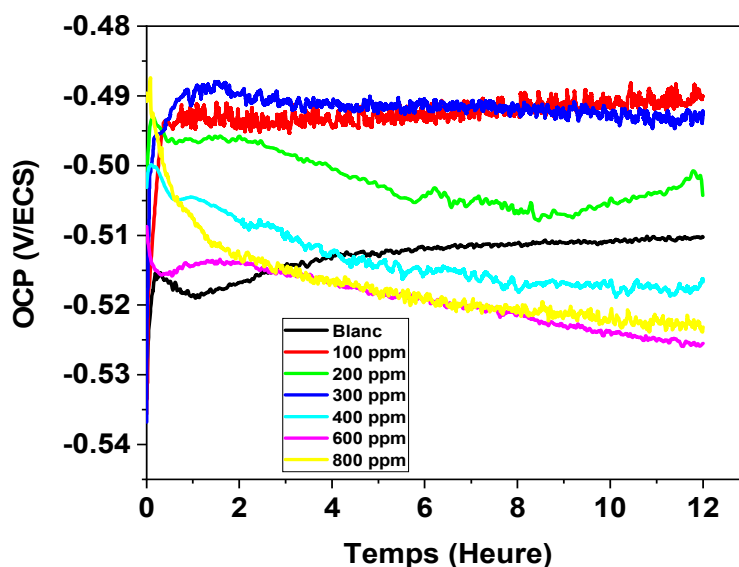


Figure IV. 16. Variation du potentiel à circuit ouvert de l'acier dans HCl 1 N en présence de différentes concentrations d'extrait d'écorce d'orange.

En présence d'inhibiteur dans un domaine de concentration compris entre 100 et 300 ppm, les valeurs du potentiel enregistrées tendent vers des valeurs anodiques et se stabilise dans le même domaine. Tandis que pour des concentrations plus élevées les potentiels se stabilisent à des valeurs plus cathodique que ceux de l'acier immergé dans la solution sans inhibiteur et ceci après un anoblissement du potentiel. Aussi, il est important de noter que ces valeurs sont semblables à la valeur du potentiel libre dans une solution exempte d'inhibiteur, ce qui révèle peut être le caractère mixte de l'inhibiteur, en affectant les deux processus cathodique et anodique [17].

Dans les solutions acides, la corrosion anodique implique le passage des ions métalliques de la surface du métal vers la solution et le processus cathodique implique la décharge d'ions hydrogène pour produire de l'hydrogène gazeux ou une réduction de l'oxygène. L'inhibiteur peut affecter l'un ou l'autre des processus anodiques et cathodiques, ou les deux processus en même temps. En fonction de la concentration d'EEO, le potentiel a légèrement diminué pour atteindre un niveau raisonnablement stable. Il est à noter qu'un composé peut être classé comme inhibiteur de type anodique ou cathodique lorsque la variation de l' E_{corr} est supérieure à 85 mV [18]. Étant donné que le plus grand déplacement présenté par l'EEO est de 20 mV. On peut en conclure que la molécule a agi comme un inhibiteur de type mixte [17].

IV.3. 2.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation en absence et en présence d'EEO, à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à 25°C sont présentées sur la figure IV. 18. Au vu des résultats obtenus sur la figure IV. 17, l'ajout des différentes quantités de l'inhibiteur au milieu corrosif provoque une diminution importante de la densité du courant en déplaçant à la fois les branches de polarisation anodique et cathodique. On observe aussi, que les deux branches, loin de E_{corr} , sont similaire avec et sans inhibiteur, et conservent leur linéarité, ce qui indique que les réactions, d'oxydation du Fer et de réduction d'hydrogène, sont sous contrôle d'activation pure (mécanisme de transfert de charge) et que l'addition des inhibiteurs ne modifie pas le mécanisme de ce processus.

Le tableau IV. 9. regroupe les différents paramètres des tracés de Tafel linéaires : potentiel de corrosion (E_{corr}), pentes de Tafel, cathodique et anodique (β_c et β_a , respectivement), densité de courant de corrosion (i_{corr}), et efficacité d'inhibition. Une inspection des données du tableau révèle qu'à 298K :

La diminution significative de la densité du courant ($d'i_{corr}$) avec l'augmentation de la concentration en EEO, démontrait en outre que l'effet inhibiteur de cet inhibiteur vert se produit par la formation d'un film bloquant les sites actifs cathodiques et anodiques de la surface métallique par adsorption.

Avec l'augmentation de la concentration d'EEO, l'efficacité inhibitrice a augmenté et a atteint des valeurs maximales de 77.72 %, à 300 ppm, ce qui signifie que des doses plus élevées d'inhibiteur d'extrait conduiraient à un recouvrement de surface plus élevé.

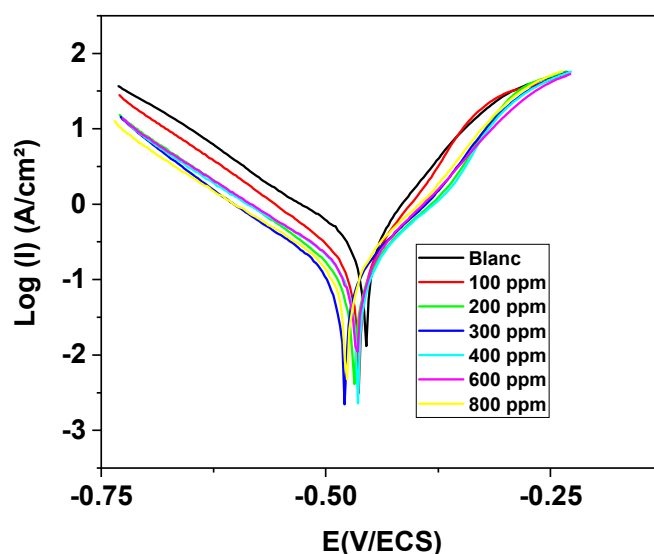


Figure IV.17. Courbes de polarisation obtenues sur acier dans HCl 1 N sans et en présence de différentes concentrations en extrait d'écorce d'orange.

Tableau IV. 9. Paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation obtenues dans 1N HCl en présence de différentes concentrations d'extrait d'écorce d'orange.

Cc (ppm)	-Ecorr (mV/SCE)	Icorr (μ A/cm ²)	β_a (mV/dec.)	β_c (mV/dec.)	E%
Blanc	454.00	352.32	77.5	142.9	----
100	452.03	144.00	59.7	119.0	59.13
200	468.81	90.41	72.1	112.2	74.34
300	479.30	78.48	70.2	122.8	77.72
400	483.00	86.81	60.1	137.2	75.42
600	464.00	117.97	75.7	132.1	66.52
800	466.82	116.77	78.2	131.8	66.85

IV.3. 2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

L'effet de la concentration des inhibiteurs sur la vitesse de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1M à 298K a été évalué par la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus au potentiel de corrosion après 30 min d'immersion, sans et avec addition de la substance naturelle EEO à différentes concentrations ont été enregistrés. Les diagrammes d'impédance de Nyquist (Nyquist EIS) sont représentés sur la figure IV. 18.

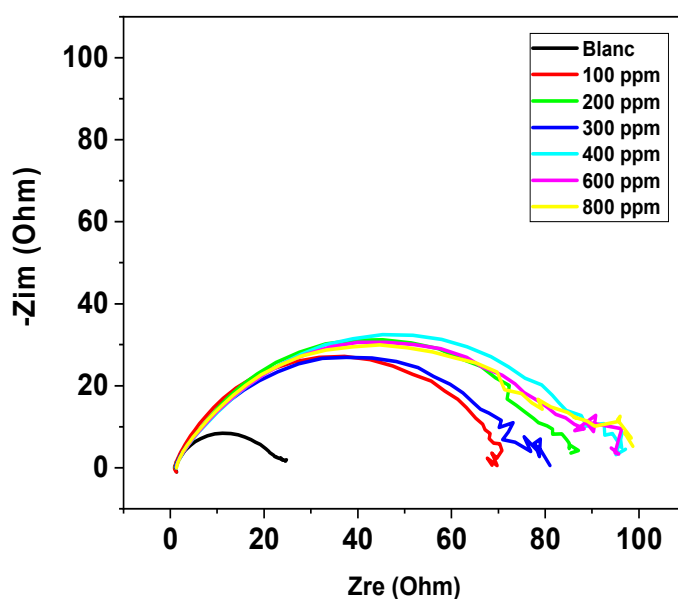


Figure IV. 18. Diagramme SIE en mode Nyquist obtenus sur acier dans HCl 1 N sans et en présence de différentes concentrations en extrait d'écorce d'orange.

Tous les diagrammes de Nyquist (Figure IV. 19) présentaient des demi-cercles et uniques, ayant des profils similaires à la fois en absence et en présence d'inhibiteur, ce qui indique que la présence de l'EEO n'a pas modifié le mécanisme de corrosion et que cette dernière est contrôlée par un processus de transfert de charge. Les valeurs de la résistance de transfert de charge R_{tc} sont les diamètres du demi-cercle (la différence à la fréquence minimale et maximale sur l'axe des réels). La valeur de la capacité de la double couche C_{dl} correspond à la fréquence à laquelle le composant imaginaire de l'impédance est maximale ($-Z_{max}$):

L'analyse des résultats nous permet de constater que :

- ✦ Les valeurs de résistance de transfert (R_{tc}) deviennent plus importantes avec l'augmentation de la concentration de l'extrait. L'efficacité inhibitrice évolue de la même façon que la résistance de transfert de charge (R_t) et atteint une valeur maximale de

76.83%.

- ✦ Lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente, nous remarquons que l'augmentation de la taille de la boucle capacitive, qui peut être attribuée au processus de transfert de charges, est bien marquée et que la valeur de l'impédance obtenue dans le cas du témoin est plus faible que celles obtenues avec l'EEO. Ce résultat traduit l'influence de l'inhibiteur sur le processus à l'interface.
- ✦ Les paramètres d'impédance (tableau IV.10) montrent une augmentation de résistance de transfert de charge, une diminution de la capacité de la double couche électrique et une augmentation des valeurs d'efficacité inhibitrice au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, ces résultats indiquent que l'extrait inhibe le processus de la corrosion de l'acier par un mécanisme d'adsorption..

Tableau IV.10. Paramètres électrochimiques déduits des diagrammes SIE obtenus dans 1N HCl en présence de différentes concentrations en inhibiteur.

Cc ppm	Re $\Omega \cdot \text{cm}^2$	CPEdc $\text{mFs}^{(n-1)} \text{cm}^2$	ndc	Rtc $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Rp $\Omega \cdot \text{cm}^2$	E %
blanc	1.24	0.803	0.81	22.60	24.54	-----
100	0.88	0.327	0.83	69.37	68.65	67.42
200	0.99	0.302	0.80	83.09	85.44	72.80
300	1.01	0.312	0.77	79.06	80.90	72.32
400	1.13	0.352	0.75	97.57	97.015	76.83
600	1.14	0.315	0.76	90.65	94.06	75.06
800	1.21	0.261	0.77	89.90	98.06	74.86

IV.3. 4. Morphologie de Surface

La figure IV. 19. montre des images de microscopie optique de la surface d'acier avant et après immersion dans HCl 1 M, en l'absence et en présence de l'EEO pendant 12 h. La morphologie de la surface de l'acier polie après exposition à la solution corrosive (la figure IV. 19b), montre que l'échantillon est fortement endommagé et corrodé. La figure VI. 19c, montre l'échantillon d'acier après immersion dans une solution de HCl M en présence de EEO. Moins de dommage,

n'est observé sur ces micrographies, ce qui indique que cette formulation inhibitrice peut former du film mince protecteur sur la surface du l'acier au carbone et donc réduire la corrosion.

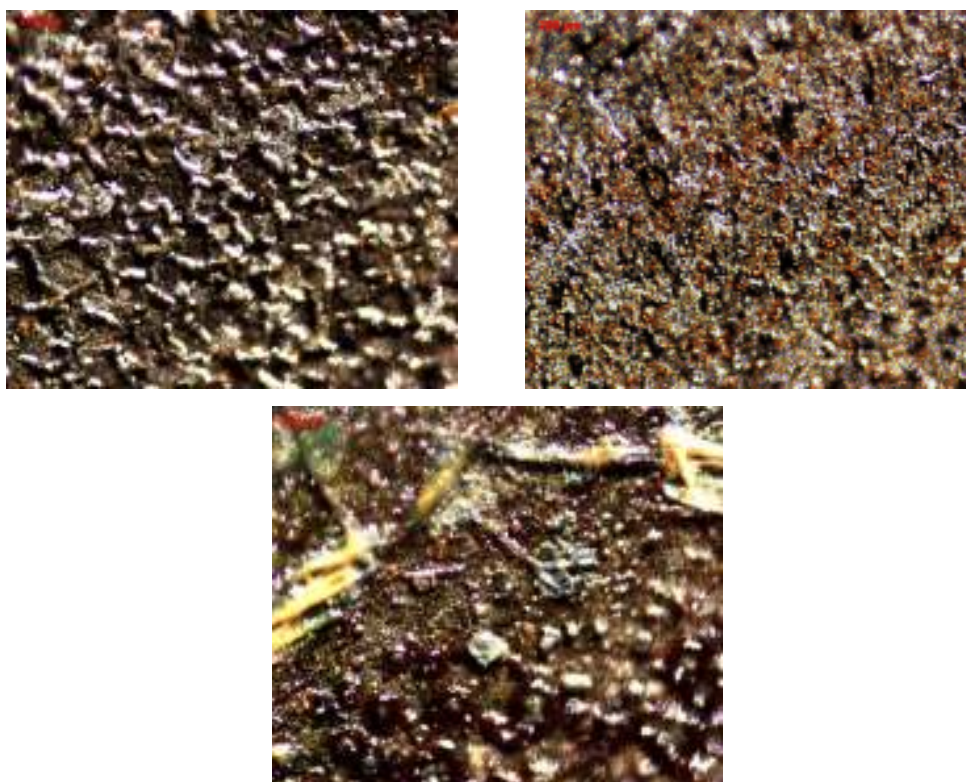


Figure IV.19. Images microscope optique de la surface d'acier au carbone : a) après immersion dans HCl 1 M, b) en présence d'EOO à 300 ppm c) 400 ppm pendant 12 h à 25°C.

Références Bibliographiques

- [1]. Allam Mohamed, l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique, mémoire de master, Université Moulay Taher de Saida 2017.
- [2].R. Rajife, journal of agricultural research, (2022), 610,517,.
- [3]. S.R.Pech, «Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma», Thèse génie de matériaux, INSA de Lyon, 2006.
- [4]. R.Thiruman, S.Dhanraj, M. A. Quraishi. Evaluation of Greener Corrosion-Inhibiting Admixtures for Steel Reinforcements in Concrete, Arabian Journal for Science and Engineering. 2022.
- [5]. A. Berrissoul, A.Berrissoula, A.Ouarhach, F.Benhiba, A.Romane, A.Zarroukd, A.Guenbour, B.Dikici. A.Dafali. Evaluation of Lavandula mairei extract as green inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl solution. Experimental and theoretical approach, Journal of Molecular Liquids. 2020, vol. 313, p. 113-493.
- [6]. K. Jüttner. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. Electrochimica Acta, 1990, vol. 35, pp. 1501-1508.
- [7]. T. Zhang, W. Jiang, H. Wang, et S. Zhang. Synthesis and localized inhibition behaviour of new triazine-methionine corrosion inhibitor in 1 M HCl for 2024-T3 aluminium alloy, Materials Chemistry and Physics .2019, vol. 237.
- [8]. Al-Turkustani, A.M., Arab, S.T. and Al-Qarni, L.S.S. Medicago sativa plant as safe inhibitor on the corrosion of steel in 2.0 M H₂SO₄ solution. Journal of Saudi Chemical Society, 2011, vol. 15, n°1, pp.73-82.
- [9]. A. B. Da Silva, E. D'Elia et al, Corros. Sci., 52 (2010) 788.
- [10]. M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, Corros. Sci., 47(2005) 485.
- [11]. G. Avci, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 317, (2008) 730.
- [12]. R. Khalfa, N. Hamrouche, Etude des résidus d'orange (écorce) par la combinaison de deux approches, chimique et biologique, mémoire de master, Université des frères Mentouri Constantine 1, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie.
- [14]. Boumenikha Kariam, caractérisation physico-chimique des huiles essentielles de trois espèces d'agrumes, mémoire de master 2015, Université de Blida 1.
- [15]. Jagetia, G. C., Venkatesha, V. A., & Reddy, T. K. (2003). Naringin, a citrus flavonone, protects against radiation-induced chromosome damage in mouse bone marrow. Mutagenesis, 18(4), 337-343.

[16]. Ribéreau-Gayon, P. (1968). Les Composés phénoliques des végétaux : par Pascal Ribéreau-Gayon... Dunod.

16. STEWART. I and WHEATON. T. A., Carotenoid in Citrus. Florida Agricu/tural Exp. Sta., Journal series no 4887.

[17]. M. Lebrini, F. Robert H, Vezin, C. Roos. « Eelectrochemical and quantum chemical studies of some indol derivatives as corrosion inhibitors for C38 steel in molar hydrochloric acid», corrosion 201051.

[18]. Bouillant, M.-L., et al. Nouvelles C-glycosylflavones extraites de Spergularia rubra. Phytochemistry, 1979.

Au cours de ce travail de recherche, notre objectif principal a été d'investiguer la capacité d'inhibition de la corrosion de l'acier SAE C1020 dans l'acide chlorhydrique à 1N en utilisant l'extrait de *Ficus elastica*, l'extrait des feuilles d'olive et l'extrait d'écorce d'orange en tant qu'inhibiteurs respectueux de l'environnement, durable et écologique. Notre démarche consistait à évaluer l'efficacité inhibitrice de ces extraits à différentes concentrations (100, 200, 300, 400, 600, 800) ppm afin de caractériser et comprendre leurs mécanismes d'action et d'identifier les concentrations optimales pour une protection maximale contre la corrosion.

L'extrait des feuilles d'olivier est un mélange complexe de composés chimiques naturels dont la composition varie en fonction de divers facteurs tels que la variété de l'olivier, les conditions de croissance, le moment de la récolte et la méthode d'extraction. Les principaux composants identifiés dans l'extrait incluent des polyphénols (comme l'oleuropéine, l'hydroxytyrosol et la tyrosol), des acides phénoliques (tels que l'acide caféique, l'acide férulique et l'acide vanillique), des flavonoïdes (comme la lutéoline et la quercétine), des saponines, des acides gras insaturés et d'autres composés bioactifs comme les triterpènes, les lignanes et les tocophérols. L'analyse spectroscopique, notamment via les spectres IR, a permis de caractériser les bandes d'absorption typiques des différents groupes fonctionnels présents dans l'extrait, confirmant ainsi la diversité des composés chimiques.

En présence d'une faible concentration d'inhibiteur dans une plage de concentration allant de 100 à 300 ppm, le potentiel à circuit ouvert de l'électrode devient plus positif (plus noble) en raison de l'effet inhibiteur de l'extrait de feuilles d'olivier sur la réaction anodique, ce qui se traduit par la formation d'une couche protectrice sur la surface métallique. En effet, Les tests électrochimiques ont montré que l'extrait des feuilles d'olivier agit comme un inhibiteur efficace de la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 N, avec une efficacité maximale de 86,62 % à une concentration optimale de 300 ppm. Les courbes de polarisation et les diagrammes de Nyquist ont révélé que l'extrait forme une couche protectrice sur la surface de l'acier, réduisant ainsi la densité de courant de corrosion et augmentant la résistance de transfert de charge.

Les observations par microscopie optique ont confirmé que la présence de l'extrait réduit significativement l'attaque corrosive sur l'acier comparé au comportement du substrat dans le milieu agressif sans inhibiteur. En somme, l'extrait de feuilles d'olivier représente une méthode prometteuse et respectueuse de l'environnement pour la protection contre la corrosion des métaux en milieu acide.

En second lieu, l'analyse de la composition chimique et de l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de l'extrait des feuilles de Ficus Elastica a révélé la présence de divers groupes fonctionnels tels que les groupes O-H, N-H, C-H, C=O, et C-O, qui sont caractéristiques des alcools, amines, acides carboxyliques, et autres composés organiques. Ces groupes fonctionnels indiquent que l'extrait possède des propriétés potentiellement inhibitrices de la corrosion.

L'étude électrochimique a démontré que l'extrait de Ficus Elastica agit principalement comme un inhibiteur de corrosion cathodique dans un milieu acide, avec une efficacité maximale de l'ordre de 82% observée à une concentration de 300 ppm. Cette concentration a entraîné une réduction significative de la densité de courant de corrosion et une augmentation de la résistance de transfert de charge, suggérant la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier doux.

La morphologie de surface après exposition à des solutions acides contenant l'inhibiteur a confirmé la formation de ce film protecteur, réduisant ainsi les dommages par piqûres sur l'acier. Les observations microscopiques ont montré que l'ajout de l'extrait à la solution acide entraîne une réduction de la sévérité des dommages, avec une protection optimale à des concentrations de 300 ppm.

L'examen approfondi de la composition chimique de l'écorce d'orange révèle une richesse et une variété de composants significatifs. Ces composants comprennent des sucres tels que le glucose, le fructose et le saccharose, des vitamines et minéraux comme la vitamine C et le potassium, ainsi que des huiles essentielles dominées par les composés terpéniques comme le limonène. Les flavonoïdes, pigments phénoliques responsables de la couleur et de l'arôme caractéristiques de l'orange, ainsi que les caroténoïdes, jouent également un rôle crucial. L'analyse infrarouge (IR) de l'écorce a identifié la présence de nombreux groupes fonctionnels, tels que les alcools, les phénols, et les acides carboxyliques, mettant en évidence la complexité chimique de l'extrait. Les études électrochimiques ont montré que l'extrait d'écorce d'orange (EEO) agit comme un inhibiteur de corrosion mixte pour l'acier au carbone en milieu acide, réduisant efficacement la densité de courant de corrosion et augmentant la résistance de transfert de charge. Ces résultats confirment que les trois extraits possèdent des propriétés chimiques et électrochimiques prometteuses, justifiant ainsi leurs utilisations potentielles dans divers domaines industriels, notamment comme inhibiteur de corrosion. La capacité de ces extraits à former un film protecteur sur la surface métallique démontre son efficacité et son intérêt en tant

que solution naturelle et écologique pour la protection des matériaux métalliques contre la corrosion.

En conclusion, cette étude démontre le potentiel des extraits de feuilles d'olivier et de ficus elastica, ainsi que de l'écorce d'orange, en tant qu'inhibiteurs de corrosion verts et écologiques pour les aciers en milieu acide. Leurs compositions chimiques riches en composés bioactifs leur confèrent des propriétés inhibitrices intéressantes, ouvrant la voie à de futures recherches visant à optimiser leurs formulations et à explorer leur application dans divers secteurs industriels.