

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 20 Août 1955 Skikda



Faculté des Sciences
Département de chimie

Filière : Chimie Spécialité : Electrochimie – Corrosion

Présenté Par

Benhamoud Nedjoua & Bounama Hadjer

**Atténuation de la corrosion par un inhibiteur écologique : Extrait
d'écorces de grenade sur du cupronickel 90/10 en solution de NaCl 3%.**

Soutenu le : 03/07/2022

Devant le jury

Dr. H.FERKOUS	MCA Univ. 20 Août 1955 Skikda	Présidente
Mme. N. KHANCHOUL	MAA Univ. 20 Août 1955 Skikda	Examinatrice
Dr. N. HAMMOUDA	MCA Univ. 20 Août 1955 Skikda	Rapportrice

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Merci à Dieu le tout puissant pour nous avoir donné le savoir et la santé.

Merci du fond du cœur à tous les professeurs du département de chimie de l'université 20 août 1955 de Skikda pour les efforts et l'accomplissement de leurs missions.

Nos remerciements au **docteur Nadia HAMMOUDA** pour nous avoir accueilli, encadré et formé pendant notre projet de master.

Nos remerciements s'adressant à notre responsable de parcours
Pr. BELMOKRE Kamel.

Nous tenons aussi à adresser, nos vifs remerciements à l'ensemble des membres du jury **Mme. N. KHANCHOUL** et **Dr. H. FERKOUS** de nous avoir fait l'honneur de juger ce travail à fin d'en améliorer le contenu.

Nos remerciements vont également à toute l'équipe des différents laboratoires du Hall technologique pour leurs aides précieuses et leurs courages.



Dédicace

- ✓ J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail à ceux qui ont tout sacrifié pour moi mes chers parents Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.
- ✓ A ma chère petite sœur présente dans tous ces moments d'examens par son soutien moral.
 - ✓ A toute ma famille Benhamoud
 - ✓ A mon encadreur Hammouda Nadia
 - ✓ A mes chers amis
- ✓ A tous ceux qui sèment le bonheur sur mon chemin
- ✓ A toute ma promotion d'électrochimie-corrosion
- ✓ A toutes les enseignantes et tous les enseignants du département de chimie et tous les responsables de laboratoire
 - ✓ A tous ceux que j'aime

Nedjoua





Dédicace

**Nous rendons grâce à Allah le tout puissant qui nous a permis de
mener à bien ce projet de fin d'étude**

**➔ J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail à ceux qui
ont tout sacrifié pour moi mes chers parents je vous remercie
pour tout le soutien et l'amour que vous me portez**

**➔ A mes oncles Mounir, abd Elghani, Fouzi et Hichem et Ma
chère tante souhila**

➔ A toute ma famille Bounama

➔ A mon Encadreur Dr. Hammouda Nadia

➔ A toute ma promotion d'électrochimie et corrosion

**➔ A toutes les enseignantes et tous les enseignants du département
de chimie et tous les responsables de laboratoire**

➔ A tous ceux que j'aime

HADJER



Résumé

Ce travail est consacré à l'étude, au moyen des différentes techniques électrochimiques : la polarisation électrochimique et la spectroscopie d'impédance électrochimique, l'inhibition à la corrosion d'un alliage cupronickel 90/10 en milieu NaCl 3% par la méthode d'extraction par macération, pour cela nous avons étudié l'influence de deux paramètres : la concentration et l'agitation (faible et forte) du milieu. Les résultats obtenus montrent que l'écorce de grenade inhibe efficacement la corrosion de l'alliage cupronickel 90/10. L'efficacité inhibitrice de ce composé augmente avec l'augmentation de sa concentration. Cet inhibiteur présente un caractère d'inhibition cathodique et agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de l'alliage cupronickel. La représentation des diagrammes de Nyquist ont montrés que l'augmentation de la concentration conduit à une augmentation de la résistance de transfert de charge et une diminution de la capacité du condensateur. L'extrait de l'écorce de grenade suit l'isotherme d'adsorption de Temkin.

Mots clés : corrosion, alliage cupronickel 90/10, écorces de grenade, NaCl 3%, inhibiteur écologique.

ملخص

هذا العمل مخصص للدراسة، عن طريق تقنيات كهروكيميائية مختلفة: الاستقطاب الكهروكيميائي والتحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية، تثبيط التآكل في سبيكة نحاس-نيكل 10/90 في وسط كلوريد الصوديوم 3% بطريقة الاستخراج بالنقع، لذلك قمنا بدراسة تأثيرين عاملين: تركيز وتحريك (ضعيف وقوي) من الوسط. ظهرت النتائج التي تمت الحصول عليها أن لحاء الرمان يثبط بشكل فعال تآكل سبيكة نحاس-نيكل 10/90. تزداد فعالية المثبطة لهذا المركب مع زيادة التركيز. هذا المانع له خاصية تثبيط كاثودي ويعمل عن طريق الامصاص البسيط عن طريق حجب المواقع المنشطة على سطح سبيكة نحاس نيكل أظهرتمثل مخططات Nyquist أن زيادة التركيز يؤدي إلى مقاومة الشحنة وانخفاض في سعة المكثفة يتبع مستخلص قشر الرمان درجة حرارة امتصاص Temkin. الكلمات المفتاحية: تآكل، سبيكة نحاس 10/90، قشر الرمان، كلوريد الصوديوم 3%، مثبط بيئي.

Sommaire	Page
Introduction Générale	12
Chapitre I : Généralités sur la corrosion et les moyens de protection	
Introduction	15
I. Les alliages du cuivre	15
I.1.Généralités	15
I.2.Les laitons	16
I.3.Les cupronickels	18
II. Comportement à la corrosion des alliages	22
II.1.Notion théorique de la corrosion	22
II.2.Notion de double couche	22
II.3.Définition de la corrosion	23
II.4.Importance de la corrosion	24
II.5.Facteur de corrosion	25
II.6.Méthode de prévention contre la corrosion	26
III. Corrosion des alliages de cuivre	27
Introduction	27
III.1.Formes de corrosion des alliages de cuivre	27
Références Bibliographique.	31
Chapitre II : L'utilisation des produits verts comme inhibiteurs de corrosion.	
Introduction	33
II.1.Généralités sur l'inhibiteur de corrosion	33
II.1.1.Révue historique	33
II.1.2. Définition	34
II.1.3.Domains d'utilisations	34
II.1.4. propriétés et classes des inhibiteurs	35
II.1.4.1. selon la nature de l'inhibiteur	35
II.1.4.2. selon la réaction électrochimique à inhiber	36

II.1.4.3. selon le mécanisme réactionnel mis en jeu	37
II.2. Inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle	38
II.3. Généralités sur la grenade	39
Introduction	39
II.3.1. Origine géographique	39
II.3.2. Nomenclature	40
II.3.3- Classification botanique	40
II.3.4 Description morphologique	40
II.3.4.1. Les racines	41
II.3.4.2. Feuille	41
II.3.4.3. Les fleurs	41
II.3.4.5. Le fruit	41
II .3.5. L'écorce de grenade	43
II .3.6.Composition chimique de l'écorce de grenade	43
II .3.7.Utilisations de la peau de grenade	45
II.3.7.1. Usage empiriques et traditionnels	45
II.3.7.2. Usage thérapeutiques	45
II.3.7.2.1.prévention des maladies digestives	45
II.3.7.2.2. Propriétés anti-inflammatoire	46
II.3.7.2.3. Activité antioxydante	46
II.3.7.2.4. Activité antibactérienne	46
II.3.7.2.5. Activité antivirales	46
II.4. Le mode d'extraction	47
II.4.1. Extraction solide-liquide	47
II.4.1.1. Macération	47
II.5. Isotherme d'adsorption (formation d'un film)	47
II.5.1. Isotherme de Langmuir	47
II.5.2. Isotherme de Temkin	48

II.5.3. Isotherme de Freundlich	48
Références Bibliographiques	50
Chapitre III : Techniques expérimentales & Matériaux	
Introduction	55
III.1.Méthodes électrochimiques	55
III.1.1. Méthode stationnaires	55
III.1.1.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps	55
III.1.1.2. Courbe de polarisation intensité-potentiel	56
III.1.2.Méthodes non stationnaire	60
III.1.2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SEI)	60
III.1.2.2. Impédance électrochimique d'inhibiteurs	64
III.2 Caractérisation des inhibiteurs	66
III .2.1 Criblage photochimique de l'écorce de grenade	66
III.2.2 Spectroscopie UV-Visible	68
III. 3. Matériel utilisés	69
III .3.1. L'alliage cupronickel 90/10	69
III .3.2.Préparation de solution corrosive	70
III.3.3. Préparation de l'inhibiteur	70
III.3.4. Electrolyte	73
III.3.5. Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques	73
III.3.6. Dispositifs expérimentaux	74
III.3.6.1. Appareillage	74
III.3.6.2. La cellule électrochimique a trois électrodes	74
Conclusion	75
Références Bibliographiques	76
Chapitre VI : Résultats & Discussions	
Introduction	77
VI.1. Caractérisation de l'extrait de l'écorce de grenade	77

VI.1.1. Criblage phytochimique des inhibiteurs	77
VI.1.2. Spectroscopie UV-visible	79
VI.2.Mesures électrochimiques	80
VI.2.1. Influence de concentration	80
VI.2.2. Influence de l'agitation	87
VI.3.Isotherme d'adsorption	93
IV.4 Mécanisme d'inhibition de la corrosion	97
Références Bibliographiques	98
Conclusion générale	99

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Structure cubique centrée de la phase beta du laiton Cu-Zn	16
Figure I.2	Diagramme de phase du système cuivre zinc	17
Figure I.3	Structure cristallographique type cubique centrée (Cu-Ni)	19
Figure I.4	Cupronickel 90/10 pipes de tubes	20
Figure I.5	Tube cupronickel 70/30	20
Figure I.6	La structure d'un oxyde de duplex	23
Figure I.7	Mécanisme de la corrosion	24
Figure I.8	Corrosion uniforme (corrosion d'une voiture)	28
Figure I.9	Corrosion-érosion	28
Figure I.10	Corrosion galvanique	28
Figure I.11	Corrosion caverneuse	29
Figure I.12	Corrosion intergranulaire	29
Figure I.13	Corrosion sélective	30
Figure I.14	Corrosion par pique	30
Figure II.1	Représentation du processus d'inhibition anodique (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	36
Figure II.2	Représentation du processus d'inhibition cathodique (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	36
Figure II.3	Mode de fixation des molécules organiques sur la surface métallique	37
Figure II.4	Grenade, grain, grenadier	39
Figure II.5	Morphologie du grenadier	40
Figure II.6	Le fruit de la grenade	41
Figure II.7	Les graines	42
Figure II.8	L'écorce de grenade	43
Figure II.9	structure chimique de la pelletierine	44
Figure II.10	Acide ellagique	44
Figure II.11	l'acide gallique	44
Figure III.1	Les différents allures des courbes $E_{abon} = f(t_{imm})$	56
Figure III.2	Courbe intensité-potentiel : $E = f(i)$	57

Figure III.3	Densités de courant anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique)	58
Figure III.4	Détermination de la résistance de polarisation	59
Figure III.5	principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique	60
Figure III.6	Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant	60
Figure III.7	Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist	62
Figure III.8	Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation	62
Figure III.9	Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion a couche infinie	63
Figure III.10	Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche a épaisseur finie	64
Figure III.11	Déphasage α observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéale, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratique	64
Figure III.12	Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur	65
Figure III.13	Détection des flavonoïdes	66
Figure III.14	Détection des Tanins	66
Figure III.15	Détection des Saponines	67
Figure III.16	Détection des Anthocyanes	67
Figure III.17	Détection des Leucoanthocyanes	68
Figure III.18	Spectroscopie ultraviolette-visible	69
Figure III.19	Broyage et tamisage de l'écorce de grenade	71
Figure III.20	Montage de l'extraction par macération dans le méthanol de la poudre de l'écorce de grenade	71
Figure III.21	filtration de l'extrait de l'écorce de grenade	71
Figure III.22	concentration sous pression réduite au rota-vapeur	72
Figure III.23	Extrait brut de l'écorce de grenade	72
Figure III.24	Protocol de préparation d'extrait méthanolique par macération	72

Figure III.25	Les étapes de préparation de l'électrode de travail en alliage cupronickel 90/10	73
Figure III.26	le dispositif des mesures electrochimiques.	74
Figure III.27	Cellule électrochimique à 3 électrode	75
Figure IV.1	Le spectre UV-visible de l'inhibiteur d'écorce de grenade	79
Figure IV.2	Evolution du potentiel d'abandon du cupronickel (90/10) dans la solution de NaCl 3%.	80
Figure IV.3	Courbes de polarisation de l'alliage cupronickel 90/10 dans NaCl 3% à différentes concentrations de l'extrait d'écorce de grenade.	81
Figure IV.4	Evolution des paramètres cinétiques d'un alliage cupronickel 90/10 dans la solution de NaCl 3% en ajoutant l'extrait d'écorce de grenade : (a) Densité de courant de corrosion (b) : Résistance de polarisation	83
Figure IV.5	Evaluation de l'efficacité inhibitrice avec les concentrations de l'extrait d'écorce de grenade dans la solution NaCl 3% : (a) Efficacité inhibitrice (i_{corr}) (b) : Efficacité inhibitrice E (R_p).	84
Figure IV.6	Impédance électrochimique de l'alliage cupronickel 90/10 dans la solution NaCl 3% et à différentes concentrations de l'extrait d'écorce de grenade.	85
Figure IV.7	Evolution des paramètres cinétiques de l'alliage cupronickel 90/10 dans NaCl 3% à différentes concentrations de l'extrait d'écorce de grenade. (a) : capacité de la double couche et (b) : Résistance de transfert de charge.	86
Figure IV.8	Modèle du circuit électrique équivalent utilisé dans la modélisation de l'interface : métal/solution	87
Figure IV.9	Courbes de polarisation de l'alliage cupronickel 90/10 dans une solution NaCl 3% à différentes vitesses d'agitation en présence de 1300 ppm d'inhibiteur d'écorce de grenade.	89
Figure IV.10	Evolution de la densité de courant et la résistance de polarisation de l'alliage cupronickel 90/10 dans NaCl 3% à	89

	différentes vitesse d'agitation en présence de 1300 ppm d'inhibiteur.	
Figure IV.11	Evolution de l'efficacité inhibitrice et le taux d'inhibition en fonction de la vitesse d'agitation en présence de 1300ppm d'inhibiteur dans NaCl 3%	90
Figure IV.12	diagrammes d'impédance d'alliage cupronickel 90/10 dans NaCl 3% à différentes vitesse d'agitation en présence de 1300 ppm d'inhibiteur à 25°C	91
Figure IV.13	Evolution des paramètres cinétiques de l'alliage cupronickel 90/10 dans NaCl 3% à différentes vitesse d'agitation en présence de 1300 ppm d'inhibiteur (a) : la capacité de double couche (b) : la résistance de transfert de charge.	92
Figure IV.14	Evolution de l'efficacité inhibitrice de la résistance de transfert de charge de l'alliage cupronickel 90/10 dans NaCl 3% à différentes vitesse d'agitation en présence de 1300 ppm d'inhibiteur à 25°C.	93
Figure IV.15	Circuit équivalent à l'interface électrochimique : Métal /inhibiteur.	93
Figure IV.16	Isotherme d'adsorption de Langmuir	95
Figure IV.17	Isotherme d'adsorption de Temkin	95
Figure IV.18	Isotherme d'adsorption de Freundlich	96

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Regroupe les principaux facteurs de corrosion	25
Tableau II.1	Estimation du nombre de publication concernant l'inhibition de la corrosion entre 1951-2019	34
Tableau II.2	Nomenclature de la grenade	40
Tableau II.3	Classification botanique du grenadier	40
Tableau II.4	Les structures chimiques des ellagitannins	44
Tableau III.1	Composition chimique du cupronickel	70
Tableau III.2	Propriétés physico-chimique de l'alliage Cu/Ni	70
Tableau IV.1	Résultats des tests phytochimiques d'écorce de la plante de grenade	77
Tableau IV.2	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion du cupronickel 90/10 dans NaCl3% à différentes concentrations de l'extrait d'écorce de grenade	82
Tableau IV.3	Paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique décrivant Comportement vis-à-vis de la corrosion d'alliage du cupronickel 90/10 dans NaCl 3%.	85
Tableau IV.4	Paramètres électrochimique et efficacité inhibitrice de la corrosion du cupronickel 90/10 dans la solution de NaCl 3% sans et avec différentes vitesses d'agitation	89
Tableau IV.5	Paramètres d'impédance électrochimique du cupronickel 90/10 dans NaCl 3% à différentes vitesses d'agitation en présence de 1300 ppm d'inhibiteur à 25°C	91
Tableau IV.6	Les valeurs concernant les isothermes d'adsorption pour les concentrations (pour θ de polarisation)	94
Tableau IV.7	: Les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin et Freundlich.	96

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
C	Concentration	mol/l
T	Temps	Min
V_{corr}	Vitesse de corrosion	mg/cm ² .min
Log	Logarithme décimal	-
E_{abn}	Potentiel d'abandon	mV
ΔE	Différence de potentiel	V
Δi	Différence de densité de courant	A
E_{corr}	Potentiel de corrosion	mV
i_{corr}	Densité de courant de corrosion	mA/cm ²
R_p	Résistance de polarisation	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
$R_p^{(\text{inh})}$	Résistance de polarisation en présence d'inhibiteur	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
M	Masse	G
M	La masse molaire	g/mol
EI	Efficacité inhibitrice	%
β_a	Coefficient de Tafel anodique	mV
β_c	Coefficient de Tafel cathodique	mV
η_a	Surtension anodique	mV
η_c	Surtension cathodique	mV
Θ	Taux de recouvrement	-
R_{tc}	Résistance de transfert de charge	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
C_{dc}	Capacité de double couche	mF/cm ²
R_e	Résistance de l'électrolyte	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
f	Fréquence de perturbation	Hz
F	Constante de faraday	C/mol
A	La surface de l'électrode de travail	cm ²
N	Nombre d'électrons	-
Ω	Fréquence angulaire ou pulsation	Rad/s
Z	Impédance	$\Omega \cdot \text{cm}^2$
R^2	Coefficient de corrélation	-
α	Constante d'interaction entre particules adsorbées	-
K_{ads}	Constante d'équilibre du processus	L/mg

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
[1], [2], [3]...	Désignation mentionnée dans la partie bibliographique
ISO	Organisation internationale de normalisation
Cu/Ni	Cupronickel
ppm	Partie par million
Ag-AgCl	Electrode d'argent
M	Métal
NaCl	Chlorure de sodium
Log	Logarithme décimal
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
CEE	Circuit électrique équivalent
Im(Z)	Partie imaginaire de l'impédance électrochimique
Re(Z)	Partie réelle de l'impédance électrochimique
Hz	Hertz

Introduction Générale

Introduction Générale

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxyde, carbonate, plus stable par rapport au milieu considéré, et ainsi à subir une détérioration de leur propriétés.

Ce phénomène a pris de nos jours une importance considérable, étant donnée l'utilisation de plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne [1].

Le cuivre et ses alliages sont largement utilisés dans de nombreux équipements industriels, ils ont une excellente conductivité thermique, une bonne résistance à la corrosion et aptitude au façonnage mécanique et sont largement utilisés dans les systèmes de chauffage et de refroidissement. En effet, la corrosion du cuivre et de ses alliages par les milieux corrosifs, tels que les ions chlorure, est inévitable et limite son application dans l'industrie.

Parmi les différentes méthodes disponibles pour atténuer la corrosion du cuivre et de ses alliages, l'utilisation d'inhibiteurs est l'un des choix les plus pratiques et rentables. Par conséquent, les composés organiques, qui contiennent soit des hétéroatomes, des doublets libres des atomes d'azote, d'oxygène de soufre et des laitons- π , présentent généralement de bonnes propriétés inhibitrices [2, 3,4].

Plusieurs chercheurs [5] ont étudié l'effet de quelques inhibiteurs organiques synthétiques sur la corrosion du cupronickel à différentes conditions. L'efficacité des inhibiteurs utilisés pour réduire la corrosion du cupronickel était plus forte dans les solutions chlorure de sodium NaCl. L'utilisation des inhibiteurs chimiques a été limitée par crainte de menacer l'environnement. Récemment, les composés naturels tels que les plantes sont réemployés comme inhibiteurs pour développer de nouveaux produits chimiques nettoyants pour l'environnement vert. Plusieurs études ont été publiées sur l'utilisation des produits naturels comme inhibiteurs de corrosion.

L'utilisation d'extraits de plantes, comme inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tanins...etc) « écologique », aisément disponibles et renouvelables.

Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donnés jusque-là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement liée au fait que les produits naturels peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques condamnées par les directives européennes car écologiquement inacceptables [6].

L'objectif de ce travail est de trouver une origine naturelle, substance pas cher et respectueux de l'environnement qui pourrait être utilise pour l'inhibition de la corrosion du cupronickel 90/10.

Cette étude vise à avoir un aperçu de la corrosion du cupronickel 90/10 en milieu NaCl à 3% en présence d'alcaloïde à partir d'écorces de grenade comme inhibiteur de corrosion.

L'utilisation des techniques électrochimiques stationnaires tel que : $E_{aban} = f(t_{imm})$, les courbes de polarisation et les techniques électrochimiques non stationnaires tel que la spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E), ont été réalisés pour étudier le mécanisme de l'inhibition de la corrosion par la détermination de l'efficacité de cet inhibiteur vert.

L'effet de l'agitation sur les valeurs des paramètres électrochimiques a également été réalisé. Un soin particulier est pris pour la préparation de l'extrait d'écorces de grenade, la caractérisation du milieu a été faite au moyen par : ultraviolet-visible UV.

Ce mémoire est constitué d'une introduction, de quatre chapitres et une conclusion :

- Le premier chapitre est consacré à une présentation générale sur le phénomène de la corrosion et la lutte contre ce phénomène néfaste, suivie d'une description des matériaux utilisés et de leurs propriétés.
- Le second chapitre est consacré à un aperçu sur l'utilisation des produits verts comme inhibiteurs de corrosion.
- Le troisième chapitre les différentes méthodes électrochimiques mise en œuvre au cours de l'étude des tests d'inhibition ainsi que les conditions expérimentales adoptées.
- Le quatrième chapitre englobe les résultats des tests d'inhibition de la corrosion du cupronickel 90/10 par l'extrait de grenade comme inhibiteur vert dans le milieu agressif de NaCl. L'efficacité inhibitrice a été testée en fonction de la concentration en inhibiteur.

A la fin nous avons clôturé cette étude par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] M. Scendo, corrosion inhibition of copper by potassium ethyl xanthate in acidic chloride solutions, *Journal of Corrosion Science*, 47, 2778-2791, Nov.(2005).
- [2] A.M. Al-Sabagh, N.M. Nasser, A.A. Farag, M.A. Migahed, A.M.F. Eissa, T. Mahmoud, Structure effect of some amine derivatives on corrosion inhibition efficiency for carbon steel in acidic media using electrochemical and quantum theory methods, *Egypt. J. Pet.* 22,101–116,(2013).
- [3] S.M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, E.E. Abd El Aal, A. Farouk, Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions, *Corros. Sci.* 68, 1– 13, (2013).
- [4] C.M. Goulart, A. Esteves-Souza, C.A. Martinez-Huitle, C.J.F. Rodrigues, M.A.M. Maciel, A. Echevarria, Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors, *Corros. Sci.* 67, 281–291,(2013).
- [5] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 933–942.
- [6] P.B Raja, M.G. Sethuraman, *Mater. Lett.* 62 .113, (2008).

Chapitre I : Généralité sur la corrosion et les moyens de protections

Chapitre I : Généralités sur la corrosion et les moyens de protection

Introduction

I. Les alliages du cuivre

I.1. Généralités

I.2. Les laitons

I.3. Les cupronickels

II. Comportement à la corrosion des alliages

II.1. Notion théorique de la corrosion

II.2. Notion de double couche

II.3. Définition de la corrosion

II.4. Importance de la corrosion

II.5. Facteur de corrosion

II.6. Méthode de prévention contre la corrosion

III. Corrosion des alliages de cuivre

Introduction

III.1. Formes de corrosion des alliages de cuivre

Références bibliographiques

Introduction

Le cuivre est un métal pur qui se trouve dans la nature, c'est l'un des métaux les plus vieux connus et probablement le premier à avoir été travaillé. Le cuivre est aujourd'hui le deuxième métal utilisé en importance derrière l'aluminium. Le cuivre est utilisé dans divers alliages comme le laiton, qui est composé de cuivre et de zinc ; le bronze, qui est composé de cuivre et d'étain, ainsi que les cupro-aluminiums, les cupronickels, les cupro-siliciums, cupro-chromes, les cuprobéryliums et d'autres certaines alliages [34].

Par ailleurs, le cuivre et ses alliages sont largement utilisés dans de nombreux milieux marins et dans les applications d'ingénierie en raison de leurs excellentes propriétés, telles que la conductivité électrique, mécanique et ses propriétés relativement nobles [3,4].

I. Les alliages de cuivre

I.1.Généralités

Le cuivre et ses alliages sont des matériaux employés dans les installations utilisant l'eau de mer, la plupart de leurs applications se réfère à l'une des deux propriétés importantes de ces matériaux : leur bonne conductivité thermique et électrique et leur excellente tenue à la corrosion [1, 2,27].

Le cuivre et ses alliages offrent des possibilités énormes ; tant au niveau de la composition, que de la forme fabriquée ou encore que des propriétés. Il existe donc de nombreuses matières différentes qui permettent de répondre à la multitude de combinaisons de propriétés requises en fonction des exigences des diverses utilisation finales [19].

En effet ; il existe une différence élémentaire entre d'un part, les alliages destinés principalement au travail froid, qui sont monophasé et très ductiles à température ambiante et, d'autre part ; les alliages destinés à un travail à chaud, qui sont le plus ductiles et les plus adéquats pour un formage à des températures élevées par le biais, par exemple, du filage ou de l'étampage à chaud. Les phases d'équilibre des diagrammes des alliages à base de cuivre sont structurellement et morphologiquement analogues et peuvent être décomposées par traitements thermique (par exemple : traitement isothermes) ou pendant le chauffage à vitesses variables [28].

I.1.1. Les alliages monophasés

Les alliages dont les éléments ajoutés sont dissous dans le métal de base portent l'appellation d'alliages monophasés (ou alpha). Ils se travaillent en général plus facilement à froid que les alliages biphasés, tout en offrant une bonne résistance à la corrosion. Ils sont réputés pour leurs propriétés de ductilité et leur aptitude à la déformation à froid [19].

Les alliages monophasés typiques sont :

- ⇒ Les laitons- avec une teneur en zinc jusqu'à 36% et généralement aucun autre élément ajouté
- ⇒ Les bronzes d'étain – avec une teneur en étain pouvant atteindre 8%
- ⇒ Les alliages cuivre nickel- toutes compositions.

I.1.2. Les alliages biphasés (alliages duplex)

Un alliage biphasés (ou duplex) est formé lorsque la quantité totale d'éléments d'alliages dépasse la limite de la solution solide. Il s'agit souvent d'un alliage alpha-bêta. La plasticité à des températures de travail élevées est conférée par la phase bêta [19].

Les alliages duplex typiques sont :

- ⇒ Les laitons d'étampage à chaud et les laitons de décolletage rapide.
- ⇒ Les bronzes d'aluminium duplex.

I.2. Les laitons

Les laitons sont des alliages cuivre zinc où le principal élément d'alliage est le zinc ; ils sont préparés par fusion du cuivre (élément peu oxydable par l'air) dans lequel on ajoute le zinc ou l'étain [19]. (Voir figure I.1)

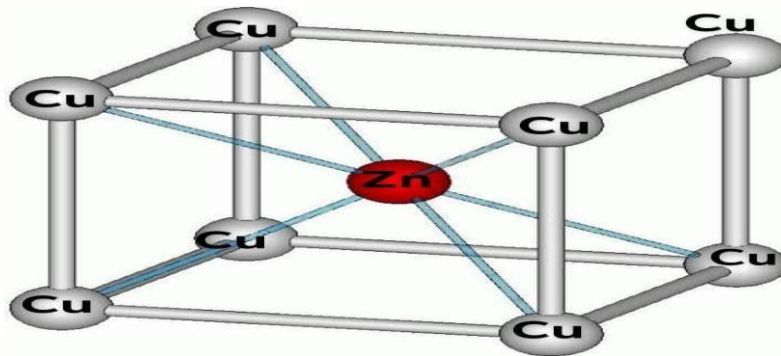


Figure I.1 : structure cubique centrée de la phase bêta du laiton Cu-Zn

le plomb qui donne à l'alliage une excellente usinabilité. Parmi les plus utilisés ; on trouve les alliages suivants : **CuZn39, CuZn40, CuZn40Al1, CuZn40Al2, CuZn40Mn1** [19]

Les alliages du système binaire Cu-Zn possèdent un ensemble étonnant de caractéristiques, dont résistance mécanique, malléabilité et conductivité.... Ils possèdent, de plus, de bonnes propriétés quant aux déformations à chaud et à froid, des propriétés anti-étincelles et une faible perméabilité magnétique [28].

➤ **Domaine d'utilisation**

Les laitons représentent le groupe le plus important parmi les alliages de cuivre et sont utilisés dans de nombreux domaines, dont on cite [19] :

- ❖ Les tubes de condenseurs des installations de dessalement d'eau de mer ;
- ❖ Les plaques des tubes des échangeurs de chaleur ;
- ❖ Les pièces de machine en fonte ordinaires (vannes et raccords de plomberie) ;
- ❖ Les composants marins, y compris les hélices ;
- ❖ Les tiges de soupape ;
- ❖ Les hélices de bateaux [29] ;

Ils sont disponibles sous diverses formes et tailles : barres, profilés, tôles bandes ; feuilles, tubes, fil etc.

I.3. Les Cupronickels

L'alliage de cuivre nickel ; également connu comme Cu-Ni, ou Cu-Ni-Fe, offre une excellente résistance à la corrosion, en particulier dans les environnements marins d'eau salée. Les alliages de cupro-nickel qui sont généralement utilisés en eau de mer et équipement de service contiennent 10 à 30% de nickel. Ces différents alliages ont également des ajouts de fer et de manganèse ; qui sont nécessaires pour maintenir une bonne résistance à la corrosion dans les environnements fortement sollicités. En plus d'être très résistant à la corrosion à l'eau de mer, les alliages de nickel de cuivre sont thermiquement stables [16].

Les alliages de cuivre-nickel ont la même structure cristallographique que le cuivre et le nickel, c'est –à-dire une structure cubique face centrée. Le paramètre de maille de l'alliage suit la loi de Vegard entre celui du nickel et du cuivre [27]. Les alliages cuivre – nickel ont une structure identique constituée d'une seule phase. A l'état brut de coulée, l'intervalle de solidification relativement large donne naissance à une structure dendritique (fortement ségréguée) [21].

La ségrégation persiste même après une répétition de traitement mécaniques et thermiques du fait que l'inter diffusion des deux éléments, cuivre et nickel, est lente y compris à haute température. (Voir figure I.3).

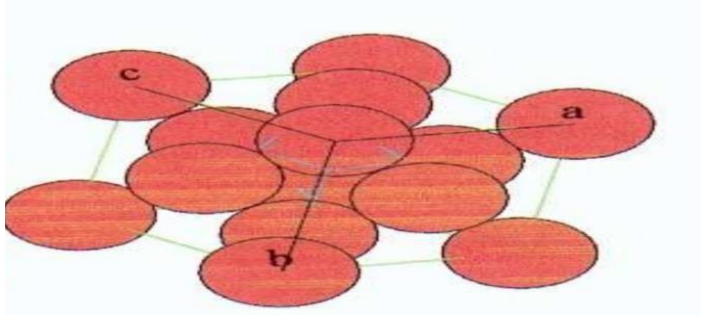


Figure I.3 : Structure cristallographique type cubique centrée (Cu-Ni) [27]

Les alliages commerciaux cuivre-nickel se présentent en deux groupes dans les domaines de composition 90/10 % et 70/30 %. Tous deux sont renommés pour leur remarquable résistance à la corrosion en milieu marin [21].

I.3.1. Le cuivre-nickel 90/10

Cet alliage est celui qui présente la plus grande souplesse d'emploi vis-à-vis des conditions de service et du milieu. Il est le plus accessible des alliages à teneur en nickel augmentée. Pour les applications marines et autres environnements agressifs semblables, cet alliage se normalisé sous la forme de pièce forgée et inclut 1% de fer et 1% de manganèse. Il est disponible sous la forme de tube ; de tôle, de plaque, de barre, de fil et de pièce forgée [33].

Cet alliage peut être facilement soudé par une personne qualifiée et il offre un excellent rapport coût- efficacité en tant que pipeline d'eau de mer ou que matériau pour tuyaux de condenseur.

Les techniques utilisées pour appliquer le métal sont variables et incluent la pose de plaques laminées ; l'agglutination des élastomères et le soudage direct sur l'acier destructuré. Lorsque le cuivre- nickel 90/10 est utilisée pour ce type d'application, les vitesses peuvent être beaucoup plus élevées ; la performance des navires se déplaçant à des vitesses pouvant atteindre 40 nœuds est satisfaisant [19]. (Voir figure I.4)



Figure I.4 : cupronickel 90/10 pipes et tubes

I.3.2. Le Cuivre -nickel 70/30

Est un alliage cuivre- nickel réputé pour son excellente résistance à la corrosion, à l'érosion et à la piqure combinée à une bonne résistance, maniabilité et soudabilité. Il a connu une longue et fructueuse histoire dans e secteur maritime qui s'est depuis étendu aux industries, y compris le pétrole et les yas hors magasin ; l'électricité, le dessalement et les usines de refroidissement.

Le 70/30 est réputé pour son excellente résistance à la corrosion et à l'érosion, en particulier dans les environnements marins. Sa résistance à la corrosion est améliorée dans les eaux à vitesse élevée (jusqu'à 4,5 m/s) et l'eau de mer polluée. Il est également très résistant à la fissuration par corrosion sous contrainte et à la fatigue par corrosion et possède une rétention élevée des propriétés mécanique des températures inférieures à 0 jusqu'à - 300C° [12]. (Voir figure I.5)



Figure I.5 : Tube cupronickel 70/30

I.3.3. Les propriétés essentielles des cupronickels

- ⇒ Leur excellente résistance à la corrosion marine pour des vitesses d'écoulement [31] ;
- ⇒ Leur bonne tenue à la corrosion en présence de plusieurs agents chimiques ;
- ⇒ Leur insensibilité à toute forme de corrosion sous tension ;
- ⇒ Leur grande malléabilité à toute température (sauf vers 500 à 600°C) permettant en particulier une mise en forme à froid aisée ;
- ⇒ Leur bonne soudabilité à condition que la pureté soit rigoureusement contrôlée ;
- ⇒ Par rapport à la plupart des autres alliages cuivreux, les cupronickels se caractérisent par une tenue des caractéristiques mécaniques à des températures plus élevée (jusqu'à 400°C pour le Cu-Ni 30 Fe) [32] ;
- ⇒ La résistance à la corrosion varie avec la composition, l'épaisseur et les propriétés électriques de ce film [5].

I.3.4. Addition des éléments d'alliage

Les cupronickels renferment de faibles quantités d'autres éléments dont le principal est le fer. Le manganèse, l'aluminium, le zinc, le plomb et le silicium sont également utilisées pour améliorer certaines caractéristiques telles que la résistance à la corrosion-érosion, l'aptitude au moulage, la résistance mécanique et la dureté. L'une des principales découvertes des travaux de recherche effectués sur les cupronickels et l'effet bénéfique du fer sur la résistance à la corrosion de l'alliage Cu-Ni 90/10 [6, 7, 8, 9, 10,11].

L'apport de nickel améliore la force et la résistance à la corrosion tout en préservant une bonne ductilité. Il est également utilisé en petites quantités dans les alliages corrodés tels que l'alliage de cuivre-nickel- silicium et l'alliage de cuivre nickel-phosphore, qui a une bonne résistance et une bonne conductivité. Le nickel est présent en grandes concentrations dans les récents alliages de cuivre- nickel-étain qui durcissent par décomposition spinodale [19].

I.3.5. Domaines d'utilisation

Les cupronickels sont de plus en plus utilisés dans les eaux agressives et en particulier dans l'eau de mer, pour les centrales électriques, les navires, les unités de dessalement et les raffineries [21].

II. Comportement à la corrosion des alliages

II.1. Notion théorique de la corrosion

La corrosion est un processus naturel dans lequel un métal instable est transformé en une forme chimiquement stable, telle que les formes oxydes et hydroxydes, en faisant réagir le minéral chimiquement ou électrochimiquement avec le milieu environnant. La corrosion est un phénomène indésirable car elle détruit les propriétés bénéfiques du minéral.

Les métaux ne se corrodent pas de la même manière ; par exemple, l'aluminium métallique ne se corrode pas facilement comme les autres métaux car il y a une couche d'oxyde à sa surface car il est réactif.

Certains facteurs affectent la corrosion : la température, les impuretés telles que les sels, l'exposition des minéraux aux gaz tels que le dioxyde de carbone et l'exposition des minéraux aux acides dans l'atmosphère. La plupart des inhibiteurs de corrosion sont des produits chimiques synthétiques, coûteux et dangereux pour l'environnement. Ainsi, la nécessité d'utiliser des sources d'inhibiteurs de corrosion sans danger pour l'environnement est requise. Les inhibiteurs de corrosion verts sont des composés d'origine végétale, ils sont donc bon marché, biodégradables et ne contiennent pas de métaux lourds ou d'autres substances toxiques. L'action des extraits végétaux sur les surfaces métalliques est l'adsorption des composés photochimiques présents dans la plante sur la surface métallique, empêchant ainsi le processus de corrosion de se produire [26].

II.2. Notion de double couche

La notion de double couche est essentielle pour comprendre et expliquer le comportement de l'interface métal/électrolyte. En effet, le métal comporte des électrons libres, mobiles, susceptibles de "quitter" le métal. La densité d'électrons est distribuée de telle sorte que la charge électrique n'est pas uniforme sur quelques dixièmes de nanomètres en surface, épaisseur dans laquelle s'effectuent les échanges électroniques de tous les phénomènes électrochimiques [21]. (Voir figure I.6)

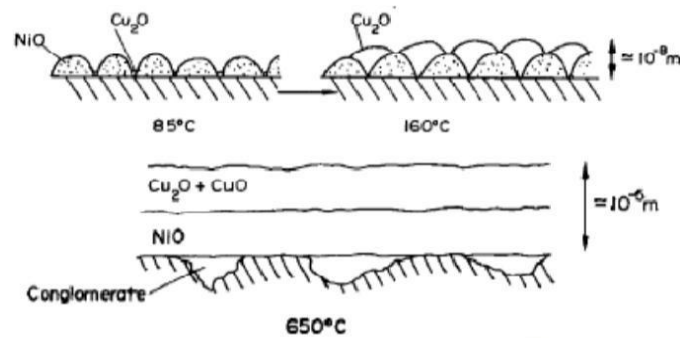


Figure I.6 : la structure d'un oxyde de duplex [22]

Les propriétés de l'électrolyte dans cette zone, concentration des espèces (actives ou non), l'épaisseur, etc..... influencent le comportement du métal dans la solution, et donc sa dissolution. L'accumulation d'ions sur cette interface modifier les propriétés électriques locales et crée alors une capacité C_{ac} dite de double couche. L'interface métal- solution présente aussi une résistance à l'échange d'électrons, appelée résistance de transfert de charge R_{tc} ; s'opposant au passage des courants entre la solution et le métal. R_{tc} est dépendante du potentiel du métal, du taux de recouvrement et de la concentration des espèces. Ces deux grandeurs fondamentales sont accessibles par spectroscopie d'impédance électrochimique [19].

II.3. Définition de la corrosion

La corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie. Cette interaction est souvent de nature électrochimique [13]

Pour qu'il ait corrosion ; il faut que deux zones de la structure métallique soient en contact électrique et qu'elles aient un rôle différent, l'une anodique et l'autre cathodique, on notera que ces zones peuvent parfois superposer. Donc, la corrosion d'un matériau est l'interaction destructive entre ce matériau (alliages métallique, plastiques, béton,... etc.) avec son environnement agressif [21]. (Voir figure I.7)

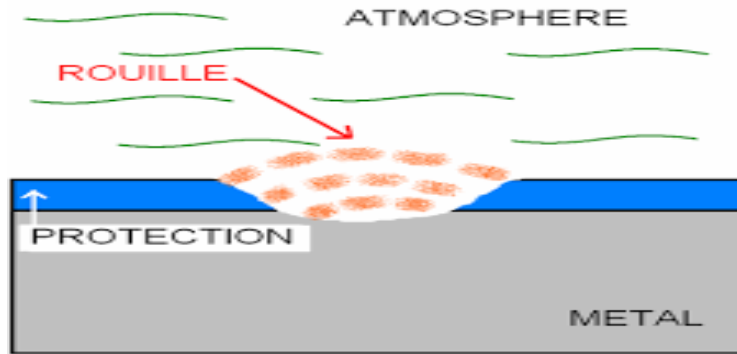


Figure I.7 : Mécanisme de la corrosion

Pratiquement tous les milieux sont corrosifs. On parle de la corrosion par :

- ◆ L'atmosphère ;
- ◆ Les milieux liquides (solution aqueuse organique, métaux fondus, etc.....) ;
- ◆ Les gaz ;
- ◆ Les sels,.....etc.

II.4.Importance de la corrosion

L'importance de l'étude de la corrosion est double.

- ✚ La première est économique, elle concerne de nombreuses installations : Tubes, bacs de stockage, échangeurs de chaleur,etc. dans l'impact de la corrosion on distingue les pertes directes et les pertes indirectes, que nous allons examiner.
- ✚ La seconde est la conservation appliquée premièrement aux ressources de métal dont les réserves mondiales sont limitées et dont la destruction implique des pertes correspondantes d'énergie et de réserves d'eau accompagnant la production et la fabrication des structures métallique.

➤ Pertes directes

Les pertes directes prennent en compte le prix des pièces à changer, la main d'œuvre, le coût de l'entretien et du contrôle, le prix des revêtements, inhibiteurs... etc.

❖ Pertes des produits

A la suite de performance des installations, on peut assister à des pertes d'eau, d'huile, de gaz et d'autres produits.

❖ Pertes de production

Diminution d'un transfert de masse ou de chaleur, par suite de l'accumulation de produits de corrosion à l'intérieur des canalisations.

❖ Pertes par contamination des produits

Dans une usité de production de détergents le passage d'une petite quantité de Cu provenant d'une faible corrosion de tubes en cuivre peut endommager un bain entier de savon.

➤ **Pertes indirectes**

Elles sont très délicates à évaluer ; elles sont relatives au manque à gagner, aux pertes de production et de productivité.

II.5.Facteurs de corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs ; les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion [21]. (Voir tableau I.1)

Tableau I.1 : les différents facteurs de corrosion [25]

Facteurs relatifs au milieu et définissant les modes d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> -Concentration du réactif ; -teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO₂,H₃,H₂S) -Acidité (pH) du milieu, salinité, résistivité ; -Température, pression ; -Présence de bactéries ;
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> -Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines ; -Procédés d'élaboration ; -Impuretés dans l'alliage, inclusions ; -Traitement thermiques ; -Additions protectrices ;
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> -Etat de surface, défaut de fabrication ; -Forme de pièces ; -Sollicitation mécaniques ; -Emploi d'inhibiteurs ; -Procédés d'assemblage (couple galvaniques, soudures,...) -Croûtes d'oxydes superficielles ; -Force électromotrice extérieur (électrolyse) ;

Facteurs dépendant du temps	- Vieillessement ; - Tensions mécaniques internes ou externes ; - Température- Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous ; - Modification des revêtements protecteurs ; - Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre) ;
--	---

II.6. Méthodes de prévention contre la corrosion

Pour ralentir la vitesse de dissolution des subjectiles et prolonger la durée de vie, on recourt aux diverses méthodes de protection. En fonction de l'agressivité de l'environnement et des conditions d'utilisation, des mesures doivent néanmoins parfois être prises afin de limiter ou d'empêcher la dégradation [23].

Il existe divers moyens de prévention focalisée sur le matériau ou le milieu [24].

II.6.1. Méthodes électriques

Reposent sur la variation des propriétés électrochimiques du métal sous l'effet du courant polarisant, et se résume en la protection cathodique ; cette méthode consiste à abaisser le potentiel électrochimique du métal à une valeur telle qu'aucune réaction d'oxydation ne puisse se développer. Le courant de protection peut être délivré, soit par un générateur de courant continu (courant imposé) ; soit correspondre au courant de dissolution anodique d'un métal plus électronégatif court-circuité avec l'ouvrage métallique à protéger (anodes sacrificielles)

II.6.2. Méthode fondées sur la variation des propriétés du milieu corrosif (inhibition)

Ces méthodes consistent à isoler le métal du milieu environnant en agissant sur :

- ✓ La diminution de la température ;
- ✓ La diminution de la vitesse ;
- ✓ L'élimination de l'oxygène et des oxydant ;
- ✓ La modification de la concentration

D'une manière générale les inhibiteurs doivent abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide)

II.6.3. Méthode de protection fondée sur la variation des propriétés du métal corrodant (par revêtement)

Ce sont des méthodes qui ont pour but de modifier la nature ou les caractéristiques physico-chimiques [21].

III. Corrosion des alliages de cuivre

Introduction

Le cuivre a autrefois été considéré comme un poison dangereux, en particulier sous forme de vert-de-gris, qui est un des nombreux oxydes de cuivre. La panoplie des alliages cuivreux est extrêmement riche par la variété et la combinaison des additions employée et, aussi, par leur proportion. Cette propriété lui accord des caractéristiques essentielles pour de grand nombre d'application et dans de nombreuses industries différentes. Parmi celles-ci, nous pouvons citer les télécommunications, l'architecture, les énergies classiques, le sanitaire, le chauffage, le transport et bien sûr, les énergies renouvelables [20].

III.1. Formes de corrosion des alliages de cuivre

Les alliages de cuivre sont plus nobles que la plupart des autres métaux vis-à-vis des eaux. De ce fait le cuivre est par nature peu réactif. Il ne peut réduire les protons de l'eau, et ne se corrode donc en principe que dans les eaux aérées, la réaction cathodique étant alors la réduction en ion OH^- de l'oxygène dissous [20].

III.1.1. Corrosion Uniforme

C'est l'aspect de corrosion le plus rencontré dans la pratique, mais c'est l'aspect aussi le moins dangereux, car le métal est attaqué sur toute la surface et avec la même vitesse de corrosion. Les causes peuvent être chimiques, électrochimiques ou encore mécaniques.

La corrosion uniforme peut être évitée par l'utilisation d'un revêtement ou par l'addition d'inhibiteur de corrosion ou encore par l'application de la protection cathodique [15]. (Voire figure I.8)



Figure I.8 : corrosion uniforme (corrosion d'une voiture)

III.1.2. Corrosion-érosion

La corrosion par érosion est une accélération de la vitesse d'attaque de la corrosion dans le métal due au mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. La turbulence accrue causée par la pique sur les surfaces internes d'un tube peut entraîner une augmentation rapide des taux d'érosion peut également être aggravée par une mauvaise fabrication [14]. (Voir figure I.9)



Figure I.9 : Corrosion-érosion

III.1.3. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique est la dégradation d'un métal près d'un joint ou d'une jonction qui se produit lorsque deux métaux électrochimiquement différents sont en contact électrique dans un environnement électrolytique ; par exemple, lorsque le cuivre est en contact avec l'acier dans un environnement d'eau salée. Le choix de métaux aussi rapprochés que possible sur la série galvanique permet de réduire le risque de corrosion galvanique [17]. (Voir figure I.10)

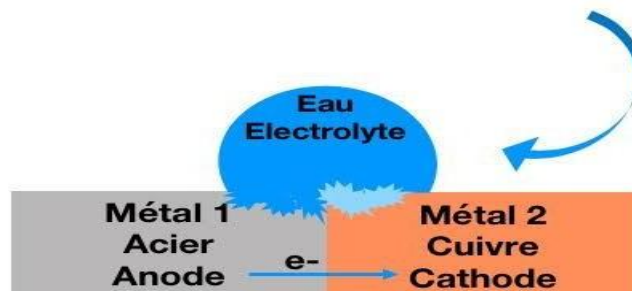


Figure I.10 : Corrosion galvanique

III.1.4. Corrosion caverneuse

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métallique les moins accessibles à l'oxygène. Ce type de corrosion se caractérise par une détérioration de la zone de la crevasse tandis que les zones environnement du substrat métallique reste inchangées [18]. (Voir figure I.11)

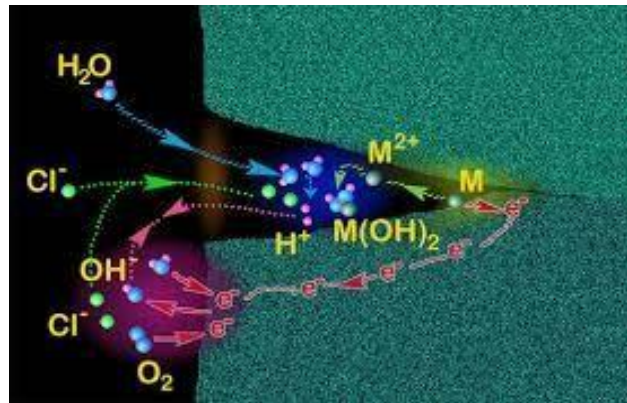


Figure I.11 : Corrosion caverneuse

III.1.5. Corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales ; appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. il a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques [18]. (Voir figure I.12)

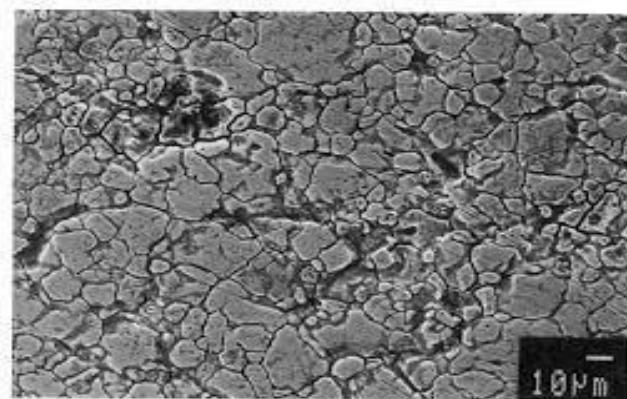


Figure I.12 : corrosion intergranulaire

III.1.6. Corrosion sélective

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé. (Voir figure I.13)



Figure I.13 : Corrosion sélective

III.1.7. Corrosion par piqure

La corrosion par piqure est l'un des types de corrosion les plus destructeurs, car elle peut être difficile à prévoir, à détecter et à caractériser. La piqure est une forme localisée de corrosion, dans laquelle soit un point anodique local, soit plus communément un point cathodique, forme une petite cellule de corrosion avec la surface normale environnante.

La piqure est dangereuse car elle peut également entraîner une rupture de la structure avec une perte globale de métal relativement faible [17]. (Voir figure I.14)

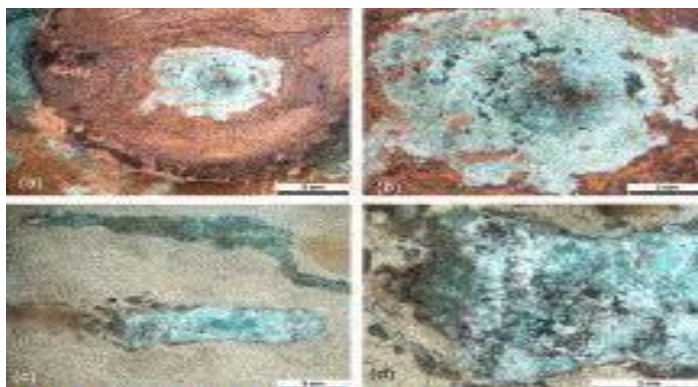


Figure I.14 : Corrosion par piqure (tube de cuivre)

Références Bibliographique

- [1] M.Schumakel, Sea Water corrosion Hand book, Noyes Data Corporation Pack Ridge, News Jersey, (1979).
- [2] F.LLaque, Marine corrosion .Causes and prevention, John Wiley and Sons, New York, (1975).
- [3] H. Tian, W . Li, K. Cao, B. Hou, Potent inhibition of Copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives, *corros.Sci* 73, 281-291,(2013).
- [4] B. Duran, G. Bereket, Cyclic voltammetric synthesis of poly(N-methyl pyrrole) on copper and effects of polymerization parameters on corrosion performance, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 5246-5255, (2012).
- [5] O. Forsén, J. aroma and J.J. Kukkonen, Formation of product Layers on copper Alloys in chloride solutions, *Materials Science Forum, Proceedings of the 6th International Symposium on Electrochemical Methods in corrosion Research VI, Trento, Italy, (1997).*
- [6] A.W. Tracy and R.L. Hungerford, *Proceedings of ASTM, Vol. 45, p.591, (1945).*
- [7] G.L. Bailey, *Journal of Institute of Metals, Vol. 79, p.243, (1951).*
- [8] R.F. North and M.J Pryor, *corrosion science, Vol.8, p.149, (1968).*
- [9] P.A. Parish, M.S. Theisis, University of Florida, (1970).
- [10] R.F. North and M.J. Pryor, *corrosion science, Vol.10, p.297, (1970).*
- [11] P.J. Kievits and F.P. Ijsseling, *W erkstoffuKorrosion, Vol.26, p.1084, (1973).*
- [12] Sales @ Columbia metals.Co.UK.
- [13] ISO 8044,corrosion des Métaux et alliages, 2015.
- [14] Tarnish and corrosion Dr.WassemBahjatMushtaha specialized in prosthodontics.
- [15] S.Bensaada, thèse de doctorat d'état, Université de Batna, 2005.
- [16] Aviva Metals. Formerly National Bronze & Metals, Inc.
- [17] Gibson Stainless & Specialty Inc, site created by Thomas Web Solutions and powered by Navigator Platform, 2021.
- [18]UNSOFF, Université Numérique des sciences Odontologiques Francophones, 2011.
- [19] L. Babouri ; Mémoire de Magister, université 20 Août 1955 Skikda, Département des Sciences Fondamentales ;(2008).
- [20] H.Brahmi Ladouani, Mémoire de Magister ; université Mentouri de Constantine, Département de chimie ;(23 Juin 2011).
- [21] A.Kouskous, Mémoire de Magister, université Zianeachour de Djelfa, (Octobre 2014).
- [22] J. E. Castel and M. Nasseriau, THE OXIDATION OF CUPRONICKEL ALLOYS –I. XPS STUDY OF INTER-DIFFUSION , *corrosion science, Vol. 15, pp.537 to 543,1975.*

- [23] G. Béranger et H.Mazille, les facteurs de la corrosion / prévention et lute contre la corrosion,Théma-Cor,P .1 16 , (octobre 2002).
- [24] L. Antroupo, Electrochimie théorie, Edition Moscou, 1979.
- [25] I. Suzuki, Y .Ishikawa, Y .Hisamatsu, The pitting corrosion of copper tubes in hot water, *corros.Sci* .23, 1095-1106, (1983).
- [26] A.E. Ali ,G.E.Badr , Abd El-Aziz S. Fouda ; ChemistryDepartement, Faculty of science, Mansoura University, Mansoura- 3551, Egypte.
- [27] les propriétés du cuivre et de ses alliages, centre d'information du cuivre, laitons et alliages, Paris, (1992).
- [28] C. Gonzalez, Thèse de doctorat, Etude des comportements electro-thermomécaniques et de la stabilisation martensitique d'alliage monocristallins à mémoire de forme base cuivre, Univ. Lyon-France, (2002).
- [29] CooperBenelux, les laitons, WWW.cooperbenlux.org (30/09/2007).
- [30] F.Riout, Thèse de doctorat, Cinétique et Mécanismes de corrosion Sèche d'un Cermet à base Cu-Ni, UniversitéSAINT-ETIENNE- France, (2005).
- [31] A-H. Tuthil, Guidelines for the use of Cooper alloys in Seawater, NiDI Publication 12003, (1988).
- [32] M. Touiker, Mémoire de Magister, Comportement du cupronickel 90/10 en milieu NaCl 3% par lesméthodes électrochimiques classiques, Université de Skikda, (2002).
- [33] L.Larbi, O.Benili, y.Harek, corrosion inhibition of copper in 1M HNO₃solution by N-Phenyl Oxalic Dihydrazide and Oxalic N-Phenylthiosemicarbazide, (2006).
- [34] www.etudier.com/dissertations/introduction-Au-Cuivre/454193.html.

Chapitre II : L'utilisation des produits verts comme inhibiteurs de corrosion

Chapitre II : **l'utilisation des produits verts comme inhibiteurs de corrosion**

II.1. Introduction

II.2. Généralité sur les inhibiteurs

II.2.1. Revue historique

II.2.2. Définition

II.2.3. Domaines d'utilisation

II.2.4. Propriétés et classes d'inhibiteur

II.3. Efficacité d'un inhibiteur de corrosion

II.4. Inhibiteurs de corrosion d'origines naturelles

II.5. Généralité sur la grenade

II.6. les modes d'extraction

Références bibliographiques

Introduction

Dans toute littérature spécialisée en corrosion il existe des informations sur les inhibiteurs de corrosion souvent mises en lumière par les chercheurs dans ce domaine.

La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, ou en modifiant l'interface matériau/milieu [1].

La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être : une protection permanente ou une protection temporaire (pendant une période, par exemple pendant le stockage).

Quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Mais dans tous les cas le choix des inhibiteurs de corrosion à des fins pratiques est basé sur la connaissance de leur mécanisme d'action [2].

II.1. Généralités sur l'inhibiteur de corrosion

II.1.1. Revue historique

Tout comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine exacte de l'inhibition considérée comme une technologie à part. Il existe des preuves de l'utilisation d'inhibiteur depuis le début du 19^{ème} siècle. A cette époque, ils étaient déjà utilisés pour protéger les métaux dans des processus tels que les bains d'acide sulfurique [3], la protection contre l'eau agressive, les puits de pétrole acidifié et les systèmes de refroidissement. Dans son article, Ivy M. Parker mentionne que l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière, au cours des dix dernières années, a épargné à l'industrie pétrolière plusieurs milliers de dollars [4]. Depuis les années 1950 et 1960, il y a eu des progrès significatifs dans le développement de la technologie de corrosion comme l'application de l'électrochimie pour évaluer les inhibiteurs [5]. Le premier brevet délivré à Baldwin (brevet britannique 2327) consistait à utiliser de mélasse et des huiles végétales pour le décapage de la tôle d'acier en acides [6].

Le nombre croissant de publications indique clairement l'intérêt à explorer les nombreux inhibiteurs pour une variété d'environnements corrosifs afin de contrôler la corrosion de divers métaux (tableau II.1). Bien que le nombre d'enquêtes sur les inhibiteurs

de corrosion ait considérablement augmenté, seulement 5% de la littérature publiée au cours de dernière décennie concerne les inhibiteurs verts [7].

Tableau II.1 : Estimation du nombre de publication concernant l'inhibition de la corrosion entre 1951-2019

Décennie	Nombres de publications
1951-1960	29
1961-1970	1235
1971-1980	1711
1981-1990	2685
1991-2000	4819
2001-2010	9873
2011-2019	>15000

II.1.2. Définition

La norme ISO-8044[8]. Donne pour inhibiteur, la définition suivante : « Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif ».

Un inhibiteur de corrosion est donc un produit chimique (molécule organique ou inorganique) qui est ajouté en faible quantité au milieu corrosif (en général milieu liquide, plus rarement milieu gazeux), et qui vient protéger le métal contre la corrosion en recouvrant celui-ci d'une barrière isolante (locale ou complète) vis-à-vis du milieu agressif. Il s'agit d'un moyen original de lutte contre la corrosion : on ne traite pas directement le métal (revêtement, protection cathodique...), mais on intervient par l'intermédiaire du milieu [9].

II.1.3. Domaine d'utilisation

Parmi les avantages dérivés de l'utilisation d'inhibiteurs sont qu'ils peuvent être introduits dans les systèmes corrosifs sans modifiées ou interrompre le processus. En plus du fait qu'ils sont introduits en des très faibles quantités, leurs performances peuvent être facilement surveillées [10].

L'utilisation d'inhibiteurs est préférée dans des systèmes fermés où la concentration nécessaire d'inhibiteur est plus facilement maintenue. L'utilisation accrue de tours de refroidissement a stimulé le développement de nouveaux ensembles d'inhibiteur traitement de l'eau pour contrôler la corrosion et l'encrassement biologique.

Les inhibiteurs sont utilisés dans une grande variété d'applications telles que [11].

✚ Le traitement des eaux

- Eaux stationnaires (potables) ;
- Eaux de refroidissement (industries, chimique, automobiles...) ;
- Eaux chaudes et production de vapeur.

✚ L'industrie pétrolière (Installation de forage, l'extraction, le transport et le stockage).

1) Autre domaines d'utilisation

- Décapage acide ou détartrage acide d'installations métalliques ;
- Additifs anticorrosion dans les peintures ;
- Stockage ou transport de produits métalliques (inhibiteur en phase vapeur).

Signalons que les inhibiteurs peuvent être incorporés dans un revêtement protecteur ou dans une couche primaire pour le revêtement. Lors d'un défaut dans le revêtement, l'inhibiteur se détache du revêtement et contrôle la corrosion [12].

II.1.4. Propriétés et classes des inhibiteurs

Ajoutés au milieu corrosif à faible dose, les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui modifient les réactions électrochimiques sans toutefois y participer eux-mêmes. La nature des inhibiteurs et les mécanismes d'inhibition sont très variés. Cela nous mène à les classer de plusieurs façons :

❖ **Selon leur nature, on distingue deux types :**

- Les inhibiteurs organiques qui offrent un large domaine d'applications, et pour des raisons écologiques, ils sont maintenant les plus utilisés [13],
- Les inhibiteurs inorganiques ou minéraux qui peuvent être des anions ou des cations.

Parmi les inhibiteurs anioniques, on trouve les ions chromate CrO_4^{2-} et nitrite NO_2^- inhibiteurs passivant. Malheureusement, ils présentent des caractéristiques de toxicité élevée et ne devrait plus être utilisé, sauf précautions extrêmes [14].

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

- Cathodiques, qui ralentissent les réactions de réduction de l'oxygène ou du proton H^+ de l'eau en diminuant la diffusion ou la concentration de ces espèces (voir figure II.1),
- Anodiques, les inhibiteurs anodiques agissent sur les sites anodiques en ralentissant la vitesse de la réaction d'oxydation du métal, diminution la densité de courant de dissolution du métal et augmentent le potentiel de corrosion, et ce par formation de film protecteur a base des produits de corrosion insolubles (voir figure II.2),
- Mixte qui diminuent simultanément la vitesse des deux réactions anodique et cathodique [15,16].

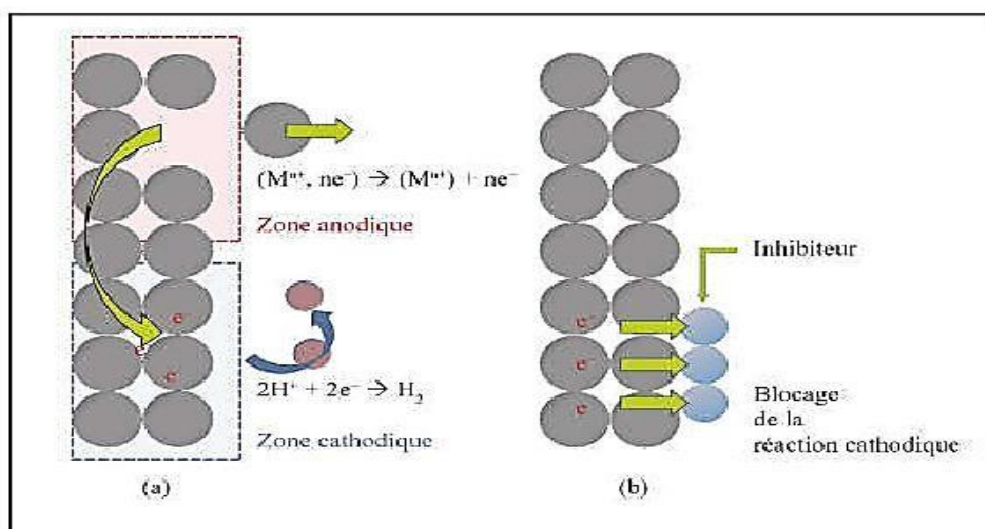


Figure II.1 : Représentation du processus d'inhibition anodique (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur [14].

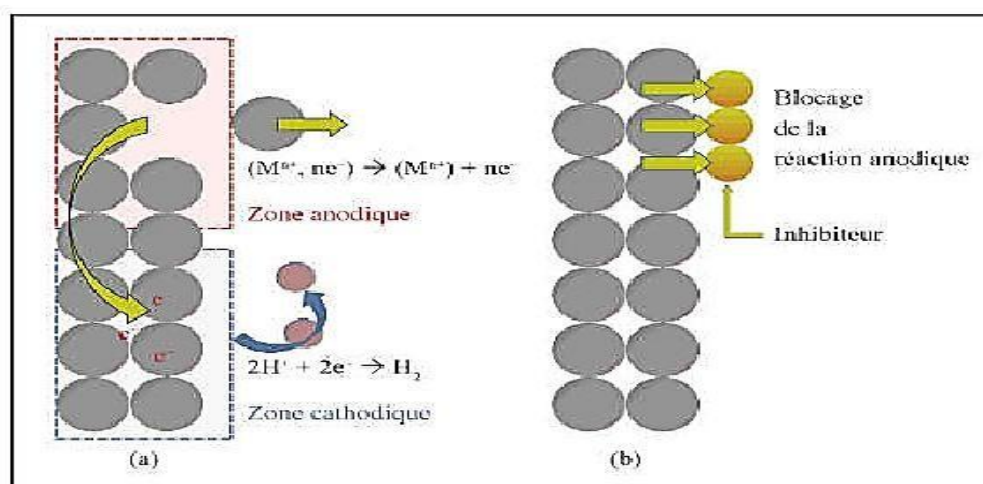


Figure II.2 : Représentation du processus d'inhibition cathodique (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur [14].

✚ Selon le mécanisme réactionnel mis en jeu, il est possible d'avoir un troisième type de classement :

- Les inhibiteurs agissent par adsorption, ils correspondent en général aux inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par leur fonction actives, soient les parties polaires (-COOH, -PO₃H₂, -SO₃H) ou/et les doublets non liants des atomes (O, N, S...) [17]. Ces différents centres actifs sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal et former des complexes (voir figure II.3) [18]. Au sein de cette classe d'inhibiteurs, ceux qui agissent par adsorption chimique, s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissent par adsorption physique. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons, ce qui favorise une adsorption et/ou formation d'un film protecteur.

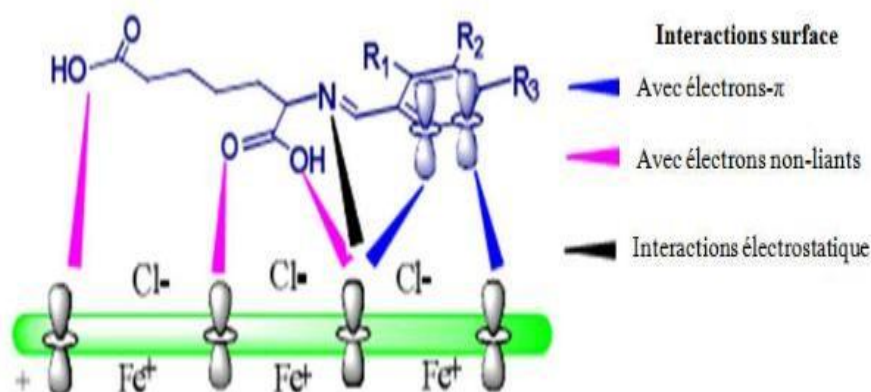


Figure II.3 : Mode de fixation des molécules organiques sur la surface métallique.

- Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux oxydants. Ils provoquent la passivation spontanée du métal, soit en renforçant la couche d'oxyde/hydroxyde formée naturellement à la surface du métal, ou en augmentant la valeur du potentiel de corrosion du matériaux afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur. L'ion chromate CrO₄²⁻ est considéré comme l'inhibiteur passivant par excellence, mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation. Parmi ces inhibiteurs, on peut également citer les molybdates MoO₄²⁻, tungstate

WO_4^{2-} , les nitrates/nitrites. Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement leur concentration lors de leur utilisation.

- Les inhibiteurs par précipitation ou conversion chimique agissent par formation d'un film superficiel constitué de sels ou de complexes métalliques insolubles à la surface du métal. Généralement les sels comme, les silicates, les phosphates, les polyphosphates précipitent facilement sous forme de couche au contact de cations métalliques. D'autres inhibiteurs de type cations métalliques comme l'ion Ca^{2+} ou Zn^{2+} précipitent en surface du métal grâce à une augmentation de pH local provoqué par la réduction de l'oxygène dissous.

Cependant, aucune des trois classifications n'est tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement. Actuellement, la recherche s'intensifie autour des composés «écologiques» tels que les carboxylates, les tannins, les acides aminés qui ont fait l'objet de travaux récents [15].

II.2. Inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques vis-à-vis des êtres humains et de l'environnement [19]. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme [19]. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces inconvénients ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages [20].

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables [21]. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants et même les substances employés dans le domaine de cosmétique et de la gastronomie [22]. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques,

peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [23].

II.3. Généralités sur la grenade

Introduction

Le grenadier est un petit arbre à port arbustif des régions méditerranéennes qui peut atteindre 6 m de haut. Ses fleurs rouge vif mesurent 3 cm de diamètre. Ses fruits, les grenades, contiennent en moyenne 600 grains pulpeux. La grenade est une grosse baie ronde, de la taille d'une grosse orange, à écorce dure et coriace, de couleur rouge ou jaune beige, qui renferme de nombreux pépins de couleur rose à rouge. Seuls ses pépins sont comestibles, soit environ la moitié du fruit. Dans chaque pépin, la graine est enrobée d'une pulpe gélatineuse de chair rouge transparente, sucrée chez les variétés améliorées, sinon d'un goût plutôt acide [24] (voir la figure II.4).



Figure II.4 : grenade, grain, grenadier.

II.3.1. Origine géographique

La partie phylogénétique du grenadier se trouve selon les derniers travaux des botanistes et pomologues, dans toute la région qui englobe l'Iran, l'Afghanistan et la Transcaucasie orientale, où s'observe une multitude de formes spontanées et de variétés cultivées.

En Asie Mineure dans la région méditerranéenne, ainsi qu'en Afrique de nord, l'espèce se serait naturalisée à la suite d'une très ancienne culture, et de sa dispersion par les oiseaux [25].

II.3.2. Nomenclature

Le tableau II.2 regroupe les différentes nomenclatures de la grenade

Tableau II.2 : Nomenclature de la grenade

✓	Non scientifique : Punicagranatum
✓	Non français : Grenadier
✓	Non anglais : pomegranate
✓	Non espagnol : Granado
✓	Non italien : Melograno
✓	Non arabe : Roman

II.3.3- Classification botanique

Le grenadier, Punicagranatum, a été décrit par Linné et introduit dans sa classification en 1753. Cette classification encore adoptée est décrite dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : classification botanique du grenadier

Embranchement	Spermaphytes
Sous embranchement	Angiospermes
Classe	Magnliopsida
Ordre	Myrtales
Famille	Punicaceae
Genre	Punica
Espèce	Punicagranatum

II.3.4 Description morphologique

La figure II.5 décrit la morphologie de la grenade avec ses différents constituants.

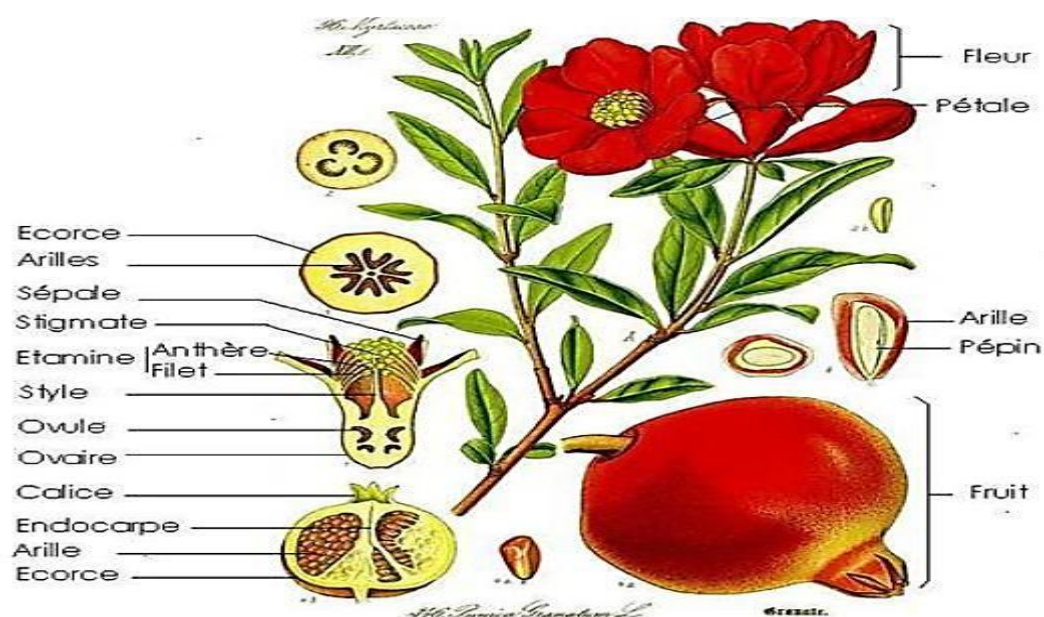


Figure II.5 : Morphologie du grenadier [26].

II.3.4.1. Les racines

Système racinaire en générale plutôt de surface (60 cm), très fasciculé mais peut s'adapter selon les conditions de sol [27].

II.3.4.2. Feuille

Les feuilles du grenadier sont caduques, opposées, et disposées sur les rejets comme ils être en touffes sur les pousses courtes, glabres sur les deux faces. Caractérisées par les couleurs verte foncés de la face supérieur et a nervure médiane nettement déprimée. La face inférieure, vert clair, montre une nervure médiane très saillante [27].

Ces feuilles entières, brillantes, lancéolées, assez coriaces, présentent un limbe elliptique allongé, de 3 à 8 cm de long. De sommet obtus ou allongé, munies d'un court pétiole rougeâtre [28].

II.3.4.3. Les fleurs

Les fleurs du grenadier portent également le nom de balaustes. Elles sont très ornementales [29].

Les fleurs rouge pourpre ou grenat, d'aspect froissé, portées per un court pédoncule, solitaires à l'aisselle des feuilles ou réunies par groupe de deux ou trois au sommet des branches, s'ouvrent de mai à juillet [30]. Les fleurs du grenadier sont actinomorphes et hermaphrodites [31].

Les fleurs sèches sont sans odeur. Elles ont une saveur âpre et astringente et donnent à la salive une teinte violacée [29].

II.3.4.4. Le fruit

La figure II.6 représente le fruit du grenadier



Figure II.6 : le fruit de grenade [32].

a- La baie

Le fruit du grenadier est une baie ronde à écorce dur, sa taille est d'une pomme ou d'une orange, son diamètre varie entre 2 à 12 cm [33].

Divisée en neuf loges dont les cloisons membraneuses partent du réceptacle et renferment des semences d'une pulpe succulente, ordinairement rougeâtre [34]. Et selon la variété sa couleur diffère, blanc jaunâtre, jaune foncé, violet foncé ou rarement noir.

A maturité le fruit est facilement indentifiable par le reste du calice qui lui surmonte, formant une couronne dentée [35].

La grenade présente une placentation hétérogène. Après fécondation e la fleur, l'accroissement du tube du calice porte les carpelles externes au-dessus des autres, et le fruit se trouve composé de deux rangées de loges superposés, de telle sorte que dans la rangée inférieure la placentation est axile, tandis qu'elle est pariétale dans rangée [36].

b- Les graines

C'est la partie comestible du fruit. Cette baie renferme de nombreuses graines contenues dans des loges, séparées par des cloisons ténues et membraneuses. Toutes ces graines possèdent un mésocarpe charnu et gélatineux, acidulé et sucré [37].

Composé d'un tégument externe pulpeux et très succulent, et un tégument interne dur et coriace, courtement funicules, deviennent plus ou moins anguleuses par compression réciproque [38].(Voir la figure II.7)



Figure II.7 : les graines [38].

c-l'écorce du fruit

L'écorce du fruit du grenadier ou autrement appelé *malicorium*, il s'agit de la partie externe et dure du fruit. La couleur de la face extérieure dépend de la variété, brillants, la face intérieure généralement jaunâtre, concave, portant l'empreinte des graines qui y étaient appliquées, de saveur amère et astringente [20].(Voir la figure II.8)



Figure II.8 : l'écorce de grenade [29].

II .3.5.L'écorce de grenade

L'écorce du fruit du grenadier est également appelée « *malicorium* », il s'agit de la partie dure du fruit. Elle représente environ 50% du poids total de la grenade [39].

Elle est généralement utilisée séchée, sous la forme de morceaux brunâtres ou vert rougeâtre à l'extérieur, un peu verruqueux, brillants, jaunâtre sur la face intérieure concave, portant souvent l'empreinte des graines qui y étaient incrustée. Ces fragment sont de consistance coriace, ils sont formés d'un parenchyme de cellules a paroi minces, au milieu desquelles on distingue des groupes de cellules pierreuses et des faisceaux fibro-vasculaires la saveur de l'écorce de grenade est amère et astringente [40].

II .3.6.Composition chimique de l'écorce de grenade

L'écorce de grenade est une source très importante de composés bioactifs tels les polyphénols, les flavonoïdes, les ellagitanins (28% de l'épiderme du fruit), les proanthocyanidines et les minéraux, essentiellement du potassium, de l'azote, du calcium, du phosphore, du magnésium et du sodium [39].L'écorce de grenade se compose également, d'acides gras, de catéchines, de quercétines et de rutines. Toutefois, les flavonoïdes et les tanins sont plus abondants dans l'écorce de fruit sauvage que dans celle des plantes cultivées [40].

En outre, l'écorce du fruit contient également deux importants acides hydroxybenzoïques, l'acide gallique et l'acide ellagique. Elle renferme aussi des molécules de coloration jaunes et des anthocyanidines ; responsables de la couleur rouge des grenades [41].

Cette composition lui a conféré plusieurs propriétés aussi bien dans le domaine médical que le domaine agroalimentaire [42]. (Voir la figure II.9, II.10 et II.11)

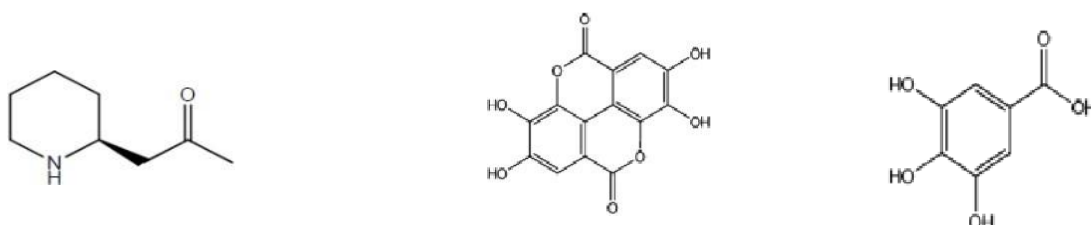


Figure II.9: structure chimique **Figure II.10:** Acide ellagique **Figure II.11 :** l'acide gallique de la pelletierine

Tableau II.4 : les structures chimiques des ellagitannins

Molécules	Structures chimique
La punicalline	
La punicalagin	
La corilagine	
La granatine A	
La granatine B	

II .3.7. Utilisation de l'écorce de grenade

L'écorce de grenade est employée en médecine humaine pour le traitement de maladies diverses, tels que les maladies de la peau, les vers parasites, les ulcères, la fièvre, les diarrhées. Et les infections microbiennes.

Ces dernières années, le grenadier a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches scientifiques qui ont démontré ses effets antimicrobiens, antioxydants et même anti-cancers [44].

II.3.7.1. Usage empiriques et traditionnels

Les Egyptiens, au VII^{ème} siècle avant J.C., connaissaient les effets vermifuges de l'écorce de grenade et mettaient à profit l'effet astringent du tanin contenu dans l'écorce, la fleur et le fruit du grenadier.

Hippocrate recommandait l'usage de l'écorce sèche de grenade comme lavement pour la dysenterie ; la pharmacopée et la médecine traditionnelles chinoise font aussi référence au grenadier, ainsi, la peau de la grenade séchée est reconnue pour ses propriétés astringentes pour l'intestin, pour « arrêter le sang » et pour « chasser les parasites ». Elle est ainsi indiquée en cas de diarrhée chronique, dysenterie chronique, prolapsus rectal, spermatorrhée, accumulation des parasites, douleurs abdominales. La peau séchée de la grenade est alors utilisée en décoction, à raison de 2,8 à 5 g par jour, ou en usage externe, en lavage local avec la décoction ou par application de poudre de peau de grenade séchée.

Ainsi, au XIX^{ème} siècle, les fleurs et l'écorce de fruit du grenadier sont reconnues pour être toniques et astringentes, on les emploie dans le traitement des hémorragies passives, les écoulements muqueux avec atonie.

A la même époque, il semblerait que l'écorce du fruit du grenadier soit considérée, par les médecins persans et tibétains, comme remède des fièvres intermittentes [44].

II.3.7.2. Usage thérapeutiques

II.3.7.2.1.prévention des maladies digestives

L'écorce, la peau et les feuilles sont utilisées pour calmer les perturbations gastriques et les diarrhées dus aux problèmes digestifs [45].

L'extrait aqueux de l'écorce de grenade *Punicagranatum* contient des substances qui réduisent la diarrhée par inhibition de la motilité intestinale ainsi que l'accumulation de fluide intestinales [46].

Les écorces du fruit sont utilisées aussi contre les parasites intestinaux, en particulier les vers solitaire (ténia) et la dysenterie amibienne. Elles contiennent des alcaloïdes, dont la pelletière, vermifuge efficace contre le ténia, inscrit au Codex de la pharmacopée française depuis 1937 [47].

II.3.7.2.2. Propriétés anti-inflammatoire

L'extrait de l'écorce de grenade possède aussi des propriétés anti inflammatoire et anti ulcérrogénique [48].

II.3.7.2.3. Activité antioxydante

L'extrait aqueux de l'écorce de grenade est caractérisé par un pouvoir antioxydant.

Dans le jus de grenade, les principaux polyphénols antioxydants sont les ellagitannins et les anthocyanines. Les ellagitannins comptent pour 92% de l'activité antioxydante du jus de grenade et sont concentrés dans l'écorce, les membranes et les moelles du fruit [49].

II.3.7.2.4. Activité antibactérienne

Malgré les progrès de médecine, les maladies infectieuses constituent aujourd'hui la première cause de mortalité dans le monde. Les scientifiques sont perpétuellement à la recherche de nouvelles molécules. PRASHANTH. D et coll. [50] ont étudiés, in vitro, l'action de différents extraits d'écorce de grenade (péricarpe) sur six espèces bactériennes : *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsiellapneumoniae*, *proteusvulgris*, *Bacillus subtilis*, *Salmonella typhi*.

II.3.7.2.5. Activité antivirales

Le spectre d'action de la grenade contre les virus ne semble pas se limiter au virus du SIDA [51]. En effet, plusieurs études ont montré des résultats encourageants sur certains virus. Des extraits alcooliques de grenades entières, présentent une forte activité antivirale contre le virus de l'influenza, en cause dans tous les types de grippe, notamment dans la grippe aviaire [52]. en effet, des extraits de péricarpe de grenade se montrent actifs contre les trois variants du virus de l'herpe simplex de type 1, HSV 1, responsable de l'herpès buccal, neuroméningé, ophtalmique, et dans quelques cas génital.

Le virus respiratoire syncytial humain, VRS ou RSV, est la cause la plus fréquente, dans le monde, d'infections respiratoires des jeunes enfants. Ce virus semble également sensible aux extraits de grenade.

II.4. Mode d'extraction

II.4.1. Extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide est un phénomène lent qui permet d'extraire une substance présente dans un solide pour la faire passer dans un solvant liquide. On peut utiliser successivement des liquides dont le pouvoir solvant vis-à-vis des constituants de la phase solide est différent (dissolution fractionnée). La macération, l'infusion et la décoction sont des méthodes d'extraction solide-liquide.

II.4.1.1. Macération

La macération est la méthode d'extraction solide-liquide la plus simple. Elle consiste en la mise en contact du matériel végétal avec le solvant avec ou sans agitation, à température ambiante ou à température élevée pour une durée déterminée. Cette technique est basée sur la solubilité de composés bioactifs dans un solvant d'extraction et elle est influencée par une série de facteurs incluant la nature du matériel végétal, la concentration en solutés de l'échantillon, la nature du solvant, la durée d'extraction. La macération commence avec le choix d'un solvant d'extraction adéquat. Après une étape de diffusion du solvant à l'intérieur des cellules végétales le processus continue avec la solubilisation de composés bioactifs qui vont migrer de la matrice végétale vers le solvant environnant jusqu'à ce que l'équilibre de partage de concentration soit atteint [53].

II.5. Isothermes d'adsorption (formation d'un film)

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des isothermes classiques tel que, Langmuir, Temkin, Frumkin...

II.5.1. Isotherme de Langmuir

Les modèles de Langmuir supposent qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites.

Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [54]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la

fraction de sites d'adsorption non occupée (1- Θ), sachant que Θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \Theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads}(1 - \Theta) C_{inh} \quad (\text{E.q.II.1})$$

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

$$V_{des} = K_{des}\Theta \quad (\text{E.q.II.2})$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads} (1-\Theta) C_{inh} = K_{des} \Theta \quad (\text{E.q.II.3})$$

Ce qui donne l'équation de l'isotherme de Langmuir

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = K_{des} \Theta \quad (\text{E.q.II.4})$$

La fraction des sites occupés Θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par formule :

$$\Theta = \frac{K C_{inh}}{1 + b C_{inh}} \quad (\text{E.q.II.5})$$

Où K désigne le coefficient d'adsorption, K_{ads} et K_{des} sont respectivement, les constantes d'adsorption et de désorption de l'inhibiteur.

II.5.2. Isotherme de Temkin

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

L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$\Theta = \frac{\ln K}{2a} - \frac{\ln C}{2a} \quad (\text{E.q.II.6})$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, k désigne le coefficient d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

II.5.3. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante :

$$\ln \left[\frac{\theta}{(\theta-1)} \right] = \ln K + 2a\Theta \quad (\text{E.q.II.7})$$

Le paramètre (a) est une constante d'interaction entre particules adsorbées exprimant la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si $a > 1$, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si $a < 0$, les interactions sont répulsives, si $a = 0$, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir [55].

Références bibliographiques

- [1] J.P. Millet, « Durabilité et corrosion », Cours Master Science et Technologie des Matériaux, Pitesti, (2008).
- [2] F. Constantine, « étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquide de refroidissement », INSA de Lyon, Français,(2011).
- [3] A. Wachter, R. Treseder, and M. Weber, "Arsenic as a Corrosion Inhibitor InSulfuric Acid," Corrosion, vol. 3, no. 8, pp. 406-414, (1947).
- [4] I.M. Parker, "Use of Corrosion Inhibitors in Products Pipelines—A Survey of Practices," Corrosion, vol. 3, no. 4, pp. 157-168, (1947).
- [5] M. Pourbaix, "Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice," Corrosion Science, vol. 14, no. 1, pp. 25-82, (1974).
- [6] V. S. Sastri, Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice: Wiley, (2012).
- [7] D. Kesavan, M. Gopiraman, and N. Sulochana, "Green inhibitors for corrosion of metals :a review," Chem. Sci. Rev. Lett, vol. 1, no. 1, pp. 1-8, (2012).
- [8] H. Hamani, « Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de schiff », thèse doctorat, Université Farhat Abbas Sétif, (2015).
- [9] F. Bentiss Thèse, Synthèse et Etudes Physicochimiques des Inhibiteurs organiques de corrosion en milieu Acide.
- [10] R. Javaherdashti, C. Nwaoha, and H. Tan, Corrosion and Materials in the Oil and Gas Industries : CRC Press, (2016).
- [11] A. Subramania, N. Kalyanasundaram, R. Sathiyapriya et al. "Polymeric corrosion inhibitors-an overview," Bulletin of Electrochemistry, vol. 20, no. 2, pp. 49-58, (2004).
- [12] J. R. Davis, Corrosion : Understanding the Basics : ASM International, (2000).
- [13] K. Aramaki, "Treatment of zinc surface with cerium (III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5 M NaCl," Corrosion Science, vol. 43, no. 11, pp. 2201-2215, (2001).
- [14] S. Audisio, and G. Béranger, Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels : Presses polytechniques et universitaires romandes,(2010).
- [15] A. Ait aghzzaf, "Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux," thèse de Doctorat, université de Lorraine, Nancy, France, (2014).

- [16] R. François, Corrosion et dégradation des matériaux métalliques : Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés : Éd. Technip, (2009).
- [17] H. Ouici, O. Benali, Y. Harek et al. "The effect of some triazole derivatives as inhibitors for the corrosion of mild steel in 5% hydrochloric acid," Research on Chemical Intermediates, vol. 39, no. 7, pp. 3089-3103, (2013).
- [18] C. B. Verma, and M. Quraishi, "Schiff's bases of glutamic acid and aldehydes as green corrosion inhibitor for mild steel: weight-loss, electrochemical and surface analysis," International journal of innovative research in science, engineering and technology 2014, vol. 3, pp. 14601, (2014).
- [19] P.B Raja, M.G. Sethuraman, « Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media-a review » Mater. Lett. Materials letters. Volume 62 Issue 1, pp. 113-116, (2008).
- [20] F. Milcard, « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M » : Thèse doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, (2013).
- [21] H.I. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini, Natural compounds as corrosion inhibitors for mild steel in industrial cooling systems, Proceedings from European Federation of corrosion (EU-ROCORR. '97) PP.186, (1997).
- [22] M.H.H. Nkunya, « Natural chemicals for disease and insect management. Professorial in-augural lecture series No. 44'. University of Dar es salaam. Colour print (T) Ltd, Dar es salaam PP 1-172, (2002).
- [23] A.M Abdel-Gaber, et al, « Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media » Corrosion Science, Volume 48, Issue 9, PP, 2765-2779, (September 2006).
- [24] Saratahikhosh, A., Zamani. Z., Fatahi, R., Ebadi, A., RAPD markers reveal polymorphism among some Iranian pomegranate (*punicagranatum* L.) Genotypes. Sci. Hortic. 111(1), 24-29p, (2006).
- [25] V. EVREINOFF- Contribution à l'étude du Grenadier-. Journal d'agriculture tropicale et de botanique appliquée, 124-138, (1957).
- [26] Benoit Bock. (2013). Tela Botanica : Base de données Nomenclature de la flore en France. BDNFF, 4p.
- [27] GIL M., TOMAS-BARBERAN F., et al., Antioxydant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing. Journal of agricultural and food chemistry. N°48. 4581-4589, 2000.

- [28] V.Evreinoff (1957) -Contribution à l'étude du Grenadier-. Journal d'agriculture tropicale et de botanique appliquée 124-138, (1957).
- [29] J.GODET - Arbres et arbustes aux quatre saisons - . Les guides pratiques du naturaliste. Editions Delachaux et Niestlé. 96 et 170 ,(1991).
- [30] G.Planchon, E. Collin- Traité pratique de la détermination des drogues simples d'origine végétale. Librairie F. Savy. Tome I. 235-236 et 307-308 et 28-31,(1875).
- [31] G.Garnier., L.Bezanger, et al., Ressources médicinales de la flore française. Editions Vigot Frères. Tome II. 1511 p. 838-842,(1961).
- [32] L.Courchet. Traité de botanique : comprenant l'anatomie et la physiologie végétales et les familles naturelles, à l'usage des candidats au certificat d'études physiques, chimiques et naturelles des étudiants en médecine et en pharmacie -.Editions Baillière. 1019 1023,(1897).
- [33] M.WALD. Ministère de l'agriculture La quantité de récolte de grenade cette année et ses prix,(2016).
- [34] F.Cazin - Traité pratique et raisonné des plantes médicinales indigènes et acclimatées Editions de l'envol., 497-501.
- [35] F.Rozier - Démonstrations élémentaires de botanique [à l'usage de l'Ecole royale vétérinaire de Lyon] - . Chez Bruyset. 1787. 8.
- [36] J.Bruneton, 1999 - Pharmacognosie - Phytochimie - Plantes médicinales - .Editions Tec Doc.860,(1999).
- [37] A.BÄRTELS. Guide des plantes du bassin méditerranéen - . Editions Ulmer.352,(1998).
- [38] K.Kanoun, B.Abbouni, M.Benigne et al. Etude de l'efficacité de l'extrait éthanolique d'écorce de Punica Granatum Linn sur deux souches phytopathogènes : *Ascochyta Rabiei* (Pass.) Labr. Et *Fusarium Oxysporum* F.sp.Radicis –*Lycopersici*. [En ligne]. European Scientific Journal April édition vol.10, No.12, p 1- 15,(2014).
- [39] CS.A.alinet B.A.A. Carboneli, La grenade cultivées en Espagne Punica laginone anti-oxydante du jus de grenade et de l'extrait de grenade dans les l'aliment fonctionnelle du fruit. Livre. Natural antioxydant granatum, université Miguel Hernandez (EDS), Murcia Espagne, 77,(2005).
- [40] Wald, E. Le grenadier Punica granatum, plante historique et évolution thérapeutique récentes. Thèse de Docteur en Pharmacie, Université Henri Poincaré, Nancy 1,(2009).
- [41] I.Hmid, Contribution à la valorisation alimentaire de la Grenade marocaine (Punica granatum) : caractérisation physicochimique, biochimique et stabilité de leurs jus vrais. Food and nutrition, archives ouvertes de l'université d'Angers, (2014).

- [42] Lairini, R., Bouslamti, F., Zerrouq et A., Farah. Valorisation de l'extrait aqueux de l'écorce de fruit de *Punica granatum* par l'étude de ses activités antimicrobienne et antioxydante. *J. Master Environ. Sci.* 5(S1) : 2314-2318, ISSN :2028-2508,(2014)
- [43] AL-Saeed, M.H., Othman, R.M., AL-Saeed, A.H. L'effet de l'extrait éthanolique de l'écorce de *Punica granatum* sur la guérison des plaies infectées de champignons chez les lapins ». *AL-Qadisiya Journal of Vet. Med. Sci*, Vol. 14 No.1, (2015).
- [44] H.Ehlers, H. Rääkkönen, O. Antikainen, J. Heinämäki, and J. Yliruusi, Improving flow properties of ibuprofen by fluidized bed particle thin-coating. *Int JPharm.*, 368, 165-170, (2009).
- [45] B. Debji, G. Harish, B. Pragati Kumar, S. Duraivel, G. Aravind K.P. Sampath Kumar, Utilisations médicinales de *Punica granatum* et ses bénéfices sur la santé. *Journal of pharmacognosy and Phytochemistry*, Volume 1 Issue 5, ISSN :2278-4136, (2013)
- [46] M.A. Al-Yahya, Etudes préliminaires phytochimiques et pharmacologiques de l'écorce de grenade (*Punica granatum* L), *Journal Pakistanais des Sciencesbiologiques* 8(3) : 479-481, ISSN1028-8880, (2005)
- [47] K.G Cildas, Aspects physicochimiques de l'encapsulation et de la désencapsulation des probiotiques. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des sciences chimiques, 825, p57-58, (2010).
- [48] D. Garachh, A. Patel, M. Chakraborty, V. Kamath Jagdish, Aperçu de profil phytochimique et pharmacologique de *Punica granatum*. Article de synthèse, *Journal international de recherche en pharmacie*, ISSN 2230-8407, (2012).
- [49] M. Sharrif Moghaddasi, et H. Haddad Kashani, Composition chimique de la plante *Punica granatum* L. (Grenadier) et ses effets sur le cœur et le cancer ». *Journal de recherche des plantes médicinales*. Vol. 6(40), PP.5306-5310, ISSN 1996-0875, (2012).
- [50] PRASHANTH D., ASHA M.K., et al. - Antibacterial activity of *Punica granatum* *Fitoterapia*. N°72. Pages 171-173 (2001).
- [51] R.NEURATH, N.STRICK, et al. - *Punica granatum* (pomegranate) juice provides an HIV-1 entry inhibitor and candidate topical microbicide. *BioMed Central infectious diseases*. Vol. 4. N°41. 12 pages (2004).
- [52] N.SEERAM, R.SCHULMAN, et al. - Pomegranates. Ancient roots to modern medicine. Editions Taylor & Francis. 244 pages,(2006)..
- [53] S.S Handa, An Overview of Extraction Techniques for Medicinal and Aromatic Plants. In : Handa S.S., Khanuja S.P.S., Longo G., Rakesh D.D. (Eds) *Extraction Technologies, for*

Medicinal and Aromatic Plants. International Centre For Science and High Technology, Trieste, Italy ,21-54, (2008).

Chapitre III : Techniques expérimentales & matériaux

Chapitre III : Techniques expérimentales & Matériaux

Introduction

III.1 Méthodes électrochimique

III.1.1. Méthodes stationnaires

III.1.1.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps

III.1.1.2. Courbes de polarisation intensité-potentiel

III.1.2. Méthodes transitoires

III.1.2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique

III.2. Caractérisation des inhibiteurs

III.2.1. Caractérisation de l'extrait d'inhibiteur

III.2.2. Spectroscopie ultraviolet-visible

III.2.3. Spectroscopie Infrarouge (IR)

III.3. Techniques expérimental

Conclusion

Références bibliographique

Introduction

La complexité des phénomènes de corrosion et de son inhibition, nécessite l'utilisation de différentes méthodes expérimentales afin d'estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la dissolution d'un métal. Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Les techniques électrochimiques sont présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs de corrosion. Cette présentation permettra la compréhension et l'interprétation de la plupart des résultats expérimentaux.

Par la suite, nous décrirons les conditions expérimentales et les différents appareils que nous avons utilisés pour réaliser cette étude.

Notre travail a été réalisé au laboratoire de chimie N°111-113 du département de chimie de l'université 20 août 55 de Skikda.

III.1. Méthodes électrochimiques

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

- Méthodes stationnaires,
- Méthodes transitoires.

III.1.1. Méthodes stationnaires

III.1.1.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps :

C'est le potentiel de l'électrode de travail (à étudier) également désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou dit aussi de dissolution ou de corrosion. Il doit être mesuré par rapport à une électrode de référence lorsqu'aucun courant ne traverse cette dernière. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié le suivi du potentiel libre en fonction du temps reflète la tendance à la corrosion et donnent le degré de noblesse du métal. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation (voir figure III.1) [1].

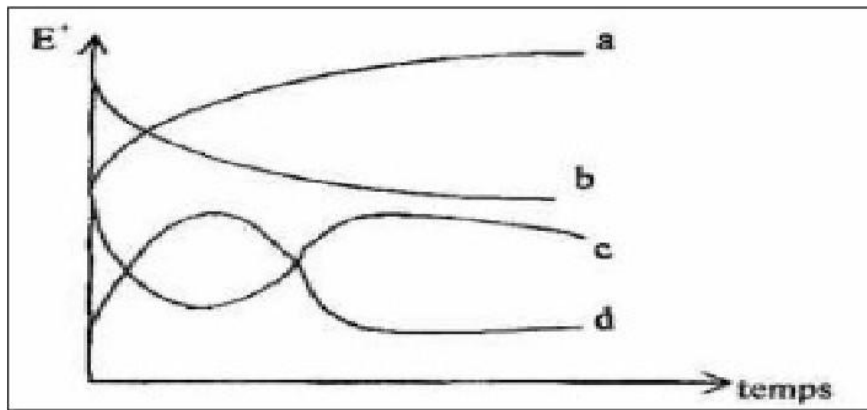
❖ Les différentes allures des courbes $E_{\text{aban}} = f(t_{\text{imm}})$:

Figure III.1 : Les différents allures des courbes $E_{\text{aban}} = f(t_{\text{imm}})$ [2].

- La courbe a : représente la passivation du métal (formation d'une couche), le potentiel devient de plus en plus noble.
- La courbe b : représente la dissolution du métal, le potentiel est lié à l'oxydation, potentiel devient de moins en moins noble, ou plus négatif.
- La courbe c : elle est formée de deux parties, le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives, il y a une attaque suivie de passivation.
- La première partie est début d'oxydation du métal (démarrage d'oxydation mais non durable).
- La deuxième partie est donc le métal subit une passivation dans cette partie le métal forme des complexes.
- Courbe d : formée de deux parties, le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice, celle-ci se développe dans un temps plus ou moins long puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu.
 - La première partie : le métal est recouvert d'une couche de passivation
 - La deuxième partie : le métal est nu, il subit une oxydation.

III.1.1.2. Courbes de polarisation intensité-potentiel

La détermination des courbes intensité-potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion. Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une électrode de platine, en fonction du potentiel imposé à l'électrode à étudier, repéré par rapport à une électrode de référence [3].

Les courbes intensités potentielles $E = f(i)$ ou $i = f(E)$ constituent les courbes de polarisation (Figure III.2)

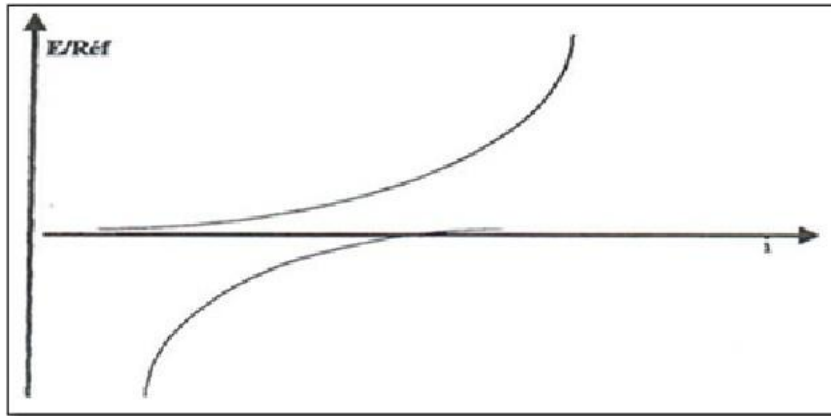


Figure III.2 : Courbe intensité-potentielle : $E = f(i)$.

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement de métal immergé dans l'électrolyte, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation ou à la corrosion. Elle permet aussi de déterminer le mécanisme de corrosion (cinétique de transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...etc) et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode de travail. Cependant, il est important de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte et la présence des traces d'impuretés dans le réactif.

❖ Droites de Tafel

Les droites de Tafel consistent en des balayages anodique et cathodique, tracées à partir du potentiel d'abandon dans un repère $\log i = f(E)$ [3]. Ces courbes permettent l'obtention du potentiel de corrosion et du courant de corrosion, mais aussi à partir des pentes, des coefficients de transfert électronique en oxydation (α) et en réduction (β).

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

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta\alpha}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta\alpha}\right) \quad (\text{E.q.III.1})$$

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

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_0 , β_a et β_c une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable. Car elle met évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée [4].

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

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (\text{E.q.III.2})$$

Le logarithme donne :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad (\text{E.q.III.3})$$

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

$$b_a = 2.303 \beta_a \quad (\text{E.q.III.4})$$

De façon analogue, pour le domaine de Tafel cathodique :

$$i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{E.q.III.5})$$

$$b_c = 2.303 \beta_c \quad (\text{E.q.III.6})$$

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler-Volmer. Leur découverte au début du vingtième siècle par Tafel précède par de nombreuses années celle de l'équation de Butler-Volmer (voir figure III.3).

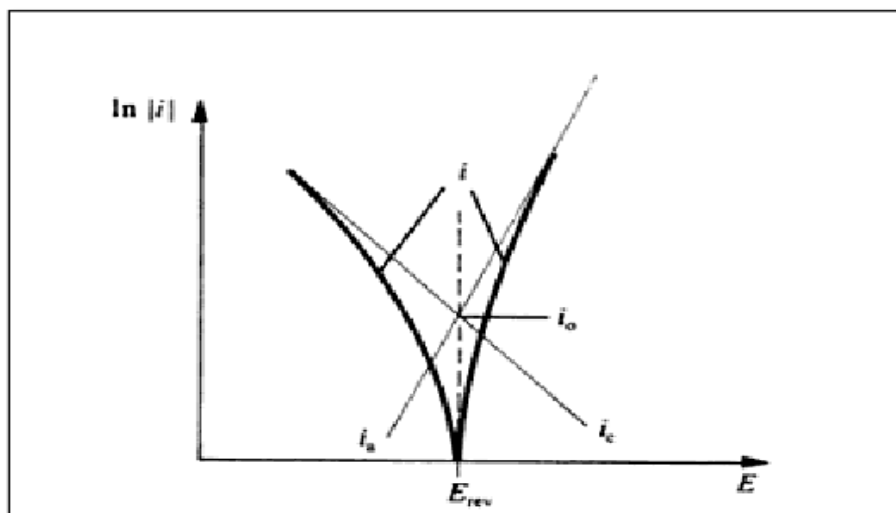


Figure III.3 : Densités de courant anodique et cathodique (en valeur absolue) d'une réaction d'électrode (échelle logarithmique)

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

❖ **Résistance de polarisation :**

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe $E = f(i)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion à $\pm 200\text{mV}$ (voir figure III.4).

La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta I$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en $\Omega \cdot \text{cm}^2$ [4].

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} R_p = \frac{B}{2.3 \cdot i_{\text{corr}}(\beta a + \beta c)} \quad (\text{E.q.III.7})$$

En posant $B = \frac{\beta a \times \beta c}{2.3(\beta a + \beta c)}$ (E.q.III.8)

On arrive à l'expression :

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{E.q.III.9})$$

La résistance de polarisation est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion.

Cette méthode de mesure simple et rapide suppose la linéarité d'une portion de courbe $E = f(I)$ au voisinage de E_{corr} (voir figure III.4)

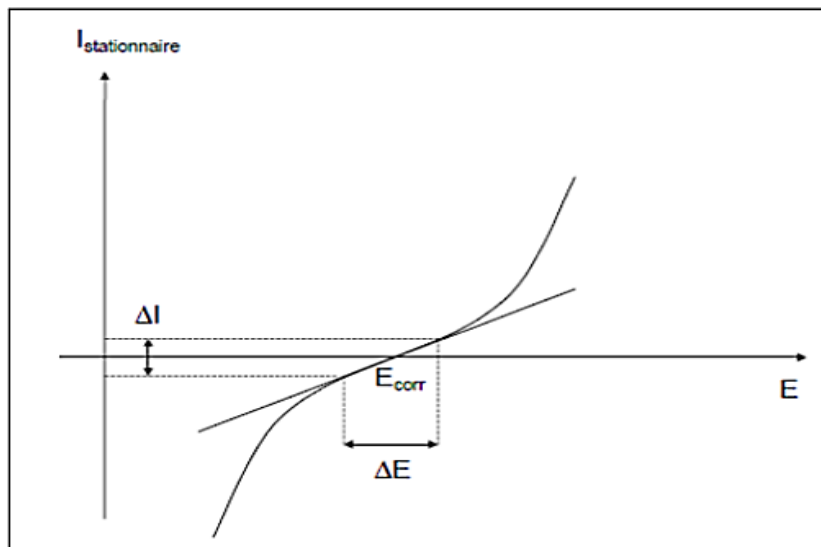


Figure III.4 : Détermination de la résistance de polarisation.

III.1.2. Méthode transitoire :

III.1.2.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma électrique qui décrit le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel (voir figure III.5) [5].

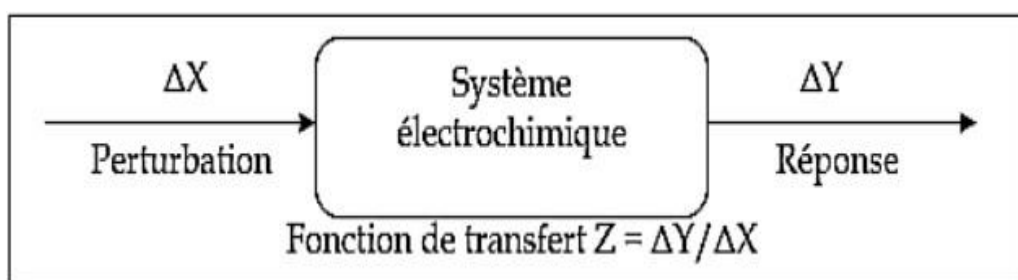


Figure III.5 : principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique [5].

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal. (Voir la figure III.6)

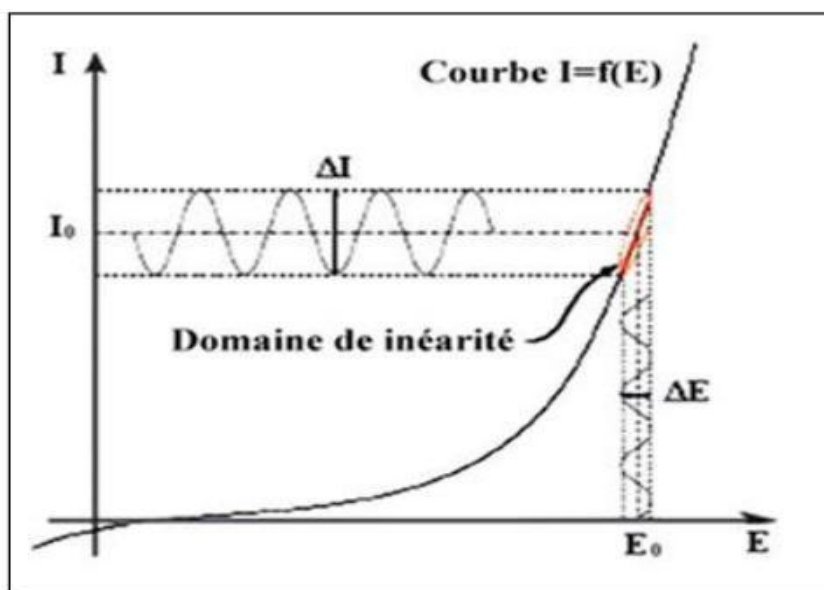


Figure III.6 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant

L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{E.q.III.10})$$

Ou :

$\Delta E(\omega)$: est la perturbation imposée a un potentiel choisi E_0 .

$\Delta I(\omega)$: la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0 .

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrite sous la forme suivant :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{E.q.III.11})$$

$$|Z| = \sqrt{Z^2_{re} + Z^2_{im}} \quad (\text{E.q.III.12})$$

$$\tan \varphi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}}$$

❖ Représentation de l'impédance

La représentation graphique d'une impédance $Z = Z_{re} + j Z_{im}$ dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme Nyquist. Dans ce cas la fréquence n'apparaît qu'indirectement sur le diagramme. En revanche, dans le plan de Bode, on porte le logarithme du module $|Z|$ et l'angle de déphasage φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

❖ Diagrammes de Nyquist

Ce diagramme représente la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la partie réelle.

Il permet de déduire directement la résistance de la solution R_e (lecture de la partie réelle de Z : limite haute fréquence) d'une part et la résistance de transfert de charge R_t (limite basse fréquence de la partie réelle de l'impédance) d'autre part. La capacité C_{dc} est calculée en considérant la fréquence du sommet de la boucle (voir figure III.8) [6].

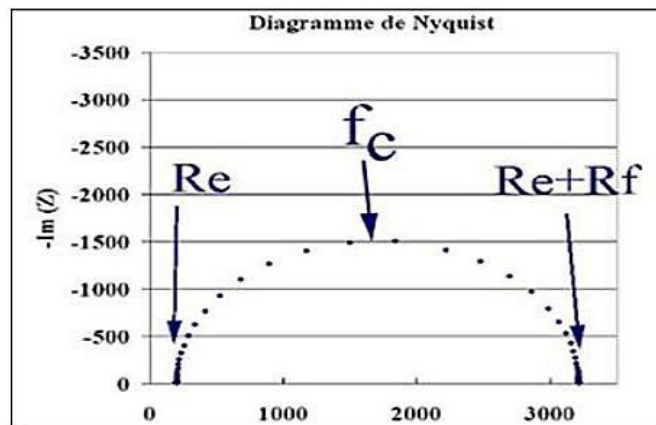


Figure III.7 : Diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist.

En effet, la spectroscopie d'impédance peut mettre en évidence la réaction qui se déroule à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution à la conduction électronique dans une électrode. Sa dépendance avec le potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge (R_t). La rapidité de cette réaction est cependant présentée par la présence de la capacité de double couche (C_d). Le couple R_t - C_d apparaît en général, en fréquence élevée. Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent dans le domaine de fréquences plus basses [7].

La partie suivante détaille les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent, qui permet de modéliser le diagramme, est proposé [8].

❖ Transfert de charge

Dans le cas de transfert de charge, l'impédance représente un arc de cercle comme illustré sur la figure III.8 :

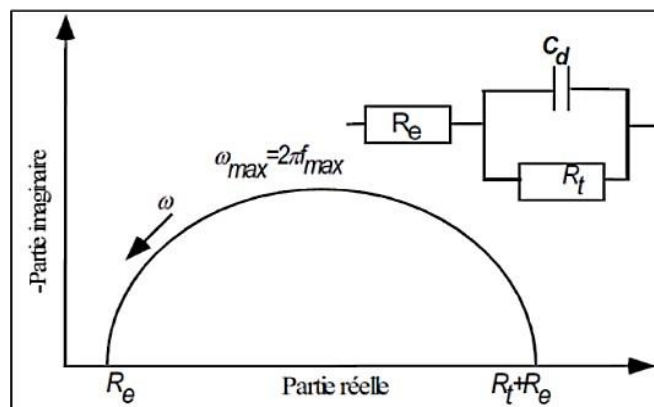


Figure III.8 : Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation.

Les deux composantes qui apparaissent dans la figure sont :

- La résistance de l'électrolyte R_e qui se trouve entre l'électrode de travail et la sonde de potentiel (électrode de référence) et qui apparait du fait de la conductivité finie de l'électrolyte.
- La capacité de double couche, la charge d'espace à l'interface électrolyte (conduction ionique) et l'électrode (conduction électronique),

❖ Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences, celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche C_d) en parallèle avec l'impédance de Warburg (W) montée en série avec la résistance de transfert de charge (R_{tc}) (voir figure III.9).

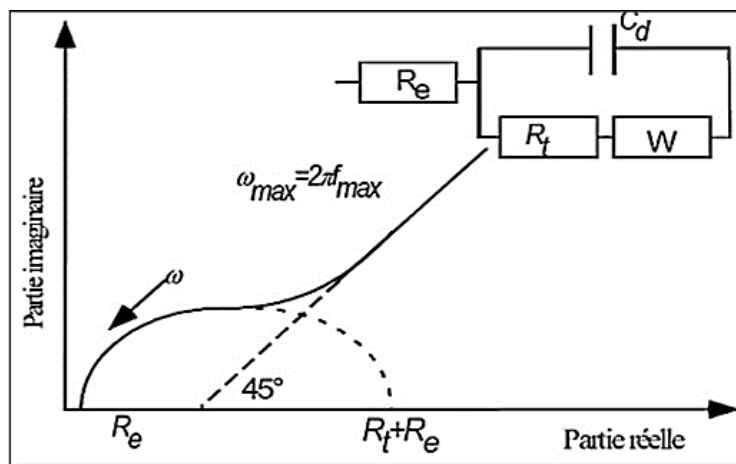


Figure III.9 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.

❖ Diffusion dans une couche d'épaisseur mince

Dans le cas d'une couche d'épaisseur mince, le diagramme de Nyquist représentant l'impédance du circuit équivalent de Randles et donnée sur la figure III.10.

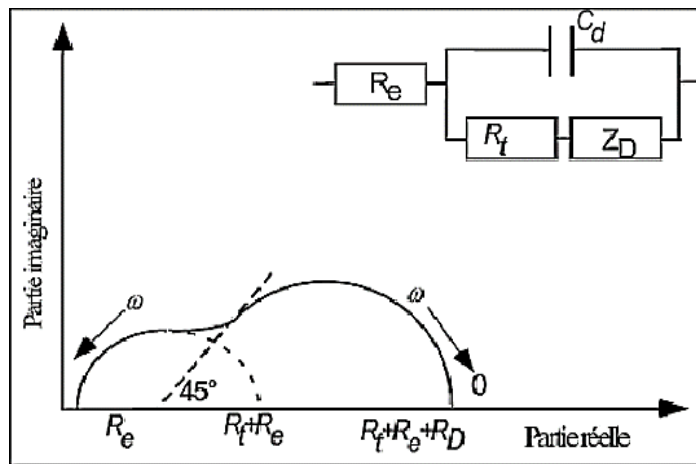


Figure III.10 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.

III.1.2.2 : Impédance électrochimique d'inhibiteurs

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

❖ Adsorption simple

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplaniée, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels (figure III.11)[8].

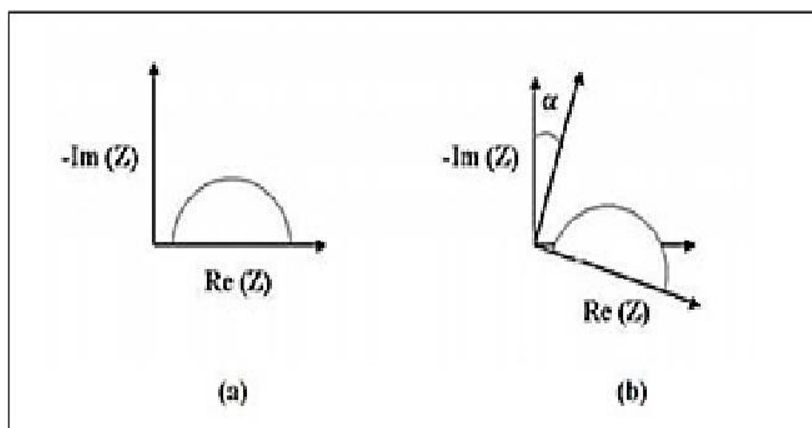


Figure III.11 : Déphasage α observé au niveau du repère du spectre : (a) Cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible, (b) Spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques [9].

Dans la majorité des travaux, ce déphasage α est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode : celles-ci proviennent soit de la formation de produits de corrosion ou encore de l'oxydation du métal et induisent ainsi une modification de la surface active de l'électrode. Pour exemple, ce comportement lié au déphasage n'est pas obtenu sur électrode de mercure : en effet, tout comme un liquide, celle-ci est parfaitement lisse à l'échelle atomique.

D'autres auteurs attribuent encore ce déphasage à des variations d'épaisseur ou de compositions d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode. C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient α .

Dans un cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active (électrode de mercure), le coefficient α vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

Le circuit électrique équivalent représentatif du mécanisme d'adsorption est représenté sur la figure III.12.

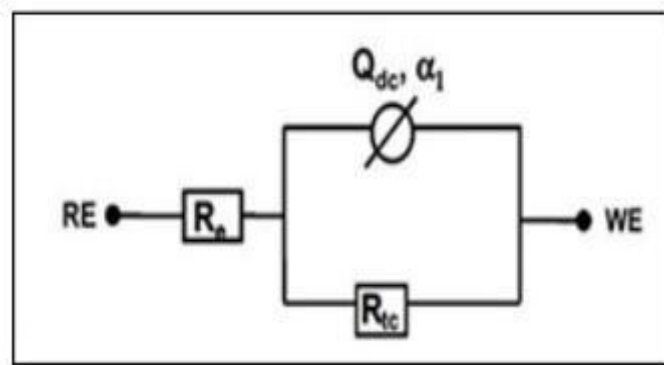


Figure III.12 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur.

Ce circuit est constitué d'un élément à phase constante (Q_{dc}), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance d'électrolyte (R_e), et de la résistance de transfert de charge (R_{tc}). La valeur de la capacité de double-couche est obtenue par l'équation :

$$C_{dc} = Q_{dc} (\omega_{max})^{\alpha-1} \quad (\text{E.q.III.12})$$

Avec $\omega = 2\pi f$ (f représentant la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist).

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la boucle capacitive, à savoir une augmentation de R_{tc} conjointement à une diminution de C_{dc} .

III.2. Caractérisation des inhibiteurs

III.2.1. Criblage photochimique de l'écorce de grenade

Afin de mettre en évidence, la présence ou l'absence de certains composés appartenant aux familles chimiques des métabolites secondaires. Nous avons réalisé des tests phytochimiques spécifiques basés sur des réactions de coloration, turbidité ou de précipitations tels que décrits ci-dessous.

III.2.1.1 Test des flavonoïdes

On met 10 g de produit dans un 150 ml de HCl à 1% pendant une nuit, puis on filtre et procéder au test. On prend 10 ml de filtrat, le rendre basique par un (NH_4OH). L'apparition de la couleur jaune clair indique la présence des flavonoïdes (voir figure III.13).



Figure III.13 : Détection des flavonoïdes

III.2.1.2. Test des Tanins

On prend 5g de la poudre, l'extraction est réalisée avec 20ml d'alcool éthylique (C_2H_5OH), en suite on filtre après 15min d'agitation. Puis on teste le filtrat avec quelques gouttes de $FeCl_3$ (l'apparition de la couleur verte indique la présence de tanins comme sur la figure III.14).

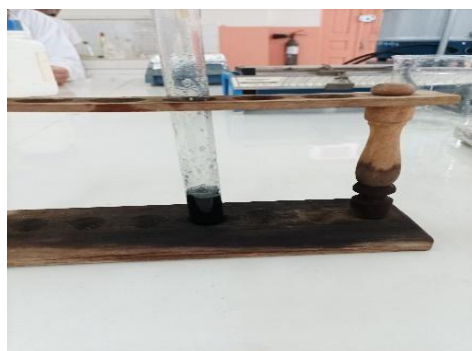


Figure III.14 : Détection des Tanins.

III.2.1.3. Test de Saponisides

Dans un Erlen à col rodé renfermant 80 ml d'eau distillée on introduit 2 g de graines pulvérisées. On maintient l'ébullition modérée pendant 30 min puis on filtre le mélange. Après refroidissement on met quelques millilitres du filtrat dans un tube à essai, on agite le tube dans le sens de la longueur. La formation d'une mousse qui dure, quelque instant indique la présence des saponines (voir figure III.15).

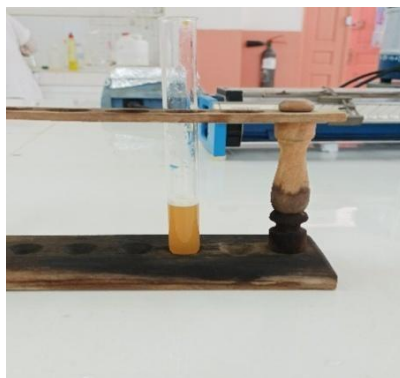


Figure III.15 : Détection des Saponines.

III.2.1.4. Test des Anthocyanes

1 g de poudre sèche est macéré dans 10 ml d'eau distillé, on porte au bouillant pendant 15 min, ensuite on filtre, ajouter quelque gouttes de :

1- HCl

2-NH₄OH

(Le changement de couleur indique la présence de l'anthocyane comme sur la figure III.16)



Figure III.16 : Détection des Anthocyanes.

III.2.1.5. Test des Leucoanthocyanes

D'abord on met de poudre dans 5 ml de propanol, ensuite on ajoute des gouttes d'HCl concentré puis on chauffe le mélange de 3 à 5 min au bain marie, après le chauffage, l'apparition d'une couleur rouge indique la présence des leuco anthocyanes (voir figure III.17).

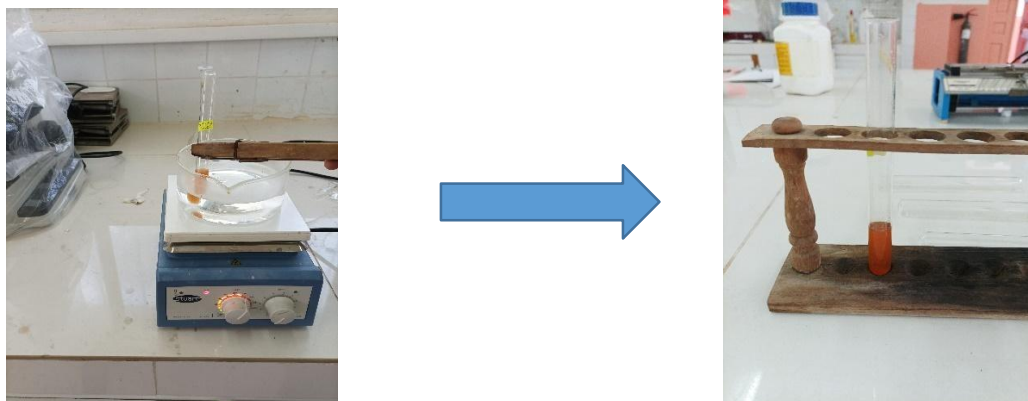


Figure III.17 : Détection des Leucoanthocyanes

III.2.1.6. Test de L'amidon

Prend 1 g de l'extrait dans un tube à essai, on ajoute quelques gouttes d'iode (I_2) jusqu'à changement de couleur au bleu violé, indique la présence de l'amidon.

III.2.2. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur [10]. (Voir la figure III.18)

Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont fidèlement décrits par la relation suivante :

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

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de BEER LAMBERT qui s'exprime par la relation suivante :

$$A = \log (I/I_0) = \xi LC \quad (\text{E.q.III.14})$$

ξ : Coefficient d'extinction molaire.

L : Longueur de la cuve.

C : Concentration de substrat.

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



Figure III.18 : Spectroscopie ultraviolette-visible.

III.3. Matériel utilisés

III.3.1. L'alliage cupronickel 90/10

Le cuivre et ses alliages, c'est la plus importante famille de métaux non ferreux après l'aluminium. Il existe plus de 200 alliages de cuivre, principales familles : laiton (Cu + Zn), bronze (Cu + Sn), cupronickels (Cu + et rouge (plus ou moins foncé), l'addition de zinc donne une couleur jaune et une addition de nickel une couleur argent.

Le cupronickel présente des teneurs nominale en nickel de 5, 10, 20, 30 et 45%, avec éventuellement de faible addition de fer (moins de 3%) et de magnésium (moins de 1.5%).

Certains cupro-nickels spéciaux au silicium (Ni 2 à 3%, Si 1%) ou à l'aluminium (Ni 14%, Al 2%) offrent des possibilités de durcissement structurale par trempe et revenu. La propriété dominante des cupro-nickels et leur excellente résistance à la corrosion par l'eau de mer circulant à grande vitesse, et a de nombreux agents chimiques.

III.3.1.1. Composition chimique du cupronickel 90/10

Le matériau utilisé dans notre travail est un alliage de cupronickel 90/10, de composition chimique illustrés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : composition chimique du cupronickel en % masse.

Ni	Fe	M5n	Cu	Zn max	C max	Pb max	S max	Autre Max *
9-11	1,0-2,0	0,5-1,0	reste	0,5	0,05	0,02	0,05	0,2

*Total des autres impuretés

III.3.1.2. propriétés physico-chimiques du cupronickel 90/10

Les différentes propriétés du cupronickel 90/10 sont données dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : propriétés physico-chimique de l'alliage Cu/Ni

Masse molaire	Densité	Valence	Pourcentage Cu/Ni
63.06 g/mole	8,76	2	90/10

III.3.2. Préparation de la solution corrosive

La préparation de la solution électrolytique (3% de NaCl) a été obtenue en dissolvant 30g de NaCl dans un litre d'eau distillée. L'électrolyte obtenu a été stocké dans des fioles jaugées.

III.3.3. préparation de l'inhibiteur

- **Extrait brut de l'écorce de grenade :**

Le fruit a été lavé avec de l'eau de robinet, les écorces ont été séchées à l'ombre pendant un (01) mois sur une plaque en bois, à l'abri de l'humidité et de la lumière et à température ambiante. Après séchage, les écorces ont été concassées dans un mortier traditionnel ensuite pulvérisées au broyeur manuel, la poudre obtenue a été conservée dans récipients hermétiquement fermés jusqu'à leur extraction (voir la figure III.20).



Figure III.19 : Broyage et tamisage de l'écorce de grenade.

Cette dernière a été réalisée avec 40g de poudre puis macérer dans 250 ml de méthanol (99%) sous agitateur magnétique à température ambiante (voir figure III.21).

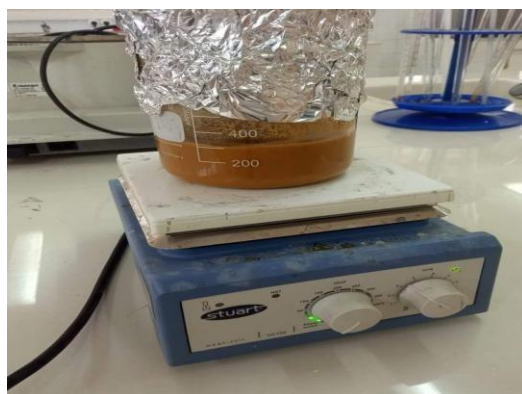


Figure III.20 : Montage de l'extraction par macération dans le méthanol de la poudre de l'écorce de grenade.

Après 24 heures, l'extrait a été filtré à l'aide d'un papier filtre (figure III.22).



Figure III.21 : filtration de l'extrait de l'écorce de grenade

Les filtrats sont réunis et concentrés sous pression réduite dans un rota-vapeur (figure III.23).



Figure III.22 : concentration sous pression réduite au rota-vapeur



Figure III.23: Extrait brut de l'écorce de grenade

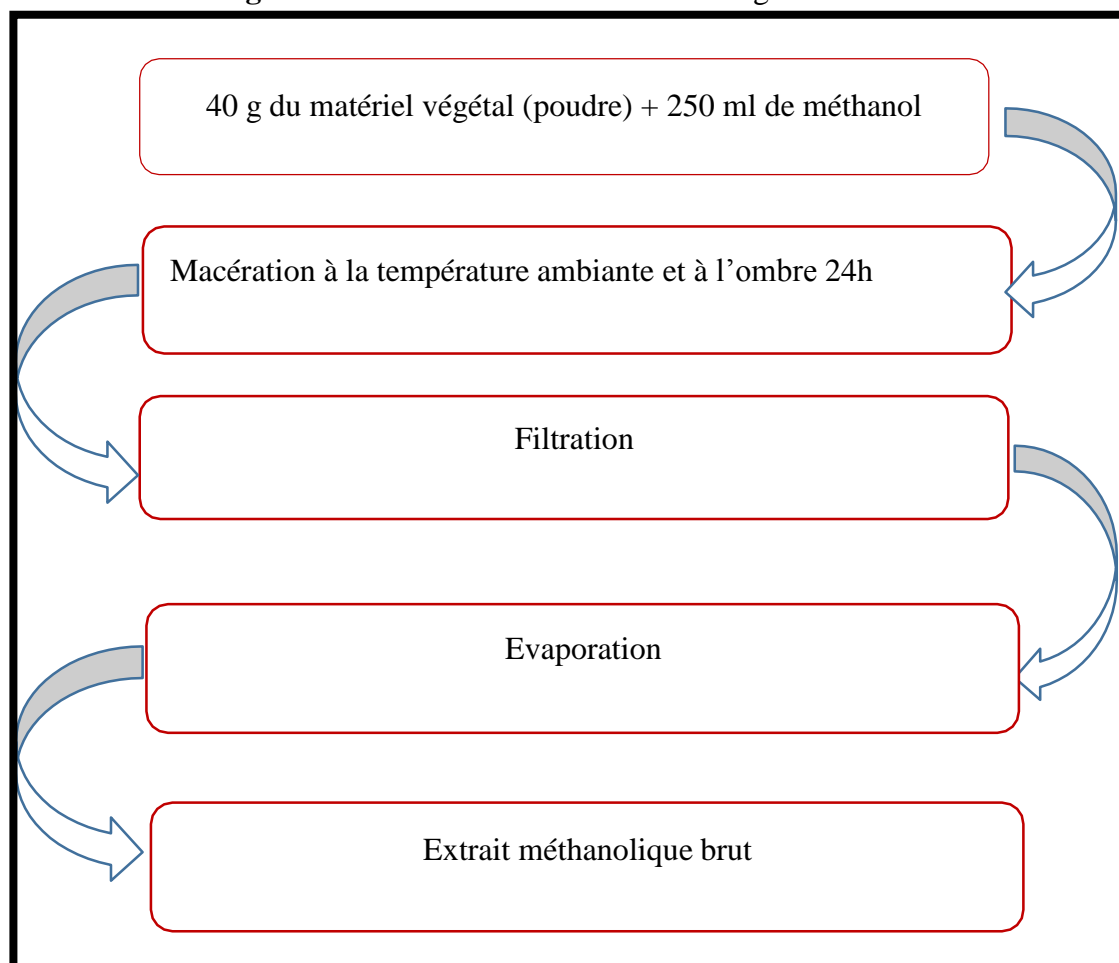


Figure III.24 : Protocol de préparation d'extrait méthanolique par macération.

❖ **Calcule le rendement :**

Le rendement en extrait sec exprimé en pourcentage est calculé d'après la formule suivante :

$$R\% = (PES/PE)*100 \quad (\text{Eq.III.15})$$

- ❖ **R%** : Rendement en pourcentage
- ❖ **PES** : poids de l'extrait sec (g)
- ❖ **PE** : poids de l'échantillon (poudre) (g)

$$\text{Rendement (\%)} = (17.28/40)*100 = 43.2\%$$

III.3.4. Electrolyte

Les essais ont été effectués dans la solution de NaCl 3%, sans agitation et avec l'ajout de différentes concentrations de l'extrait brut de l'écorce de grenade. On utilisant la relation de la dilution suivante : $C_1 V_1 = C_2 V_2$ (Eq.III.16)

III.3.5. Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques

- On coupe les plaquettes rectangulaires de (1cm * 3cm) de surface et de 1mm d'épaisseur.
- Ensuite les échantillons sont raccordés à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et un durcisseur.
- L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, puis exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier, donnant des électrodes de travail d'une surface de 1cm² (voir la figure III.26).

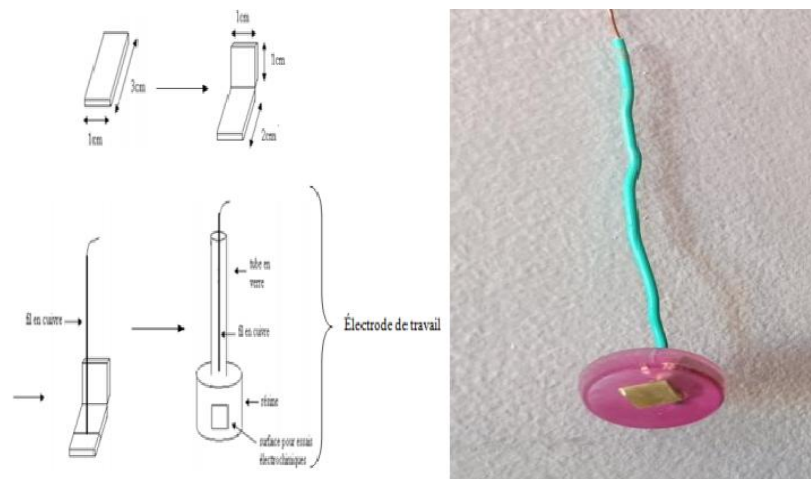


Figure III.25 : Les étapes de préparation de l'électrode de travail en alliage cupronickel 90/10

Afin d'obtenir des résultats électrochimiques faibles et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface suivie d'un dégraissage à l'acétone puis rinçage à l'eau distillée.

III.3.6. Dispositifs expérimentaux

III.3.6.1 Appareillage

L'appareillage utilisé pour l'étude électrochimique est un potentiostat autolab matrohom, associé au logiciel « Nova 2.1.4 » (voir Figure III.27).



Figure III.26 : le dispositif des mesures électrochimiques.

III.1.6.2. La cellule électrochimique à trois électrodes

Les essais ont été réalisés dans une cellule électrochimique, représentée sur la figure III.28. Le montage comprend trois électrode :

- L'électrode de travail qui est l'échantillon à analyser, est une plaque rectangulaire disposée horizontalement au fond de la cellule. L'air de l'électrode de travail en contact avec la solution est de $2,835\text{cm}^2$.
- Une électrode de référence de chlorure d'argent : $\text{Ag-AgCl}_{\text{sat}}$,
- Une contre-électrode en platine. Cette électrode auxiliaire, grille de platine, est disposée parallèlement à l'électrode de travail, afin d'assurer une bonne répartition des lignes de champ.

Le volume d'électrolyte dans la cellule est de 200ml.

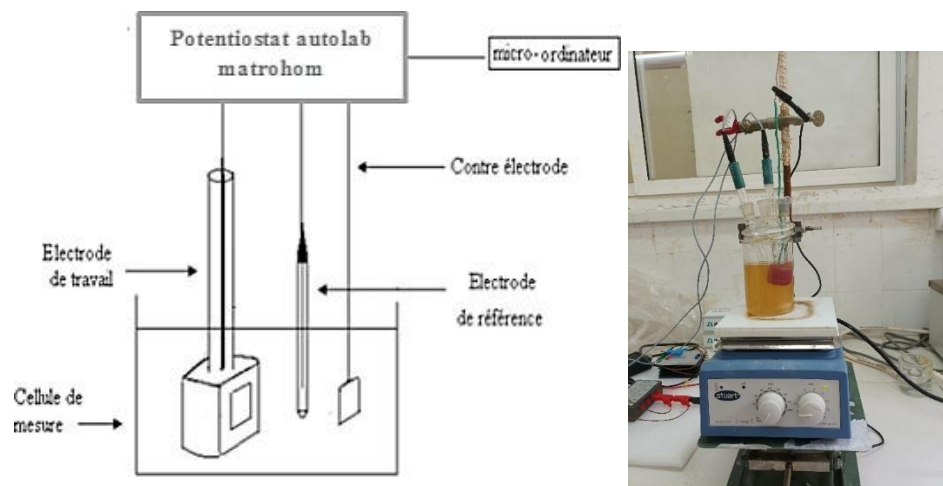


Figure III.27 : Cellule électrochimique à 3 électrode

Conclusion

Ce chapitre est consacré aux méthodes d'études et les techniques expérimentales utilisées afin d'étudier l'effet d'inhibition de la corrosion de l'alliage cupronickel en milieu NaCl 3% par l'extrait de grenade. Pour cela, on a opté pour des techniques électrochimiques stationnaires et non-stationnaires. La caractérisation physicochimique de notre inhibiteur a été faite au moyen de la spectroscopie ultra-violet visible (UV-vis_e).

References bibliographies

- [1] A. Corrigan. He Catalysis of the Oxygen Evolution Reaction by Iron Impurities in Thin Film Nickel Oxide Electrodes. J. Electrochem. Soc. Vol 134, (1989).
- [2] V. Ghetta, J. Fouletier, Sels fondus à haute température, PPUR Presses polytechniques, (2009).
- [3] C. Fiaud, Inhibiteur de corrosion, Technique de l'ingénieur, Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion, (1990).
- [4] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, réimprimée Editeur PPUR Presses polytechniques, (1993).
- [5] H.H. Girault, Electrochimie physique et analytique, PPUR presses polytechniques, Lausanne, (2007).
- [6] E.K Boukas, Systèmes asservis. Editions de l'école polytechnique, Montréal, P251, (1995)
- [7] C. Gabrielli H. Takenouti, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion- Techniques stationnaire, cor811, Editions Techniques de l'ingénieur, Paris (2010).
- [8] J. Ross Macdonald. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. John Wiley & Sons, (2005).
- [9] C.A. Schiller, w. Strunz, Electrochim. Acta, 46 (2001).
- [10] D. Browning. Méthodes spectroscopiques, Edition Masson, Paris, (1974).

Chapitre VI : Résultats et Discussions

Chapitre IV : Résultats & Discussions

Introduction

IV.1. Caractérisation de l'extrait d'écorce de grenade

IV.1.1. Criblage phytochimique des inhibiteurs

IV.1.2. Spectroscopie UV-Visible

IV.2. Mesures électrochimiques

VI.2.1. Influence de concentration

VI.2.2. Influence de l'agitation

IV.3. Isotherme d'adsorption

IV.4. Mécanisme d'inhibition de la corrosion

Références bibliographiques

Introduction

Ce chapitre est concentré principalement sur l'étude expérimentale de l'extrait d'écorce de grenade contre la corrosion, de présenter ses performances anti corrosives lors de la protection d'un alliage Cuivre-Nickel 90/10.


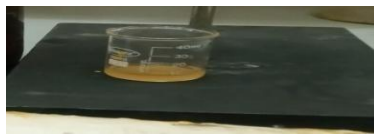
Le taux d'inhibition ou l'efficacité inhibitrice de la corrosion du cupronickel 90/10 immergé dans une solution de NaCl 3% sont déterminés par deux techniques électrochimiques à savoir les méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) et la méthode non stationnaire (spectroscopie d'impédance électrochimique). Les séries des expériences ci-dessous sont réalisées sans et avec l'addition d'un extrait brut des écorces de grenade, dans le but de déterminer la meilleur concentration donnant une meilleur efficacité inhibitrice avec des paramètres contrôlés. On a fait varier deux paramètres : la concentration de l'inhibiteur et l'agitation du milieu réactionnel.






IV.1. Caractérisation de l'extrait d'écorce de grenade

IV.1.1. Criblage phytochimique des inhibiteurs

Les résultats des tests phytochimiques, qui ont été menés sur l'écorce de grenade sont indiqués sur le tableau IV.1 :

Tableau IV.1 : Résultats des tests phytochimiques d'écorce de grenade

Espèce	Composé chimique	Extrait et réactif	Ecorce	Photographiés des résultats
La grenade	Flavonoïdes	Test 1 : Extrait (Matériel végétal NaCl 3%) + NH ₄ OH	+++	 Jaune claire
	Anthocyanes	Test 2 : Extrait aqueux + HCl	++	 Pas de changement

La grenade		Test 2 : Extrait aqueux + NH_4OH	+++	 Changement de couleur
	Leuco anthocyanes	Test 3 : Extrait propénoïque + HCl concentré et chauffé	++	 Couleur rouge
	L'amidon	Test 4 : Matériel végétal + I_2	---	Absence de l'amidon
	Tanins	Test 5 : Extrait éthanolique + FeCl_3	+++	 Verte
	Saponisides	Test 6 : Extrait aqueux	+++	 Formation d'un mousse
	Stérols et terpène	Test 7 : Chloroformique + H_2SO_4	+	 Blanc

Le signe(+) : présence faible.

Le signe (++) : présence moyenne.

Le signe (+++) : présence forte.

Le signe (-) : absence.

D'après le tableau IV.1 nous remarquons que l'extrait de l'écorce de grenade est riche en quantités importantes de substances organiques azotés et encore oxygénés. Ces substances généralement sont hétérocycliques aromatiques tel que : Tanins ; Saponisides, Flavonoïdes et l'alcaloïde, pour cette raison sur laquelle on a utilisé les extraits aqueux ou leurs huiles essentielles comme un inhibiteur de corrosion dans des milieux corrosifs.

IV.1.2. Caractéristiques de l'extrait d'écorce de grenade par la Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectrale, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique et biochimique [7]. Dans une étude spectrophotométrique UV-visible, il est d'usage de tracer le graphe de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ . Afin de confirmer la possibilité de la formation de complexe (inhibiteur d'écorce de grenade), le spectre d'absorption UV-visible obtenu est représenté sur la figure IV.1.

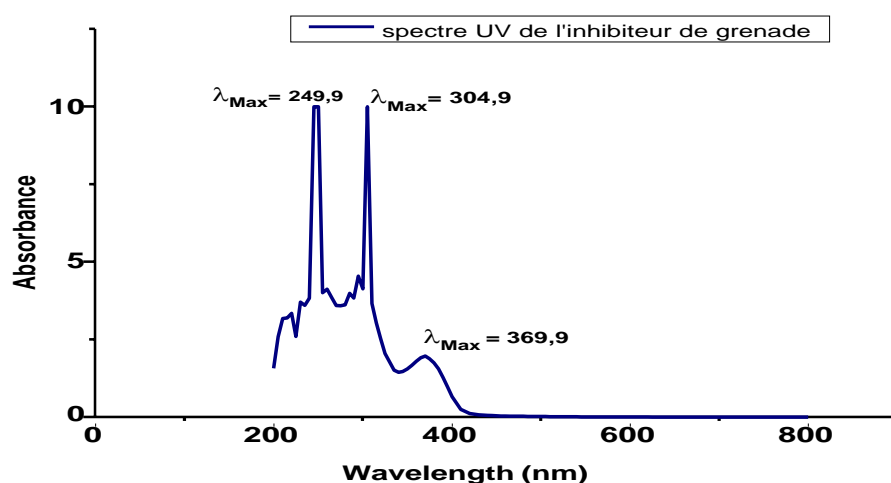


Figure IV.1 : le spectre UV-visible de l'inhibiteur d'écorce de grenade

D'après le spectre on observe :

- ⇒ L'analyse d'un tel spectre mène à la détermination de la longueur d'onde du maximum d'adsorption λ_{Max} ;
- ⇒ La partie intéressante du graphique se situe en fait autour de 200 nm jusqu'à 400 nm ;
- ⇒ Le maximum d'absorbance correspond à une longueur d'onde appartenant au domaine

- ⇒ des ultraviolets (200-400 nm) alors celle-ci est incolore ;
- ⇒ Le spectre présente une longueur d'onde maximal de l'ordre de $\lambda_{\text{Max}} = 249,9 \text{ nm}$;
- ⇒ L'adsorption à 249,9 nm ($A=10$) est due principalement aux polyphénols et flavonoïdes parce que ces groupes phénoliques sont plus fréquent que les autres qui sont pourtant plus opaque à cette longueur d'onde ;
- ⇒ L'absorption à 369,9 nm ($A=1,76$) est due aux saponines trouvées dans les graines D'écorce de grenade
- ⇒ L'adsorption à 304,9 nm ($A=9,9$) est due principalement aux alcaloïdes qui sont des dérivés aux acides aminés.

Les composés : polyphénols, flavonoïdes, alcaloïdes et saponine, sont des composés actifs dans l'inhibition par l'écorce de grenade.

VI.2. Mesures électrochimiques

IV.2.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur sur le comportement électrochimique de l'alliage cupronickel (90/10).

IV.2.1.1. Suivi du potentiel d'abandon (OCP)

Le suivi du potentiel de dissolution de notre échantillon cupronickel (90/10) en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl 3% est présenté dans la figure IV.2

Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable ; c'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à électrode de référence ; dans notre cas celui de l'électrode d'argent.

Nous notons une diminution du potentiel après 30 minutes d'immersion dans notre milieu d'étude jusqu'à une valeur de $-0,22 \text{ V/ Ag-AgCl}$, ou il commence à se stabiliser. Au-delà de cette durée, nous pouvons dire que l'électrode se trouve au potentiel d'abandon.

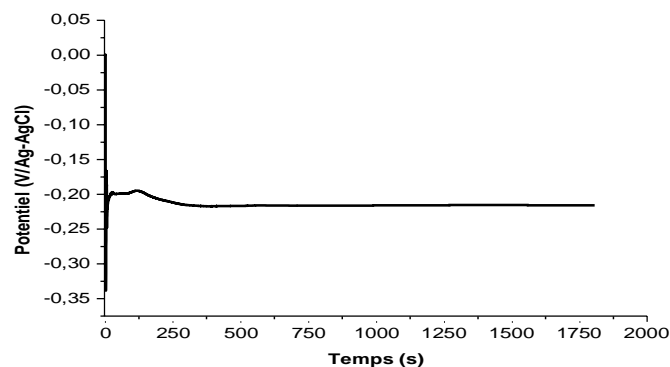


Figure IV.2 : Evolution du potentiel d'abandon du cupronickel (90/10) dans la solution de NaCl 3%.

IV.2.1.2. Etude de la corrosion par voie électrochimique

Les mesures potentiodynamiques sont réalisées dans une cellule électrolytique constituée de trois électrodes : une électrode de travail (l'alliage du cupronickel 90/10), une électrode de référence d'argent (Ag/AgCl dans KCl saturé) et une électrode auxiliaire en platine. Ces trois électrodes sont immergées dans 200 ml de la solution de NaCl 3%, avant et après l'addition de notre inhibiteur. Ils sont liés à un potentiostat autolab matrohom, associé au logiciel « Nova_2.1.4 » permettent le tracé des courbes de polarisation et les diagrammes d'impédance qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydo-réduction du processus de corrosion.

IV.2.1.2. 1. Les courbes de polarisation

Les courbes de polarisation anodiques et cathodiques de l'alliage cupronickel 90/10 dans une solution de NaCl 3%, en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait de l'écorce de grenade sont reportées sur la figure. IV.3

Les paramètres cinétiques respectifs, y a compris le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité du courant de corrosion (i_{corr}), résistance de polarisation (R_p), la pente anodique de Tafel (β_a), la pente cathodique de Tafel (β_c), l'efficacité inhibitrice de corrosion EI_{corr} (%) et le taux d'inhibition (θ), sont données dans le tableau IV.2.

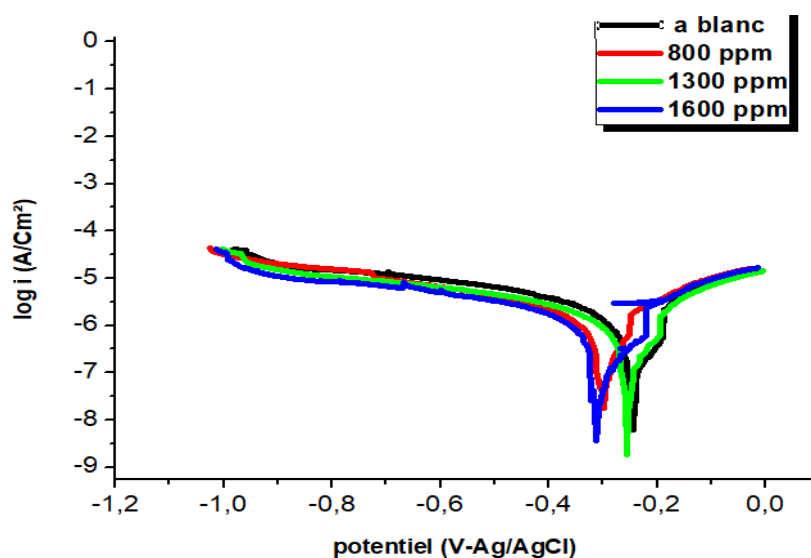


Figure IV.3 : Courbes de polarisation de l'alliage cupronickel 90/10 dans NaCl 3% à différentes concentrations de l'extrait d'écorce de grenade.

Tableau IV.2 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion du cupronickel 90/10 dans NaCl3% à différentes concentrations de l'extrait d'écorce de grenade

Paramètres	E_{corr}	i_{corr}	R_p	$ \beta_a $	$ \beta_c $	Efficacité Inhibitrice $EI_{i_{corr}}$ (%)	Taux d'inhibition (θ)
C (ppm)	(V/Ag-AgCl)	($\mu A/cm^2$)	($K\Omega \cdot cm^2$)	(V/dec)	(V/dec)		
A blanc	-0,242	21,05	34,63	0,246	0,527	-	-
800	-0,294	14,68	45,03	0,230	0,448	30,26	0,302
1300	-0,253	13,83	48,53	0,227	0,483	34,29	0,342
1600	-0,308	15,21	43,21	0,261	0,563	27,74	0,277

D'après les résultats obtenus est présentés sur le tableau IV.2, et les figures IV.4 et IV.5 :

- La densité de courant de corrosion (i_{corr}) diminue alors que la résistance de polarisation (R_p) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur, jusqu'à la concentration 1300 ppm, notre inhibiteur protège la surface de l'alliage.
- La légère modification des pentes de Tafel (β_a et β_c), en absence et en présence de l'inhibiteur, montre que la réaction de réduction des protons modifiée par l'addition d'inhibiteur de corrosion et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'inhibiteur s'adsorbe d'abord sur la surface de l'alliage cupronickel 90/10 avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs. Un comportement de ce type a également été observé dans de nombreux travaux [1]. L'addition de l'inhibiteur de corrosion au milieu corrosif conduit à une diminution importante des densités de courant cathodique. Cette dernière atteint toutefois une valeur limite de la concentration à 1300 ppm en inhibiteur
- L'efficacité de l'inhibition $EI(\%)$ et le taux d'inhibition θ augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. On note une diminution de l'efficacité de l'inhibiteur à une concentration supérieure à 1300ppm, est cette variation est due à l'effet inverse de l'inhibiteur ;
- Indique que plus de molécules inhibitrices sont adsorbées sur la surface du métal. Ces composés agissants comme inhibiteurs d'adsorption [2] ;
- Nous remarquons que la densité de courant de corrosion a été plus significativement réduite dans la présence de l'extrait d'écorce de grenade ;

- Le taux de recouvrement θ augmente avec l'augmentation des concentrations et atteint la valeur 0,342 à 1300 ppm ;
- La meilleure efficacité obtenue en présence de l'extrait d'écorce de grenade est de 34,29% à 1300 ppm.
- Les courbes cathodiques présentent un large domaine de linéarité, indiquant que la loi de Tafel est vérifiée.
- L'analyse des courbes de polarisation et des valeurs de E_{corr} , en présence de l'extrait brut d'écorce de grenade montre que ce dernier agit comme inhibiteur cathodique.

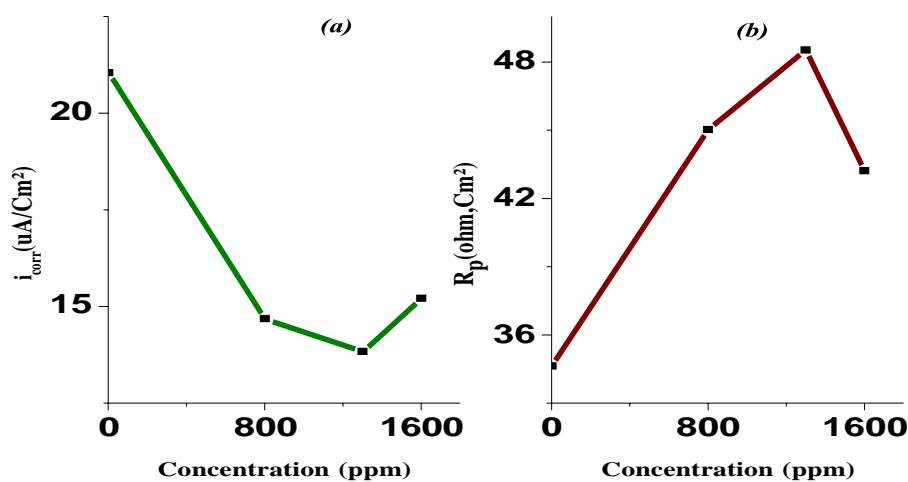


Figure IV.4 : Evolution des paramètres cinétiques d'un alliage cupronickel 90/10 dans la solution de NaCl 3% en ajoutant l'extrait d'écorce de grenade : (a) Densité de courant de corrosion (b) : Résistance de polarisation.

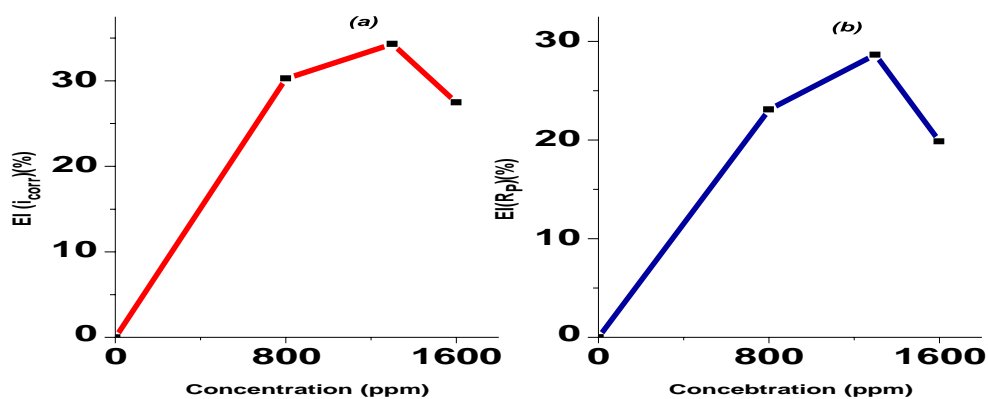


Figure IV.5 : Evaluation de l'efficacité inhibitrice avec les concentrations de l'extrait d'écorce de grenade dans la solution NaCl 3% : (a) Efficacité inhibitrice (i_{corr}) (b) : Efficacité inhibitrice (R_p).

IV.2.1.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)

Le tracé des diagrammes d'impédance réalisés au potentiel de corrosion (E_{corr}) à différentes concentrations de l'extrait d'écorce de grenade afin d'inhiber l'alliage cupronickel 90/10 dans la solution NaCl 3%, permet d'accéder aux paramètres cinétiques essentiel caractérisant le comportement d'alliage vis-à-vis de la corrosion et le mode d'action de l'extrait inhibiteur ; qui sont la capacité de double couche (C_{dc}), la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la résistance électrolyte (R_e), et à partir de la résistance de transfert de charge on a calculé le taux d'inhibition (θ) et l'efficacité inhibitrice ($EI_{R_{tc}}$ (%)).

Les diagrammes d'impédance de l'alliage cupronickel 90/10 dans la solution de NaCl 3%. En l'absence et la présence de différentes concentrations de l'extrait d'écorce de grenade à température ambiante, sont reporté sur la figure IV.6

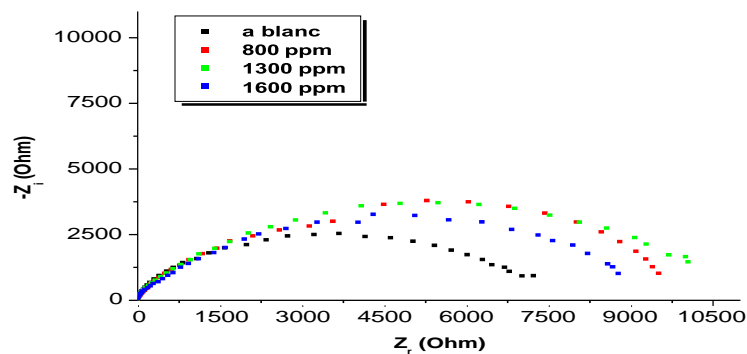


Figure IV.6 : Impédance électrochimique de l'alliage cupronickel 90/10 dans la solution NaCl 3% et à différentes concentrations de l'extrait d'écorce de grenade.

En générale, tous les tracés affichent des demi- cercles capacitifs simples. Ces courbes montrent que le processus de corrosion était principalement contrôlé par transfert de charge. Les diamètres des cercles capacitifs (taille des spectres d'impédance) augmentant avec l'accroissement des concentrations de l'extrait d'écorce de grenade, donc indiquant que le comportement d'alliage cupronickel 90/10 vis-à-vis de la corrosion est influencé par l'ajout de cet extrait. Les paramètres d'impédance sont donnés dans le tableau IV.3 ci-dessous

Tableau IV.3 : Paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique décrivant Comportement vis-à-vis de la corrosion d'alliage du cupronickel 90/10 dans NaCl 3%.

paramètres C (ppm)	C_{dc} ($\mu\text{F. cm}^2$)	R_{tc} ($\text{K}\Omega. \text{cm}^2$)	R_e ($\Omega. \text{cm}^2$)	Taux d'inhibition θ	Efficacité Inhibitrice $EI_{R_{tc}}$ (%)
A blanc	17,40	6,011	35,028	-	-
800	14,87	10,081	74,167	0,403	40,37%
1300	14,44	10,618	96,494	0,433	43,38%
1600	15,25	9,350	64,562	0,357	35,71%

D'après les données présentées sur le tableau IV.3 et la figures IV.7 :

- La résistance de transfert de charge (R_{tc}) augmente avec l'addition de la concentration de l'extrait d'écorce de grenade jusqu'à la concentration 1300 ppm à une valeur maximale de l'ordre de 10,618 $\text{K}\Omega. \text{cm}^2$; qui correspond à une efficacité inhibitrice maximale de l'ordre 43,38%. cela peut être expliqué par le renforcement des propriétés protectrices du film formé à la surface d'alliage cupronickel 90/10 et l'action de l'extrait sur cette surface induisant ainsi une augmentation des valeurs de R_{tc} , et elle diminue après l'ajout de la concentration 1600 ppm à une valeur de l'ordre 9,350 $\text{K}\Omega. \text{cm}^2$; qui correspond à une efficacité inhibitrice de l'ordre 35,71%.
- La capacité de la double couche C_{dc} diminue avec l'accroissement des concentrations, et on observe que la capacité de la double couche diminue jusqu'à la concentration 1300 ppm à une valeur de l'ordre 14,44 $\mu\text{F.cm}^2$. Cette diminution peut être attribué à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'alliage cupronickel 90/10 formant une couche protectrice diminuant par conséquent le transfert de charge de la surface vers la solution. et elle augmente après l'ajout de 1600 ppm de l'extrait à une valeur de l'ordre 15,25 $\mu\text{F.cm}^2$.
- En effet plus l'extrait est adsorbé sur la surface de l'alliage, plus la formation du film est augmentée et plus la capacité de la double couche diminue selon l'expression du modèle Helmholtz :

$$C_{dc} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s S}{e} \quad (\text{Eq.IV.1})$$

ϵ_0 et ϵ_s est la permittivité du milieu et du vide respectivement

S : est la surface active de l'échantillon

e : est l'épaisseur du film formé à la surface

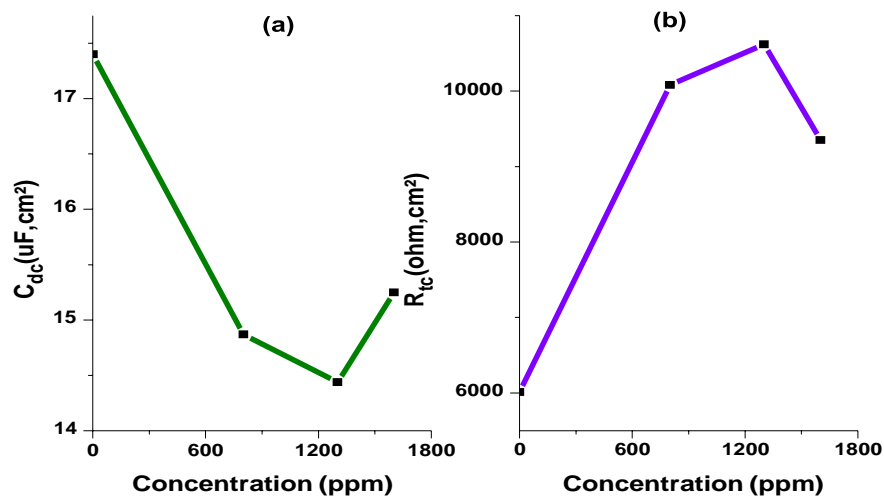


Figure IV.7 : Evolution des paramètres cinétiques de l'alliage cupronickel 90/10 dans NaCl 3% à différentes concentrations de l'extrait d'écorce de grenade. (a) : capacité de la double couche et (b) : Résistance de transfert de charge.

Circuit électrique équivalent

Le circuit électrique équivalent (CEE) représentatif dans le cas d'adsorption de l'extrait d'écorce de grenade sur l'alliage cuivre nickel est représenté sur la figure IV.9. Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte (R_s), la capacité de double couche (C_{dc}) positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge (R_{tc}).



Figure IV. 8 1: Modèle du circuit électrique équivalent utilisé dans la modélisation de l'interface : métal/solution

IV.2.2. Etude de l'influence de l'hydrodynamique (l'agitation) sur l'effet de l'extrait d'écorce de grenade

L'agitation est l'un des facteurs susceptibles de modifier à la fois le comportement de l'alliage cupronickel dans un milieu corrosif et la nature de l'interaction métal//inhibiteur. L'augmentation de la vitesse d'agitation peut avoir une incidence importante sur la formation du film inhibiteur.

Pour évaluer l'influence des conditions hydrodynamiques sur l'efficacité inhibitrice de l'extrait d'écorce de grenade, des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance de Nyquist de l'alliage cupronickel 90/10 dans la solution de NaCl 3% ont été effectués à différentes vitesses de rotation (sans agitation, faible et forte agitation).

Et après avoir fait ces expériences concernant les concentrations, nous avons remarqué que la concentration optimale c'est la concentration 1300 ppm, à partir de ce dernier on a fait l'agitation.

IV.2.2.1. Les courbes de polarisations

L'effet de l'agitation sur le comportement électrochimique de l'alliage cupronickel 90/10 dans la solution de NaCl 3% a été étudié. Les courbes de polarisation de notre alliage avec addition de 1300 ppm de l'inhibiteur pour différentes vitesses d'agitation (sans agitation, faible et forte agitation), sont présentées sur la figure IV.9.

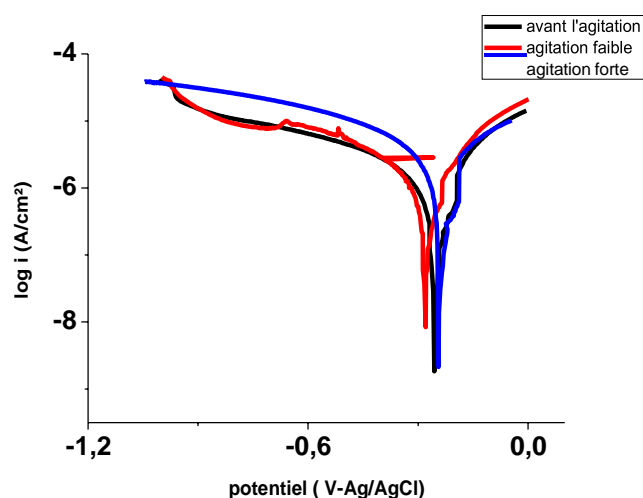


Figure IV.9 : Courbes de polarisation de l'alliage cupronickel 90/10 dans une solution NaCl 3% à différentes vitesses d'agitation en présence de 1300 ppm d'inhibiteur d'écorce de grenade.

Les paramètres cinétiques respectifs : le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (i_{corr}), résistance de polarisation (R_p), la pente anodique de Tafel (β_a), la pente cathodique de Tafel (β_c), l'efficacité inhibitrice (EI%) et le taux d'inhibition (θ), de ces courbes sont présentés dans le tableau IV.4 et les figures IV.10 et IV.11.

Tableau IV.4 : Paramètres électrochimique et efficacité inhibitrice de la corrosion du cupronickel 90/10 dans la solution de NaCl 3% sans et avec différentes vitesses d'agitation.

paramètres	E_{corr} (V/Ag-AgCl)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\text{K}\Omega.\text{cm}^2$)	$ \beta_a $ (V/dec)	$ \beta_c $ (V/dec)	Efficacité Inhibitrice $EI_{i_{corr}}$ (%)	Taux d'inhibition θ
Sans agitation	-0,253	13,83	48,53	0,227	0,483	-	-
Faible agitation	-0,236	13,17	49,30	0,147	0,203	29,75%	0,297
Forte agitation	-0,281	7,064	50,27	0,150	0,178	31,11%	0,311

L'analyse de ces courbes montrent que :

- La densité de courant de corrosion (i_{corr}) diminue avec l'augmentation de la vitesse.
- d'agitation jusqu'à une valeur de $7,064 \mu\text{A}/\text{cm}^2$;
- L'augmentation de la vitesse d'agitation, modifie légèrement les valeurs de E_{corr} ;
- Les courbes cathodique présentent un large domaine de linéarité, indiquant que la loi de Tafel est vérifiée ;
- On remarque une augmentation des valeurs de la résistance de polarisation (R_p) avec
- l'augmentation de la vitesse d'agitation, jusqu'à une valeur de $50,27 \text{K}\Omega.\text{cm}^2$.
- Le taux d'inhibition est de l'ordre de 0,311, à forte agitation.
- L'efficacité inhibitrice (EI) augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation
- Jusqu'à une valeur de 31,11%.
- Ces observations confirment le caractère cathodique de notre inhibiteur et montre
- clairement que l'inhibiteur de corrosion réduit la dissolution anodique de notre inhibiteur.

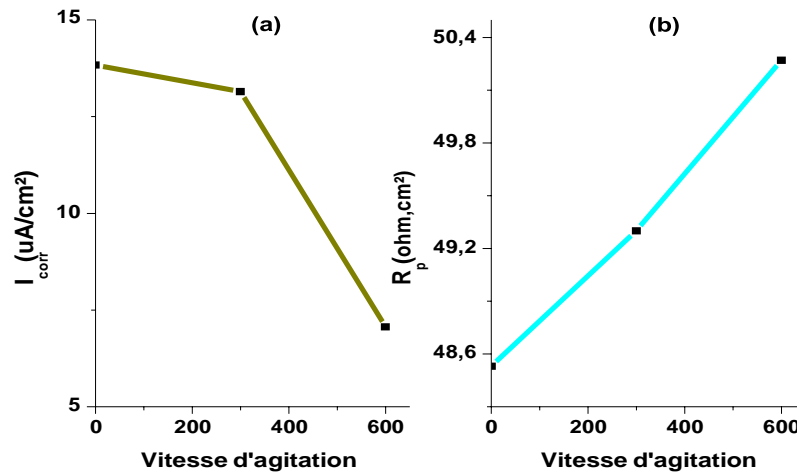


Figure IV.10 : Evolution de la densité de courant et la résistance de polarisation de l'alliage cupronickel 90/10 dans NaCl 3% à différentes vitesse d'agitation en présence de 1300 ppm d'inhibiteur.

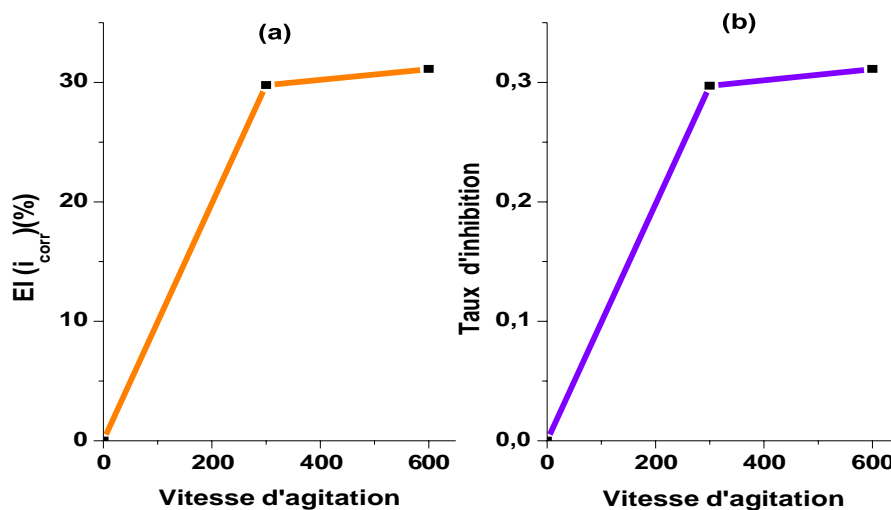


Figure IV.11 : Evolution de l'efficacité inhibitrice et le taux d'inhibition en fonction de la vitesse d'agitation en présence de 1300ppm d'inhibiteur dans NaCl 3%

IV.2.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist de l'alliage cupronickel 90/10 immergé dans une solution de NaCl 3% en présence de 1300 ppm d'inhibiteur d'extrait d'écorce de grenade à différentes vitesses d'agitation, sont présenté dans la figure IV.12. Ces diagrammes sont tracés aux alentours du potentiel d'abandon. Les diagrammes de Nyquist sont constitués par un seul demi-cercle capacitif (seule boucle capacitive), montrant que le processus de corrosion était

principalement contrôlé par transfert de charge [3]. La forme de boucle plus au moins aplatie indique généralement que la surface d'électrode solide est hétérogène et irrégulière [4]. Les paramètres électrochimiques essentiels caractérisant le comportement de l'alliage vis-à-vis de la corrosion sont : la capacité de la double couche (C_{dc}), la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la résistance d'électrolyte (R_e), et à partir de la résistance de transfert de charge on calcule le Taux d'inhibition (θ) et l'efficacité inhibitrice ($EI_{R_{tc}}$) (%), présenté dans le tableau IV.5.

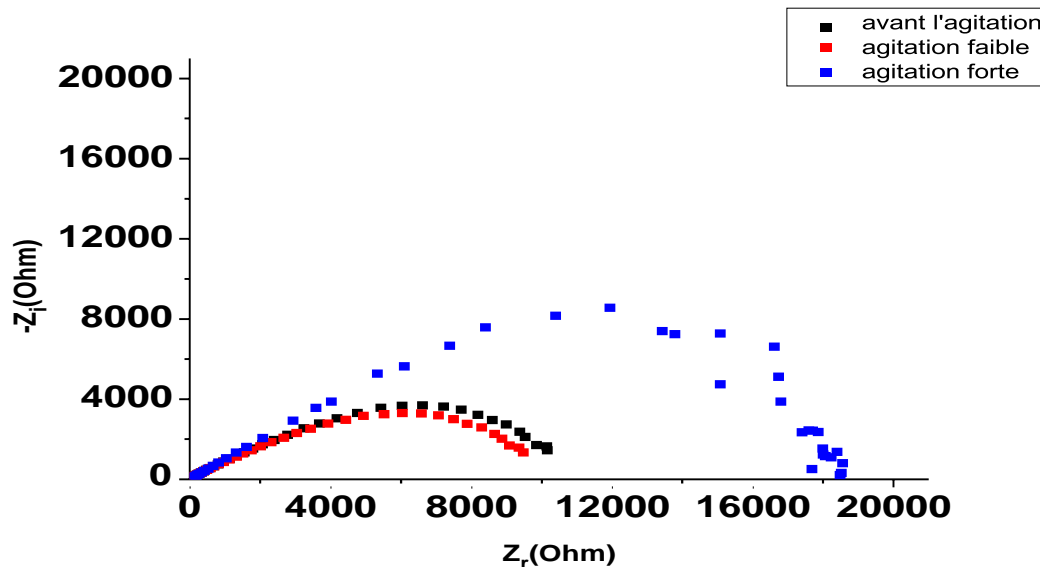


Figure IV.12 : diagrammes d'impédance d'alliage cupronickel 90/10 dans NaCl 3% à différentes vitesses d'agitation en présence de 1300 ppm d'inhibiteur à 25°C

D'après les diagrammes de Nyquist on observe que :

- Les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, la grande boucle correspond à l'agitation forte
- La présence d'une seule boucle capacitive est généralement interprétée comme un mécanisme de transfert de charge sur une surface hétérogène et irrégulière.
- Les diamètres des boucles capacitives (taille des spectres d'impédance) augmentent avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, indiquant que le comportement d'alliage cupronickel 90/10 vis-à-vis de la corrosion est influencé par la vitesse d'agitation.

Tableau IV.5 : Paramètres d'impédance électrochimique du cupronickel 90/10 dans NaCl 3% à différentes vitesses d'agitation en présence de 1300 ppm d'inhibiteur à 25°C.

Paramètres	C_{dc} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{tc} ($\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Taux d'inhibition θ	Efficacité Inhibitrice $EI_{R_{tc}}(\%)$
Sans agitation	15,61	10,210	36,21	-	-
faible	14,44	10,857	96,49	0,446	44,63
forte	0,908	18,417	18,66	0,664	66,48

D'après l'analyse des valeurs des paramètres électrochimiques qui indiqués dans le tableau IV.5 on constate que et les figures IV.13 et IV.14, on constate :

- Une diminution de la capacité de la double couche (C_{dc}) avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, elle diminue jusqu'à $0.908 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, tandis que les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) augmente jusqu'à une valeur de $18.417 \text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Cette diminution des valeurs de la C_{dc} est associée à l'adsorption des molécules d'inhibiteur à la surface de l'alliage, en effet, plus l'inhibiteur s'adsorbe, plus l'épaisseur du dépôt organique augmente et plus la capacité de la double couche diminue [5,6].
- L'efficacité inhibitrice ($EI (R_{tc}) (\%)$) augmente avec l'accroissement de la vitesse d'agitation à la présence de 1300 ppm, et atteint une valeur maximale de 66.48% pour l'agitation forte.
- Selon le modèle de Helmholtz, une augmentation de la capacité de double couche est attribuée à la diminution de l'épaisseur de la couche diffuse.
- Le film ainsi formé sert de barrière bloquante, qui empêcherait les ions corrodants de l'électrolyte d'atteindre la surface de l'électrode, Ce qui la protège efficacement contre la corrosion.
- En effet, plus la surface est bloquée, plus les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) sont élevées et les valeurs de la capacité de la double couche (C_{dc}) sont faibles.

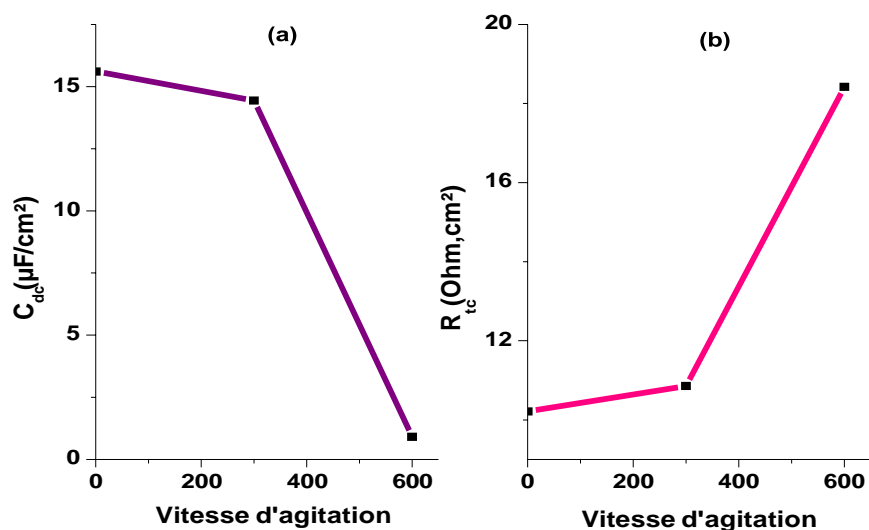


Figure IV.13 : Evolution des paramètres cinétiques de l'alliage cupronickel 90/10 dans NaCl 3% à différentes vitesses d'agitation en présence de 1300 ppm d'inhibiteur (a) : la capacité de double couche (b) : la résistance de transfert de charge.

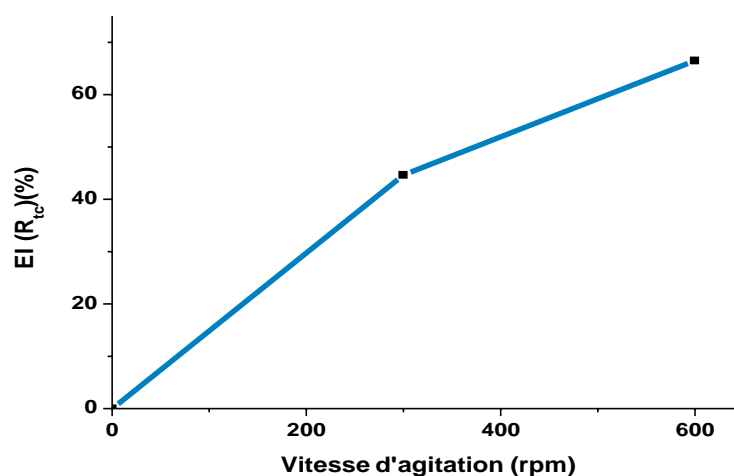


Figure IV. 14 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de la résistance de transfert de charge de l'alliage cupronickel 90/10 dans NaCl 3% à différentes vitesses d'agitation en présence de 1300 ppm d'inhibiteur à 25°C.

Circuit électrique équivalent

Le circuit électrique équivalent (CEE) représentatif dans le cas d'adsorption de l'extrait d'écorce de grenade sur l'alliage cupronickel 90/10 est représenté sur la figure IV. 15. Ce circuit est constitué de la résistance de la solution (R_s), la capacité de double couche (C_{dc}) positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge (R_{tc}).

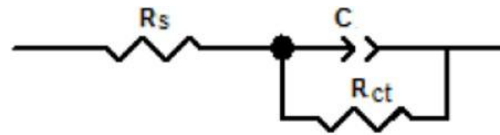


Figure IV.15 : Circuit équivalent à l'interface électrochimique : Métal /inhibiteur.

IV.3. Isotherme d'adsorption

Afin de confirmer ou d'affirmer l'hypothèse que l'action de l'inhibiteur est basé sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs. Différents types d'isothermes ont été testés : Langmuir, Freundlich et Temkin. Afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable. Le Taux de recouvrement de la surface du métal par inhibiteur peut se calculer comme suite :

$$\theta = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}} \quad (\text{Eq.IV.2})$$

Les valeurs de Taux de recouvrement (θ) pour différentes concentration d'inhibiteur obtenues à partir des mesures électrochimiques ; ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de cet inhibiteur vert. Selon ces isothermes ; (θ) est relié à la concentration en inhibiteur par les équations suivantes :

⇒ Isotherme de Langmuir :

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{k} + c \quad (\text{Eq.IV.3})$$

⇒ Isotherme de Temkin :

$$\theta = \frac{1}{a} \log kc \quad (\text{Eq.IV.4})$$

⇒ Isotherme Freundlich :

$$\text{Log } \theta = \log k + \alpha \log c \quad (\text{Eq.IV.5})$$

⇒ Isotherme Freundlich :

$$\text{Ln} \left\{ \frac{\theta}{c(1-\theta)} \right\} = \ln k + \alpha \theta \quad (\text{Eq.IV.6})$$

Ou α est une constante d'interaction entre particules adsorbées.

C : la concentration de l'inhibiteur dans la solution.

K : constante d'équilibre du processus d'adsorption.

Tableau IV.6 : Les valeurs concernant les isothermes d'adsorption pour les concentrations (pour θ de polarisation)

C (ppm)	Log C	θ	Log θ	C/ θ
800	2,90	0,302	-0,52	2,64
1300	3,11	0,342	-0,47	3,80
1600	3,20	0,277	-0,56	5,77

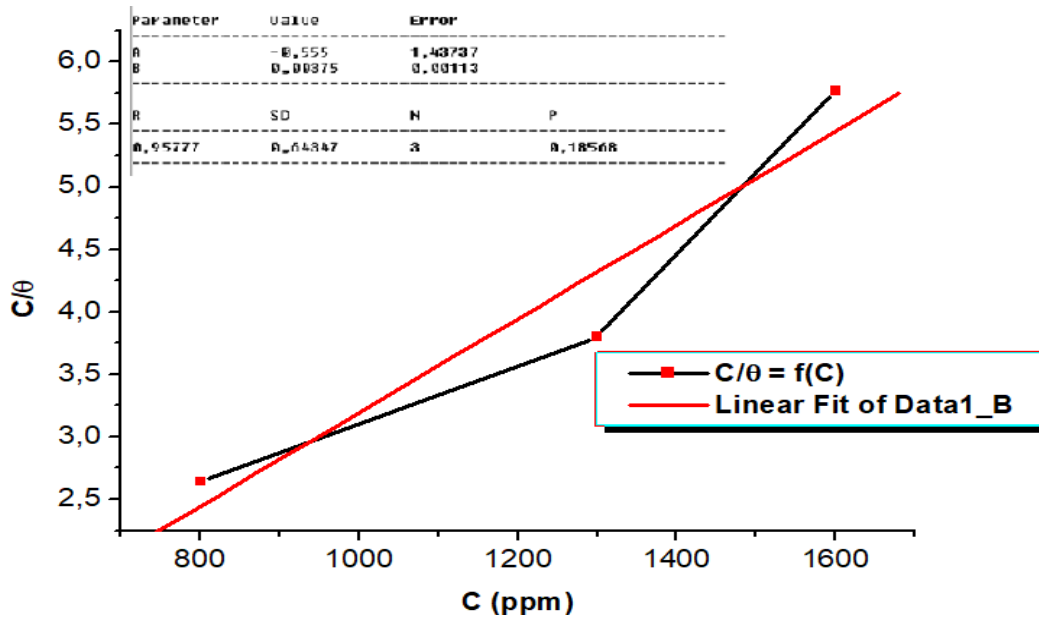


Figure .IV.16 : Isotherme d'adsorption de Langmuir

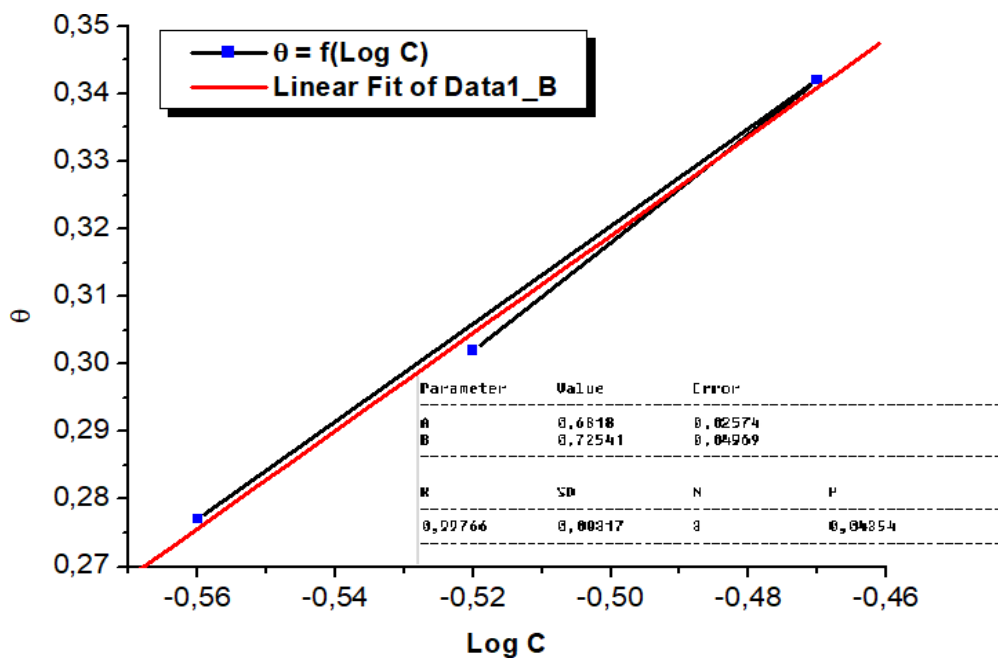


Figure IV.17 : Isotherme d'adsorption de Temkin

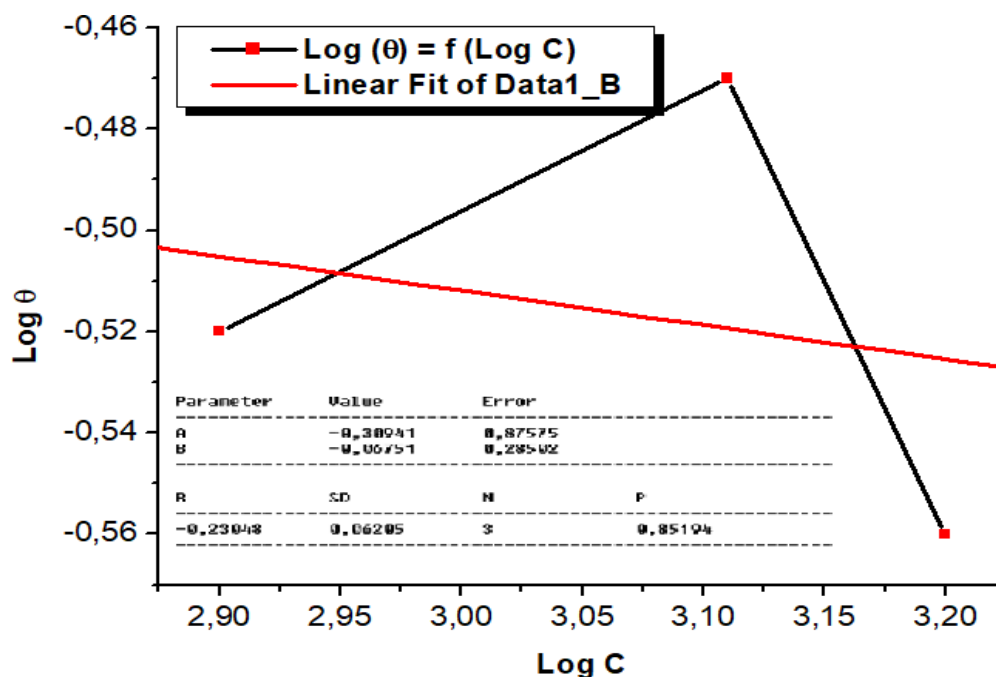


Figure IV.18 : Isotherme d'adsorption de Freundlich

Les valeurs des paramètres d'adsorption déduites de diverses isothermes d'adsorption estimés de inhibiteur étudié dans NaCl 3% sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.7 : Les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin et Freundlich.

Modèle d'isothermes	Coefficient de corrélation (R^2)
Langmuir	0,95777
Temkin	0,99766
Freundlich	0,23048

Après le tracé des différentes isothermes ; Langmuir, Temkin et Freundlich qui ont les coefficients de régression 0,95, 0,99, 0,23 respectivement, nous avons optés pour l'isotherme de Temkin ou le coefficient de régression de la courbe est très proche de l'unité par rapport aux autres isothermes (tableau VI.8). Dans les domaines des concentrations étudiées, cette variation est presque linéaire, ce qui indique que l'extrait brut de l'écorce de grenade s'adsorbe sur la surface du cupronickel 90/10 selon le modèle de Temkin.

En générale ; le phénomène d'adsorption est influencé par la nature du métal et la structure chimique de l'inhibiteur, les valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption d'inhibiteurs peuvent fournissent des informations précieuses sur le mécanisme de l'inhibition de la corrosion.

IV.4. Mécanisme d'inhibition de la corrosion

L'adsorption est influencée par divers facteurs tels que la nature et la charge de la surface du métal, le nombre de sites d'adsorption et la composition chimique de l'inhibiteur utilisé.

La présence d'un film à la surface du cuivre est le résultat d'une adsorption de type physique (film adsorbé faiblement lié) et/ou d'une chimisorption (film fortement lié par l'établissement de liaison chimique entre le substrat métallique et le film). Les tests électrochimiques et les caractérisations de surface effectuées montrent que l'inhibiteur n'agit pas seulement par une simple adsorption mais forme un film chimisorbé à la surface du cuivre en particulier [9].

Le produit de corrosion formé à la surface de l'alliage Cu-Ni 90/10 contenait principalement CuO , Cu_2O et $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Avec l'augmentation du temps, CuCl , CuCl_2 et $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ se sont également formés sur la surface , ce qui a contribué à protéger l'alliage de la corrosion.

Références Bibliographique

- [1] A. B. Da Silva, E. D'Elia et al, Corros. Sci. vol.52, p.788, 2010.
- [2] M. Bobina, A. Kellenberger, J.P.Millet, et al. Corros. Sci., vol. 69, p. 389, 2013.
- [3] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, S.A. Umoren, Corros. Sci. 51, 1868,(2009).
- [4] A. Popova, M. Christov, Corros. Sci. 48, 3208,(2006).
- [5] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani, M. Salavati-Niasari. Corros. Sci. 51,1073, 2009.
- [6] S. Muralidharan, N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S. IyerVenkatakrishna, J. Electrochem. Soc., 142, 1478, 1995.
- [7] Culture sciences.chimie.ens.fr
- [8] Tingzhu Jin, Weifang Zhang, Ning Li, Xuerong Liu, Lu Han and Wei Dai. School of Reliability and systems Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China. (2019)
- [9] Khiati Zolikha, Thèse de Doctorat de l'université pierre et marie curie, université des sciences et de la Technologie d'Oran, (2013)

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition du milieu d'étude.

Plusieurs inhibiteurs synthétisés au laboratoire ont permis de réduire notablement la corrosion des métaux et alliages en milieu NaCl. Toutefois, leur toxicités élevées et leurs impact sur l'environnement ont favorisé l'utilisation de plus en plus de nouvelle génération d'inhibiteurs extraits à partir de plantes, qui se distinguent d'une part par des efficacités inhibitrices des alliages métalliques en milieu NaCl très élevées pouvant atteindre de 99% et d'autre part par leur effet écologique, respect des normes de santé et d'environnement.

Le travail présent dans cette mémoire, s'articule autour de trois axes principaux : le premier porte sur l'extraction de l'extrait de l'écorce de grenade : un composé comportant des atomes d'azote qui sont responsable de la protection des métaux contre la corrosion, par la formation d'interactions physiques ou chimiques entre la surface du métal et l'inhibiteur. En plus ceci nous permet de faire des tests d'anticorrosion sur le cupronickel 90/10.

Par conséquent, nous avons étudié l'influence de la variation des concentrations de l'inhibiteur sur l'inhibition de la corrosion de cupronickel 90/10 en milieu neutre NaCl 3%.

- ✚ L'addition de l'inhibiteur de corrosion au milieu corrosif conduit à une diminution importante des densités de courant de corrosion. Cette dernière atteint toutefois une valeur limite de la concentration à 1300 ppm en inhibiteur.
- ✚ L'efficacité de l'inhibition $EI(\%)$ et le taux d'inhibition θ augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. On note une diminution de l'efficacité de l'inhibiteur à une concentration supérieure à 1300ppm, est cette variation est due à l'effet inverse de l'inhibiteur ;
- ✚ L'extrait de l'écorce de grenade c'est avéré un bon inhibiteur de corrosion de cupronickel. Son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint un taux de protection de 40,37%, même à faible concentration (800ppm) ;

- ✚ La concentration optimale de l'inhibiteur est de 1300ppm, elle assure une efficacité inhibitrice de 43,38% ;
- ✚ L'analyse des courbes de polarisation et des valeurs de E_{corr} , en présence de l'extrait brut d'écorce de grenade montre que ce dernier agit comme inhibiteur cathodique ;
- ✚ La capacité de la double couche C_{dc} diminue avec l'accroissement des concentrations, cette diminution peut être attribué à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'alliage cupronickel 90/10 formant une couche protectrice diminuant par conséquence le transfert de charge de la surface vers la solution ;
- ✚ La résistance de transfert de charge (R_{tc}) augmente avec l'addition de la concentration de l'extrait, cela peut être expliqué par le renforcement des propriétés protectrices du film formé à la surface d'alliage cupronickel 90/10 ;
- ✚ L'efficacité inhibitrice (EI) augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à une valeur de 31,11%.

Les perspectives intéressantes de ce travail seraient :

- Caractériser les composés de l'extrait d'écorce de grenade en utilisant des techniques physico-chimiques plus précises tels que :
 - ✓ Spectromètres UV, IR, visible ;
 - ✓ Spectromètres de décharge lumineuse (SDL) ;
 - ✓ Diffractomètre de rayons X (DRX).
- Caractériser la surface de l'alliage cupronickel par des méthodes de caractérisations comme :
 - ✓ Microscopie électronique à balayage à haute résolution (MEB-FEG) équipé d'une sonde de microanalyse X (analyse EDS) ;
 - ✓ Appareil de mesure thermique (ATG, DSC),
- Tester l'efficacité de ces composés comme inhibiteurs de la corrosion pour d'autres matériaux et alliages dans différents milieux ;
- D'utiliser ces extraits naturels comme additifs anticorrosifs pour peintures ;
- Faire une étude plus poussée pour connaître l'effet inhibiteur des familles tel que les alcaloïdes, les flavonoïdes et les Saponosides,...etc.