

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



Mémoire en vue de l'obtention d'un diplôme de Master
Filière: Chimie
Spécialité : Electrochimie –corrosion

Thème

**Extractions et études expérimentales des extraits de citrus
sinensis comme un inhibiteur de corrosion économique et
écologique pour acier doux en milieu acide chlorhydrique**

Réalisé par :

- M^{elle}. FETAISSA Lydia
- M^{elle}. BOUCHEHIT CHAIMA

Devant le jury :

Dr. H.FERKOUS	MCA: Univ. 20 Août 1955 Skikda	Présidente
Dr. N. BENACHOUR	MCB: Univ. 20 Août 1955 Skikda	Examinatrice
Dr. N. HAMMOUDA	MCA: Univ. 20 Août 1955 Skikda	Rapportrice

Promotion : 2021/2022

Remerciements

Au terme de ce travail, Nous tenons à remercier de nos profondes gratitude, avant tout **DIEU** le tout puissant qui nous donne le courage et la force pour mener à bout ce modeste travail.

Nous remercions notre encadreur « **Dr. Hammouda Nadia** » pour son aide pour ses conseils et encouragements et surtout sa gentillesse.

Nos remerciements s'adressant à notre chef de filière « **Pr. Belmokre Kamel** » et notre chef département « **Dr. Benachour Naima** » qui nous a beaucoup encouragés durant cette année.

On tient également à remercier sincèrement et cordialement l'ensemble des membres du jury **Dr. N. BENACHOUR** et **Dr. H. FERKOUS** de nous avoir fait l'honneur de juger ce travail à fin d'en améliorer le contenu.

Nous tenons à exprimer nos gratitude à l'équipe des différents laboratoires du Hall technologique : M^{elle} **Samira CHANNIKI** , M^{elle} **Noura ABDENOURI** et M^{me} **Khawla FLIGHA** pour leurs disponibilités et leurs aide.

Nous remercions tous les enseignants de la faculté des sciences et du département de chimie qui nous ont formés pendant tout notre parcours académique.

Nous remercions aussi **Dr. AYADI** et **Dr. BOUDRAA** qui nous ont aidés pendant la période de stage.

Nos sincères gratitude vont également à tous nos collègues de travail «**Wafa** et **Samiha**» et nos amis(e) de la promotion 2022, et à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Á la mémoire de mon défunt père

Á ma douce mère pour son soutien sans faille.

Á mes sœurs, mes frères.

Á mes nièces et mon neveu.

Á mes amies et collègues pour leurs encouragements

Á tous ceux qui ont cru en moi ...

Lydia

Dédicaces

À mon père pour l'éducation qu'il m'a prodiguée et son sacrifice.

À ma mère pour ses encouragements et le bonheur qu'elle m'a procuré, pour son aide et ses conseils fournis durant mes études.

À mes sœurs.

À mon frère

À mes amies et collègues pour leurs encouragements

Chaima

Résumé

Nous avons étudié l'effet de l'extrait des feuilles et des écorces de citrus sinensis sur la corrosion d'un acier doux A37 dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M. Dans la première partie du travail, l'influence de la concentration et le temps d'immersion sur les processus de corrosion de l'acier A37 en milieu HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur a été étudiée par des mesures électrochimiques stationnaires (la polarisation potentiodynamique) et transitoires (Spectroscopie d'impédance électrochimique), Les résultats montrent que notre extrait est un bon inhibiteur de corrosion et le taux d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration. Les techniques de caractérisation de l'extrait des feuilles et d'écorces de citrus sinensis ont été faites au moyen de la Spectrophotométrie UV-Visible et la Spectroscopie infrarouge qui montre que notre inhibiteur est riche en alcaloïde, polyphénols et flavonoïdes, il contient aussi des groupes fonctionnels électronégatifs et des liaisons multiples carbone-carbone qui favorisent le processus d'inhibition par adsorption ou par formation de liaisons avec les ions métalliques .

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude d'adsorption, l'extrait des feuilles de citrus sinensis obéit à l'isotherme d'adsorption de Temkin, concernant l'extrait des écorces de citrus sinensis il suit l'isotherme de Freundlich. L'extrait de citrus sinensis (feuilles et écorces) agit comme un inhibiteur mixte efficace contre la corrosion de l'acier doux.

Mots clés : acier doux, citrus sinensis, HCl, corrosion, inhibiteur vert.

Abstract

We studied the effect of citrus sinensis leaf and bark extract on the corrosion of A37 mild steel in a 1 M hydrochloric acid solution. In the first part of the work, the influence of the concentration, immersion time on the processes of Corrosion of A37 steel in 1M HCl medium in the absence and presence of inhibitor has been Studied by stationary electrochemical measurements (potentiodynamic polarization) and Transients (Electrochemical Impedance Spectroscopy), the results show that the extract is a good corrosion inhibitor and the inhibition rate increases with increasing concentration. The characterization techniques of the extract from the leaves and bark of citrus sinensis were made by means of UV-Visible Spectrophotometry and Infrared Spectroscopy, which shows that our inhibitor is rich in alkaloids, polyphenols and flavonoids; it also contains functional groups electronegatives and multiple carbon-carbon bonds that promote the inhibition process by adsorption or by forming bonds with metal ions.

The second part of this work was devoted to the study of adsorption, the extract of citrus sinensis leaves obeys the Temkin adsorption isotherm and it is of the physisorption type. Regarding the extract of citrus sinensis bark, the Freundlich isotherm is adsorbed.

Finally, the results showed that citrus sinensis extract (leaves and bark) acts as an effective cathodic inhibitor of steel corrosion.

Key words: mild steel, citrus sinensis, leaves, bark, HCl, corrosion, green inhibitor.

ملخص

درسنا تأثير مستخلص على أوراق وقشور البرتقال الفولاذ اللين A37 في محلول حمض الهيدروكلوريك 1 مولار. في الجزء الأول من العمل ، تأثير التركيز ووقت الانغماس على عمليات التآكل للفولاذ A37 في 1متر. تمت دراسة وسط حمض الهيدروكلوريك في غياب وجود المانع بواسطة القياسات الكهروكيميائية الثابتة (الاستقطاب الديناميكي الديناميكي) والعاير (التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية) ، وأظهرت النتائج أن المستخلص مثبط جيد للتآكل وأن معدل التثبيط يزداد مع زيادة التركيز. تقنيات التوصيف من مستخلص أوراق وقشور البرتقال تم تصنيعه عن طريق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية والأشعة تحت الحمراء مما يدل على أن مثبنا غني بالقلويد والبوليفينول والفلافونويد ، كما أنه يحتوي على مجموعات وظيفية كهربية وروابط كربون-كربون متعددة التي تعزز عملية التثبيط عن طريق الامتزاز أو عن طريق تكوين روابط مع أيونات معدنية. تم تخصيص الجزء الثاني من هذا العمل لدراسة الامتزاز ، حيث يخضع مستخلص أوراق البرتقال لنموذج امتصاص ثيمكين وهو من نوع التحلل اما مستخلص قشور البرتقال يخضع لنموذج امتصاص فروندليتش. وأظهرت النتائج أن مستخلص أوراق وقشور البرتقال يعمل كمثبط كادواتيك فعال لتآكل الفولاذ اللين .

الكلمات المفتاحية: الفولاذ اللين , أوراق وقشور البرتقال, حمض الكلوروهيدريك, التآكل, مثبط أخضر.

Table des matières

Remerciements

Dédicaces.

Résumé.

Partie des figures

Partie des Tableaux

Liste des symboles

Introduction générale 1

Références bibliographiques : 2

Chapitre I : Notions théoriques sur la corrosion des aciers doux

Introduction 3

1 Les aciers : 3

1.1. Définition 3

1.2. Les différentes classes d'aciers 3

1.2.1. Aciers non alliés (aciers au carbone)..... 3

1.2.2. Aciers alliés 4

1.3. L'acier doux..... 5

2.La corrosion des aciers au carbone 5

2.1 Définition de la corrosion..... 5

2.2. Les types de corrosion 5

2.2.1. Corrosion chimique(sèche) 6

2.2.2. Corrosion biochimique (bactérienne)..... 6

2.2.3. Corrosion électrochimique (humide) 6

2.3. Les modes de la corrosion 7

2.3.1. Corrosion uniforme ou généralisée 8

2.3.2. Corrosion localisée..... 8

2.4. Les facteurs de la corrosion..... 14

2.5. Aspect thermique de la corrosion 14

2.5.1 Diagramme E-pH de l'acier au carbone..... 14

2.6 Aspect cinétique de la corrosion.....	16
2.6.1 Notions sur la vitesse de corrosion.....	16
3 Méthode de lutte contre la corrosion.....	17
Conclusion	17
Références bibliographiques :	18

Chapitre II: Protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis)

Introduction.....	20
1. Protection contre la corrosion	21
1.2. Utilisation des inhibiteurs.....	21
1.3. Les classes des inhibiteurs	22
1.3.1. Classement selon leur domaine d'utilisation.....	22
1.3.2. Classement selon la réaction électrochimique partielle	22
1.3.3. Classement selon le mécanisme réactionnel	23
1.4. La nature des inhibiteurs	25
1.4.1. Les mécanismes d'action électrochimique.	25
2. Pouvoir protecteur.....	26
2.1. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur (isothermes d'adsorption)	27
2.2. Isotherme de langmuir.....	27
2.3. Isotherme de freundlich.....	27
2.4. Comportement des inhibiteurs en milieu acide	28
2.4.1. Mécanismes de protection de la surface métallique.....	28
2.4.3.1 les inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide	29
2.5 inhibiteurs de corrosion verts : huiles et extraits de plantes.....	30
3.description botanique de citrus sinensis (etude bibliographique)	30
3.1. Historique	30
2.2 aspect morphologique des feuilles et du fruit d'oranger	32
3.3. Structure générale :.....	32
3.3.1 Structure moléculaire de citrus sinensis	33

3.4. Propriétés de citrus sinensis.....	35
3.5. Classification botanique de citrus sinensis	35
Conclusion	36
Références bibliographiques	37

Chapitre III : Techniques et conditions opératoires

Introduction.....	40
1 Techniques électrochimique.....	40
1.1 Méthodes stationnaires ou quasi –stationnaires.	40
1.1.1 Courbe de potentiel d’abandon (E-t)	40
1.1.2 Courbes de polarisation	41
1.1.3 Détermination de la vitesse de la corrosion.....	43
1.1.3.1 Droites de Tafel	43
1.1.3.2 Résistance électrique de polarisation	43
1.2 Méthodes non stationnaires	44
1.2.1 Spectroscopie d’impédance électrochimique (S.I.E).....	44
1.2.1.1 Conditions d’enregistrement.....	47
2. Techniques de caractérisation	47
2.1. Caractérisation de l’extrait d’inhibiteur.....	47
2.1.1 Spectroscopie infrarouge (IR)	47
2.1.2. Spectroscopie ultraviolet-visible	48
2.1.3. La microscopie optique	49
3. Méthodes d’extraction	50
3.1.la méthode de Macération	50
3.2Détermination du rendement d’extraction.....	51
4. Conditions opératoires	51
4.1. Matériau utilisé.....	51
4.2. Préparation de l’électrode de travail pour les essais électrochimiques	52
4.3. Préparation de la solution corrosive	53
4.4. Préparation de l’inhibiteur	53
4.4.1. Extrait brut du citrus sinensis	53

4.4.2. Extraction par macération et évaporation	54
4.4.3 Electrolyte	55
4.4.3.1 Préparation de la solution inhibitrice.....	55
4.4.3.2Le mesure du pH	55
4.4. Appareillage	57
Conclusion	57
Références bibliographiques	58

Chapitre IV : Interprétation des résultats.

Introduction	60
1 Résultats et discussions	60
1.1 Caractéristiques de l'extrait de citrus sinensis.....	60
1.1.1 Microscope optique	60
1.1.2 Caractérisation spectroscopique	61
1.3 La Spectroscopie infrarouge IR.....	66
1.4 Influence de la concentration de l'inhibiteur sur le comportement électrochimique d'un acier doux A37	68
1.4.1 Evolution du potentiel d'abandon	68
1.4.2 Les courbes de polarisations	69
1.4.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE):.....	75
1.4.4 Influence du temps d'immersion de l'inhibiteur sur le comportement électrochimique de l'acier doux A37 en milieu acide.....	81
1.4.4.1 Les courbes de polarisations.....	81
2 Les isothermes d'adsorption	83
3 Testes de présences des principes actifs.....	88
3.1 Structures des principes actifs de citrus sinensis	91
Conclusion	92
Référence bibliographique	93
Conclusion générale.....	94

Partie des figures

FIGURE	TITRE	PAGE
I.1	photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.	5
I.2	Corrosion uniforme et localisé d'un métal.	7
I.3	Corrosion uniforme.	8
I.4	Localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée.	9
I.5	Corrosion par piqûre d'un acier.	10
I.6	Formes de piqûres(a)cavité profonde(b)cavité caverneuse (c)hémisphérique.	10
I.7	Représentation schématique du phénomène de corrosion érosion	11
I.8	Corrosion sous contraint.	12
I.9	La corrosion caverneuse des aciers inoxydables.	12
I.10	la corrosion galvanique.	13
I.11	Corrosion intergranulaire.	13
I.12	Courbe d'équilibre E-pH du Fer-Eau à 25° C.	15
II.1	Mode d'action électrochimique des inhibiteurs (a) contrôle cathodique(b). Contrôle anodique. (c).Contrôle mixte.	23
II.2	Formation des couches barrières (a) cathodiques, (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	26
II.3	Schéma citus sinensis.	31
II.4	Aspect morphologique des feuilles et du fruit d'orange.	32
II.5	Coupe transversale schématique d'une orange (a) et détails (b).	33
II.6	Les différents types de citrus sinensis.	36
III.1	Evolution du potentiel d'abandon d'un électrode.	41
III.2	Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode.	42
III.3	Cellule électrochimique à trois électrodes.	42
III.4	courbe courant-tension donnent les droites de Tafel.	43
III.5	Courbe de polarisation linéaire.	44
III.6	Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist et de Bode	45
III.7	Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent.	46
III.8	Schémas des circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés.	47
III.9	Appareil d'un Spectroscopie infrarouge IR.	48

III.10	Appareil d'un Spectroscopie ultraviolet-visible	49
III.11	Image d'un Le microscope optique.	50
III.12	Schéma qui presente la methode de macération et évaporation (rotavapor).	50
III.13	Les échantillons de l'acier doux A 37.	51
III.14	Les étapes de préparation de l'électrode de travail en acier doux A 37	52
III.15	Broyage et tamisage des feuilles et écorces de citrus sinensis.	53
III.16	Les étapes d'agitations et de filtration du reflux de citrus sinensis (feuilles, écorces).	54
III.17	Photos de concentration sous pression réduite au rota-vapeur d'extrait brut de citrus sinensis (feuilles, écorces).	55
III.18	Photo du dispositif de mesures électrochimiques	57
IV.1	Image microscopique des feuilles de citrus sinensis (normal+ 2.5D).	61
IV.2	Image microscopique des écorces de citrus sinensis (normal+ 2.5D).	61
IV.3	Les spectres UV-visible d'inhibiteur des feuilles de citrus sinensis à une concentration de 770ppm	62
IV.4	Les spectres UV-visible d'inhibiteur des feuilles de citrus sinensis à une concentration de 600 ppm avant et après immersion de l'acier doux.	63
IV.5	Les spectres UV-visible d'inhibiteur des écorces de citrus sinensis à une concentration de 2340 ppm.	65
IV.6	Les spectres UV-visible d'inhibiteur des écorces de citrus sinensis à une concentration de 2000 ppm avant et après immersion de l'acier doux.	65
IV.7	Spectres infrarouge de l'extrait des feuilles de citrus sinensis (1).	66
IV.8	Spectres infrarouge de l'extrait des écorces de citrus sinensis (2).	67
IV.9	Évolution du potentiel d'abandon de l'acier doux A37 en milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur A: feuilles, B: écorces.	68
IV.10	Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations de l'extrait des feuilles.	69
IV.11	Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations de l'extrait des écorces.	70
IV.12	Evolution avec la concentration de l'extrait des feuilles de la résistance de polarisation et la densité de courant de corrosion de l'acier doux A37 en milieu acide HCl 1M.	73
IV.13	Evolution avec la concentration de l'extrait des écorces de la résistance de polarisation et la densité de courant de corrosion de l'acier doux A37 en milieu acide HCl 1M.	73

IV.14	Evolution de l'efficacité inhibitrice et le taux d'inhibition en fonction de différentes concentrations de l'extrait des feuilles en milieu acide HCl 1M.	74
IV.15	Evolution de l'efficacité inhibitrice et le taux d'inhibition en fonction de différentes concentrations de l'extrait des écorces en milieu acide HCl 1M.	74
IV.16	Impédance électrochimique de l'acier doux A37 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'extrait des feuilles (Représentation dans le plan de Nyquist).	75
IV.17	Impédance électrochimique de l'acier A37 doux dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'extrait des écorces (Représentation dans le plan de Nyquist).	76
IV.18	Evolution des paramètres cinétiques de l'acier A37 dans la solution à 1M HCl en ajoutant l'extrait des feuilles.	79
IV.19	Evolution des paramètres cinétiques de l'acier A37 dans la solution à 1M HCl en ajoutant l'extrait des écorces.	79
IV.20	Courbe de l'efficacité inhibitrice de la résistance de transfert de charge à différent concentration de l'inhibiteur en milieu acide.	80
IV.21	Modèle du circuit électrique équivalent utilisé dans la modélisation de l'interface: métal/solution.	80
IV.22	Courbes de polarisation de l'acier A 37 en milieu HCl 1M en présence de 600 ppm d'extrait des feuilles de citrus sinensis à différents temps d'immersion.	81
IV.23	Courbes de polarisation de l'acier A 37 en milieu HCl 1M en présence de 2000 ppm d'extrait des écorces de citrus sinensis à différents temps d'immersion.	82
IV.24	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux A 37 dans 1M d'HCl en présence de l'extrait des feuilles de citrus sinensis.	85
IV.25	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier A 37 dans 1M d'HCl en présence de l'extrait des feuilles de citrus sinensis.	85
IV.26	Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier A 37 dans 1M d'HCl en présence de l'extrait des feuilles de citrus sinensis.	86
IV.27	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A 37 dans 1M d'HCl en présence de l'extrait d'écorces de citrus sinensis	86
IV.28	Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier A 37 dans 1M d'HCl en présence de l'extrait des écorces de citrus sinensis	87
VI.29	Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier A 37 dans 1M d'HCl en présence de l'extrait des écorces de citrus sinensis	87
VI.30	Structures des principes actifs de citrus sinensis.	91

Partie des Tableaux

TABLE	TITRE	PAGE
I.1	Résume les différents facteurs de la corrosion	14
II.1	la composition chimique de citrus sinensis.	34
II.2	propriétés et Caractéristique de Citrus sinensis	35
III.1	Les différents paramètres et éléments constituant la composition chimique d'acier doux A37.	51
III.2	Les propriétés physico-chimiques d'acide chlorhydrique.	53
III.3	Les valeurs du pH des feuilles et HCl à blanc.	56
III.4	les valeurs du pH des écorces et HCl à blanc.	56
IV.1	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux A37 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait des feuilles, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.	70
IV.2	Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux A37 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait des écorces, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.	71
IV.3	Paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique décrivant le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux A37 dans 1M HCl avec différentes concentrations de l'extrait des feuilles.	77
IV.4	Paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique décrivant le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux A37 dans 1M HCl avec différentes concentrations de l'extrait des écorces	77
IV.5	Paramètres électrochimiques de l'acier doux A37 dans HCl 1M 600 ppm d'extrait des feuilles de citrus sinensis en fonction du temps d'immersion	82
IV.6	Paramètres électrochimiques de l'acier doux A37 dans HCl 1M 2000 ppm d'extrait des écorces de citrus sinensis en fonction du temps d'immersion.	82
IV.7	Les valeurs concernant les isothermes d'adsorption des feuilles de citrus sinensis pour l'acier doux A37.	84

IV.8	Les valeurs concernant les isothermes d'adsorption des écorces de citrus sinensis pour l'acier doux A37.	84
IV.9	Les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) obtenus par les isothermes de Langmuir, Temkin et Freundlich.	88
IV.10	Résultats des tests de Tanins dans les citrus sinensis	89
IV.11	Résultats des tests de Saponosides dans les citrus sinensis	89
IV.12	Résultats des tests de Terpenoides dans les citrus sinensis	90
IV.13	Résultats des tests de Flavonoïdes dans les citrus sinensis	90

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
C	Concentration	mol/l
T	Temps	Min
V _{corr}	Vitesse de corrosion	mg/cm ² .min
pH	Potentiel d'hydrogène	-
Log	Logarithme décimal	-
E _{aban}	Potentiel d'abandon	mV
ΔE	Différence de potentiel	V
Δi	Différence de densité de courant	A/cm ²
E _{corr}	Potentiel de corrosion	mV
i _{corr}	Densité de courant de corrosion	mA/cm ²
R _p	Résistance de polarisation	Ω.cm ²
R _p ^(inh)	Résistance de polarisation en présence d'inhibiteur	Ω.cm ²
m	Masse	Mg
M	La masse molaire	g/mol
EI	Efficacité inhibitrice	%
β _a	Coefficients de TAFEL anodique	mV
β _c	Coefficients de TAFEL cathodique	mV
η _a	Surtensions anodique	mV
η _c	Surtensions cathodique	mV
Θ	Taux de recouvrement	-
R	Constante des gaz parfaits	J/K.mol
R _{tc}	Résistance de transfert de charge	Ω.cm ²
C _{dc}	Capacité de la double couche	mF/cm ²
R _e	Résistance de l'électrolyte	Ω.cm ²
f	Fréquence de la perturbation	Hz
F	Constant 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	Ω.cm ²

Introduction générale

Introduction générale

Les aciers doux sont les alliages à base de fer les plus utilisés pour la construction des structures métalliques lesquelles sont souvent exposées aux milieux naturels agressifs. C'est en raison de leur faible coût, de leur force mécanique élevée et de leur disponibilité que les aciers sont privilégiés dans l'industrie. Toutefois, ils sont particulièrement vulnérables aux environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures), puisqu'ils offrent une faible résistance à la corrosion [1].

L'utilisation d'extraits de plantes, comme inhibiteurs de corrosion, est un axe de recherche en développement si on prend compte le nombre de publications sortant chaque année. En 2020, on a recensé environ 2387 articles dans science direct seul. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels « écologiques », facilement disponibles et renouvelables.

Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donné 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 ils sont écologiquement inacceptables [2].

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés d'un inhibiteur vert extrait à partir des feuilles et des écorces de citrus sinensis par une méthode simple qui ne nécessite pas de réactifs chimiques et n'exige que peu de préparations. Cet inhibiteur est destiné pour la protection de l'acier doux contre sa corrosion en milieu acide.

Les données thermodynamiques et cinétiques ont permis d'expliquer le phénomène d'adsorption de cet inhibiteur sur la surface métallique.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la notion théorique sur la corrosion d'acier doux ainsi qu'à une description des différents types de la lutte contre la corrosion.

Le deuxième chapitre est relatif à la protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (les feuilles et des écorces de citrus sinensis) tout en donnant plus de détails et d'importance aux inhibiteurs verts et leurs propriétés.

Le troisième chapitre

Décrit les différentes technique et conditions opératoires adoptés pour réaliser ce travail et les méthodes de traitement des résultats obtenus.

Le quatrième chapitre présente les résultats des tests d'inhibition de la corrosion de l'acier A37 par l'extrait des feuilles et des écorces de citrus sinensis dans le milieu agressif HCL à 1M. L'efficacité inhibitrice a été testée en fonction de différents paramètres (la concentration en inhibiteur, le temps d'immersion).

En fin une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives à entreprendre pour approfondir cette étude.

Les références bibliographiques sont présentées à la fin de chaque chapitre.

Références bibliographiques :

[1] T. H. Rogers « Marine Corrosion », London : Newnes (1968) 307.

[2] M. Faustin Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées). Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane (2013).

Chapitre I

**Notions théoriques
Sur la corrosion des aciers doux.**

Introduction

Comme tous les matériaux de construction, l'acier tend à se dégrader superficiellement.

La corrosion est la détérioration des matériaux par interaction physicochimique avec leur environnement, entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération des propriétés mécaniques, électriques, etc...).

Les mécanismes mis en jeu sont divers et conduisent à des formes différentes de corrosion [1,2].

1 Les aciers :

1.1. Définition

L'acier est un alliage métallique composé principalement de fer, et en faible proportion de carbone principalement issu du charbon, résultant d'une transformation de matières premières naturelles, extraites du sol ou recyclées. Les conditions matérielles de cette transformation entraînent la présence, dans sa composition, d'une faible proportion d'autres éléments (phosphore, soufre) considérés comme des impuretés. [3].

1.2. Les différentes classes d'aciers

1.2.1. Aciers non alliés (aciers au carbone)

a) Aciers non alliés d'usage générale

Un acier non allié est un acier exclusivement constitué de fer et de carbone (les aciers non alliés peuvent contenir du manganèse la teneur étant inférieure à 1%). Désignés par une lettre (**S**, **E**) représentant la classe (**S** : acier d'usage général de base (construction de bâtiment) ; **E** : utilisé dans la construction mécanique.), suivie de la limite élastique à la traction en **MPa** ou **N/mm²** et d'indications complémentaires (**S** : soudable ; **M** : modulable, s'il s'agit d'un acier moulé la désignation est précédée de la lettre **G**). [4] Exemple : **G E 295** ; **S335F** ; **E 360**

b) Aciers spéciaux non alliés de type C

Destinés aux traitements thermiques ((trempe et revenu, trempe superficielle, cémentation...)). Le traitement thermique donne à ces aciers des propriétés d'emploi très

performantes. Ces aciers non alliés sont désignés par la lettre **C** suivi d'un chiffre représentant le centuple de la teneur en carbone. Exemple : C45 cet acier non allié (**C**) possède une teneur en carbone de 0,45%.

1.2.2. Aciers alliés

a) Aciers faiblement alliés

Ce sont des aciers dont la teneur de chaque élément d'addition est inférieure à 5% et dont la teneur en manganèse est inférieure à 1%. Ces aciers sont désignés par :

- ✓ Un chiffre représentant le centuple de la teneur en carbone.
- ✓ Les symboles chimiques des éléments d'alliage dans l'ordre décroissant de leur teneur

Les teneurs des éléments d'alliage sont multipliés par un facteur dépendant du matériau. Exemple : **20MoCr5** (acier faiblement allié possède une teneur en carbone de 0.2% ; la teneur en molybdène est de 0.5% ; Il y a des traces de chrome).

b) Aciers fortement alliés

Ils sont destinés à des usages particuliers (inoxydable, réfractaire...). Pour ces aciers, au moins un élément d'addition dépasse la teneur de 5%.

Désignation : Lettre **X**, symbolisant la famille, suivie des mêmes indications que pour les aciers faiblement alliés.

La seule différence avec les aciers fortement alliés n'est pas de coefficient multiplicateur pour le pourcentage des éléments d'addition. Ces aciers sont réservés à des usages particuliers, par exemple, dans un milieu humide, on utilisera un acier inoxydable qui est un acier fortement allié avec du chrome (% chrome > 11%).

Exemple de désignation : **X6 Ni 17-12**

- ✓ Cet acier fortement (**X**) allié possède une teneur en carbone de 0,06% ;
- ✓ Il est allié à du nickel (**Ni**) du chrome(**Cr**) et du titane (**Ti**);
- ✓ La teneur en nickel est de 17%;
- ✓ La teneur en chrome est de 12%;

- ✓ Il y a des traces de titane.

1.3. L'acier doux

On distingue trois types d'acier doux :

✓ Aciers extra-doux :

Sont des aciers dont la teneur en carbone est comprise entre 0,05 et 0,1%. Ils contiennent uniquement de la ferrite et une faible quantité de perlite et de cémentite tertiaire.

- ✓ **Aciers doux** : La teneur en carbone de ces aciers est comprise entre 0,1 et 0,25%.

- ✓ **Aciers mi- doux** : Leurs teneurs en carbone sont comprises entre 0,25 et 0,4%.

2. La corrosion des aciers au carbone

2.1 Définition de la corrosion

D'après la norme internationale **ISO 8044:1999**, la corrosion est définie comme l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant 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 [5]. Ou encore comme une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement (voir figure I.1) [6, 7].



Figure I.1 : photos de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.

2.2. Les types de corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interaction chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. La corrosion jusqu'à ce jour n'est pas complètement éclairée et cela est expliqué par les essais de laboratoire qui ne permettent pas de prévoir avec certitude le comportement d'un métal ou d'un alliage donné lorsqu'il est exposé à la corrosion et de même il n'y a pas de métal résistant, d'une manière générale un métal résiste à la corrosion dans des conditions bien déterminées.

En général on peut résumer les différents types de corrosion comme ci-dessous :

- ✓ Corrosion chimiques (sèche);
- ✓ Corrosion biochimique (bactérienne);
- ✓ Corrosion électrochimique (humide).

2.2.1. Corrosion chimique(sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur l'action de gaz (O_2 , H_2S , et CO_2) [8,9]. Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle se alors appelée : corrosion sèche ou corrosion à haute température. Elle se rencontre surtout dans les fours, chaudières et turbines à gaz.

2.2.2. Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobies qui se développent dans les eaux contenant des sulfates.

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs [10].

2.2.3. Corrosion électrochimique (humide)

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosif existant dans la solution électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [5,11].

Chapitre I : Notions théoriques sur la corrosion des aciers doux

La corrosion électrochimique doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher [12] :

- ✓ **Une anode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction d'oxydation entraînant une dissolution de cette partie sous forme de cations positifs dans le milieu aqueux ;
- ✓ **Une cathode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction de réduction d'une espèce contenue dans l'électrolyte (dégagement d'hydrogène par réduction d'ions H^+ , formation d'eau par réduction de l'oxygène en milieu acide, formation d'ions OH^- par réduction de l'oxygène en milieu basique, dépôt d'un métal par réduction d'un de ses cations, etc.) ;
- ✓ **Un conducteur électrique** : qui puisse véhiculer les électrons libérés de l'anode vers la cathode. Ce rôle est assuré par le métal lui-même ;
- ✓ **Un conducteur ionique** : qui puisse permettre la migration des cations libérés de l'anode vers les anions libérés à la cathode pour assurer la neutralité électrique et fermer le circuit électrique. Ce rôle est joué par le milieu électrolytique lui-même.

2.3. Les modes de la corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend de nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée (voir figure I.2)[13, 14] :

- ✓ Corrosion uniforme;
- ✓ Corrosion localisée.

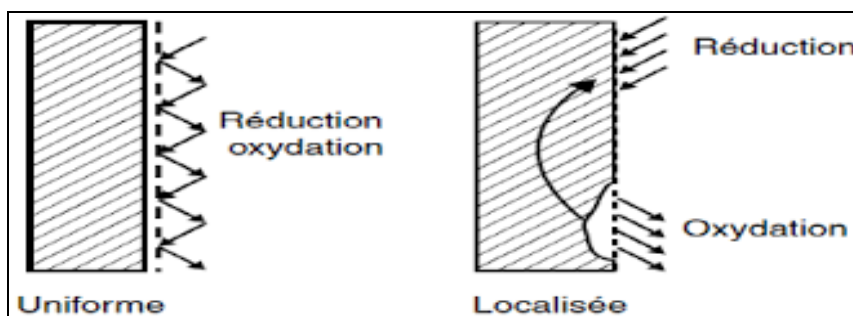


Figure I.2 : corrosion uniforme et localisée d'un métal.

2.3.1. Corrosion uniforme ou généralisée

La réaction de corrosion sur toute la surface du matériau qui joue le rôle à la fois d'anode et de cathode et en l'appelle corrosion uniforme. Cette forme de corrosion de matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins (voir figure I.3).



Figure I.3 : corrosion uniforme.

La corrosion uniforme est relativement facile à quantifier par des mesures de perte de masse ou d'épaisseur et sa progression sur une structure en service peut être suivie par des contrôles périodiques. Les concepteurs d'appareillages peuvent en tenir compte en prévoyant des surépaisseurs consommables par la corrosion. Ce type de corrosion est donc souvent peu dangereux même s'il peut être très coûteux [15].

2.3.2. Corrosion localisée

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme par la distinction claire des endroits anodiques et cathodiques (voir figure I.4).

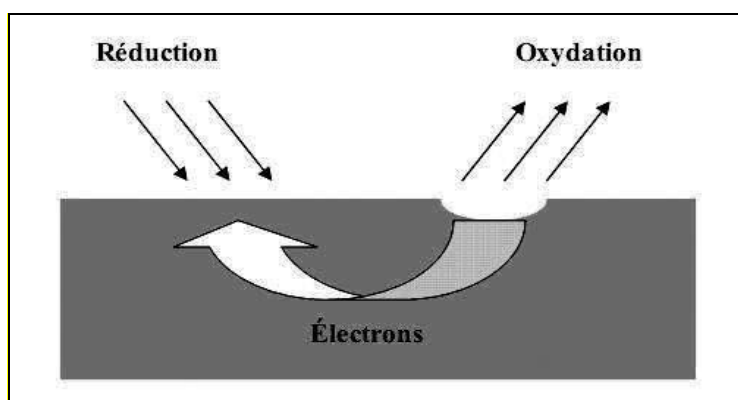


Figure I.4 : Localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée.

Cette corrosion est le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal. La perte de masse est relativement faible, mais ce type de corrosion est dangereux dans le cas par exemple de perforation de conduite ou de récipient.

Les principales causes de cet aspect de corrosion sont :

- ✓ Surface de métal chimiquement hétérogène ;
- ✓ Différence de potentiel dans les différentes zones du métal créées par la déformation;
- ✓ Endommagement local de la couche passive.

Les différentes formes de la corrosion localisée sont :

a) Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. Elle est spécifique aux métaux et alliages passivables tels que les aciers inoxydables. Elle correspond à des attaques très locales, liées à l'existence d'hétérogénéités qui aboutissent à la détérioration de la couche passive et à la création de zones anodiques en certains points (voir figure I.5).



Figure I. 5 : Corrosion par piqûre d'un acier.

Une piqûre peut avoir des formes différentes selon les conditions expérimentales. Ces formes sont représentées de façon schématique sur la **figure I.6**. Il existe des formes étroites et profondes, des piqûres cavernueuses ou des formes hémisphériques, souvent décrites dans la littérature.

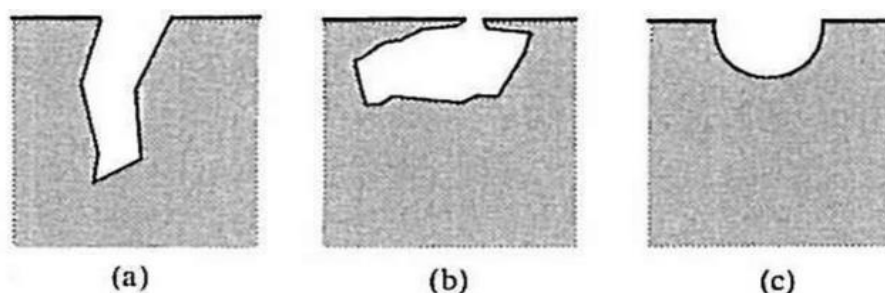


Figure I.6 : Formes de piqûres(a)cavité profonde(b)cavité cavernueuse (c)hémisphérique.

b) Corrosion érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier, etc.) et est particulièrement connue pour le cuivre en milieu marin [16].

Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une

pique allongée. La turbulence ainsi créée contribue à éroder le film protecteur jusqu'à le faire disparaître (voir figure I.7).

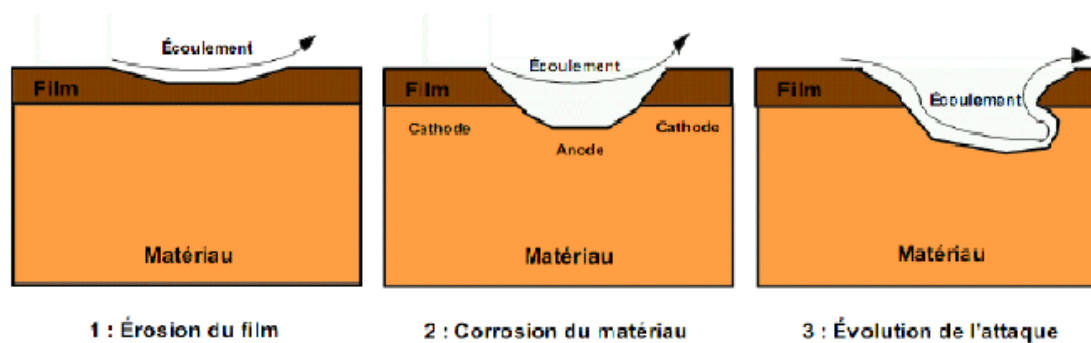


Figure I.7 : Représentation schématique du phénomène de corrosion érosion

c) Corrosion sous contrainte

La Corrosion Sous Contrainte (CSC) résulte d'un processus synergique entre une dégradation chimique d'un matériau par corrosion localisée et l'effet d'une contrainte mécanique [16], résiduelle ou appliquée, conduisant à l'amorçage d'une ou plusieurs fissures fragiles, à leur propagation au sein du matériau ductile et à la ruine finale possible de la pièce (voir figure I.8). Ce phénomène, particulièrement dangereux, se produit par effets combinés de trois paramètres :

- ✓ La température : la corrosion sous contrainte se développant rarement en dessous de 50 °C ;
- ✓ Les contraintes appliquées ou résiduelles subies localement par la pièce ;
- ✓ La corrosivité du milieu : présence de Cl^- , H_2S ou milieux caustiques NaOH , les milieux chlorurés et même dans les milieux H_2S [17].

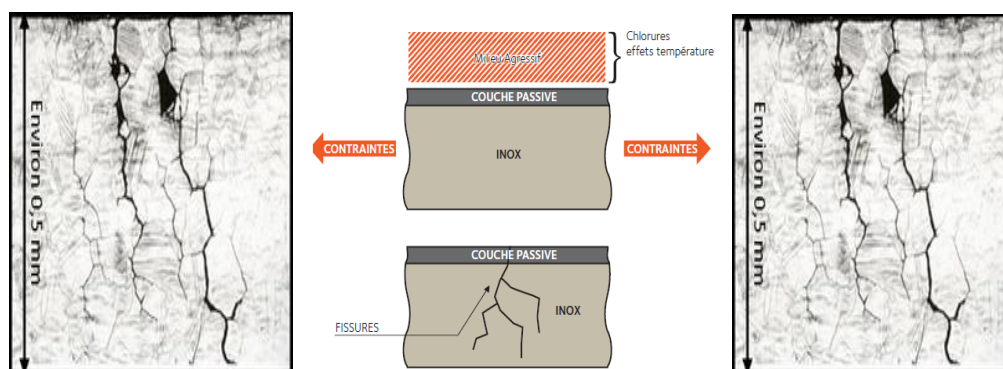


Figure I.8 : Corrosion sous contrainte.

d) Corrosion caverneuse

Le processus de la corrosion caverneuse (ou la corrosion par effet de crevasse) est proche de celui par piqûre. Ces processus interviennent principalement à la surface de métaux passivables, tels que les aciers inoxydables ; leur amorçage est ainsi directement lié au film passif et à sa détérioration locale. Une fois celle-ci établie, la dissolution anodique du métal se produit au niveau des points faibles de la surface, ce qui provoque localement des conditions plus agressives et accélère la corrosion localisée. La première recommandation pour éviter la corrosion caverneuse est d'optimiser la conception de la pièce de façon à éviter toute caverne artificielle. Une caverne artificielle peut être créée par un joint mal fixé, une soudure non abrasée ou mauvaise, des dépôts, des interstices entre deux tôles, etc. (voir figure I.9) [17].



Figure I.9 : la corrosion caverneuse des aciers inoxydables.

e) Corrosion galvanique

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte (Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface (voir figure I.10)

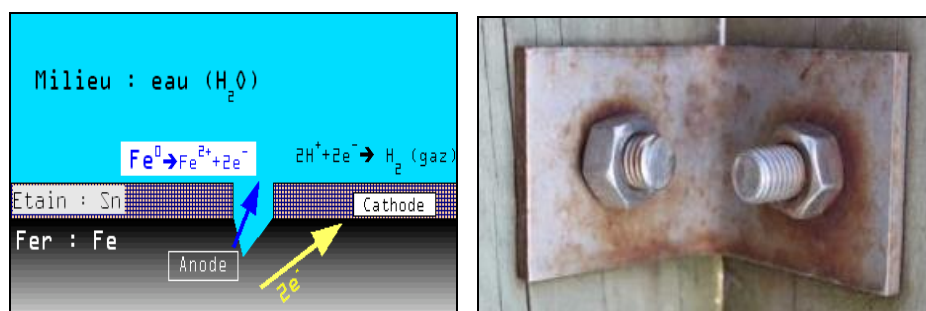


Figure I.10 : la corrosion galvanique.

f) Corrosion intergranulaire

C'est une forme de corrosion qui se propage dans le métal en consommant uniquement les zones associées aux joints de grains. Elle peut être liée à la structure atomique et à la composition des joints de grains en absence de précipitation (corrosion intergranulaire hors précipitation) ou à la décoration des joints de grains par une précipitation (corrosion intergranulaire liée à la précipitation d'une seconde phase) (voir figure I.11).

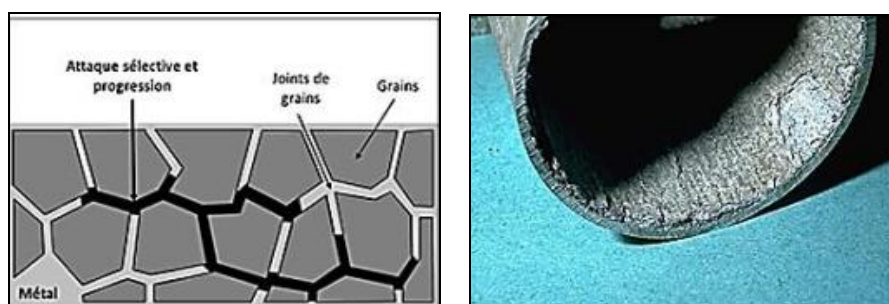


Figure I.11: Corrosion intergranulaire.

2.4. Les facteurs de la corrosion

Tableau I.1 : Résumé des différents facteurs de la corrosion.

Milieu d'attaque	Nature du métal	Conditions d'emploi	Indice du temps
<ul style="list-style-type: none">▪ Concentration du réactif;▪ Teneur en oxygène;▪ pH du milieu ;▪ Température ;▪ Impuretés ;▪ Particules solides.	<ul style="list-style-type: none">▪ Composition du métal ou de l'alliage;▪ Procédé d'élaboration;▪ Traitements thermiques;▪ Additions protectrices; Impuretés.	<ul style="list-style-type: none">▪ Etats de surface;▪ Moyens de protection;▪ Forme des pièces;▪ Emploi d'inhibiteur;▪ Sollicitations mécaniques;▪ Procédés d'assemblage (soudure, brasure, etc.)▪ Conditions d'entretien.	<ul style="list-style-type: none">▪ Métaux ne subissant pas le vieillissement;▪ Tensions mécaniques;▪ Températures;▪ Modification des enduits de protection;▪ Conditions d'entretien [18].

2.5. Aspect thermique de la corrosion

2.5.1 Diagramme E-pH de l'acier au carbone

Les diagrammes potentiel-pH sont connus sous le nom de diagrammes de pourbaix depuis leurs créations par pourbaix. Le principe de ce diagramme est d'exprimer le potentiel électrochimique d'une espèce en fonction du PH de l'électrolyte, par l'intermédiaire de la loi de Nernst à une température donnée. Dans les diagrammes de pourbaix sont convenables par les études de corrosion, electro-winnig, électrodéposition, Hydrométallurgie, électrolyse, cellules électriques set traitement d'eau puisqu'ils sont des cartes électrochimiques indiquant le domaine de stabilité d'ions, oxydes et Hydroxydes [19]. Et principalement pour aider à prévoir les états les plus stables d'un métal, de ses produits de corrosion et de ses ions Associés (forme complexe) dans une solution aqueuse sous différentes conditions de potentiel et de pH [20].

Le diagramme de Pourbaix définit également les limites des produits de corrosion insolubles du métal dissous avec les limites de la concentration des ions métalliques libres. Dans le diagramme schématique E-pH du système Fe – H₂O à 25 ° C (Figure I.12) [19].

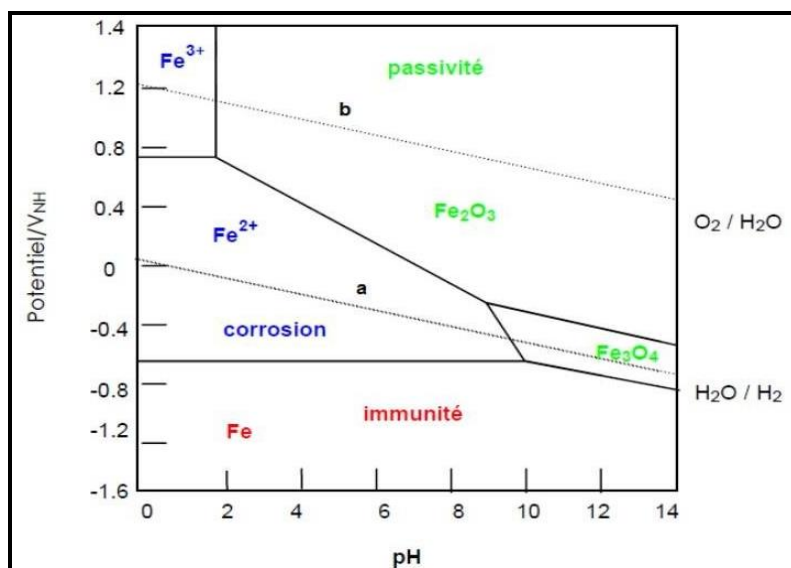
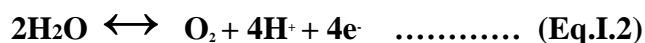


Figure I.12: Courbe d'équilibre E-pH du Fer-Eau à 25° C

La ligne (a) présente la ligne d'évolution d'hydrogène :



La ligne (b) présente la ligne d'évolution d'oxygène :



Pour le cas du fer, le diagramme potentiel-pH du système Fer-H₂O à 25°C fait apparaître trois phases distinguées , à savoir [19] :

Domaine d'immunité : À cet état thermodynamique, la corrosion du métal ne peut pas se produire dans son milieu environnant parce qu'il atteint un état stable assuré par l'effet d'équilibre thermodynamique provoqué par le niveau énergétique emmagasiné dans le Métal (polarisation).

Domaine de corrosion : dans cet état de système, le métal se transforme d'un niveau stable à un niveau actif (corrosion). Cette transformation se traduit par la dissolution de métal en ions solubles dans l'électrolyte. En solution neutre ou acide, le diagramme prévoit la dissolution du fer avec la formation d'ions ferreux Fe^{2+} et d'ions ferriques Fe^{3+} tandis qu'en solution alcaline, le fer est sous forme d'ions ferrate $HFeO_2$.

Domaine de passivité : C'est la plage où se trouvent les différentes phases condensées sous forme d'oxydes et d'hydroxydes qui recouvrent la surface du métal et le protègent contre les attaques de corrosion. Le métal a donc été oxydé en surface mais ce film le protège d'une agression en profondeur. La couche passive recouvrant la surface métallique est généralement très stable, compacte et fortement liée au métal.

2.6 Aspect cinétique de la corrosion

2.6.1 Notions sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres. La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production). Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO_2 [21,22]. existe trois façons d'exprimer la vitesse de corrosion : en perte de masse ($mg.dm^{-2}.j^{-1}$), en Perte d'épaisseur ($mm.an^{-1}$) et en densité de courant ($\mu A.cm^{-2}$). Les mesures des pertes en masse et en épaisseur sont les méthodes les plus fiables pour mesurer la corrosivité d'un environnement, mais ils prennent trop de temps. [23] En générale, le mécanisme de corrosion se compose de deux étapes :

- ✓ **Transport :** Apport à l'électrode des espèces électro-actives;
- ✓ **Activation :** échange électrique a la surface de l'électrode.

La vitesse de l'étape la plus lente impose la cinétique du processus de corrosion, et on l'appelle donc l'étape cinétiquement limitant. Le potentiel pris par une électrode métallique immergée dans un électrolyte, mesurée par rapport à une électrode de référence, est un potentiel d'équilibre, également appelé potentiel de dissolution, potentiel libre, potentiel à l'abandon ou tension mixte métal/électrolyte. D'un point de vue cinétique, cet équilibre correspond à l'égalité des vitesses des réactions d'oxydation et de réduction qui

ont lieu simultanément à la surface du métal, respectivement sur les sites anodiques et cathodiques [23].

3 Méthode de lutte contre la corrosion

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs [24]. Et dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation. Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme suite [25].

- ✓ Prévention par une forme adaptée des pièces;
- ✓ Prévention par un choix judicieux des matériaux;
- ✓ Protection par revêtements;
- ✓ Protection par inhibiteurs;
- ✓ Protection électrochimique.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressées à la protection de la corrosion des aciers doux par l'utilisation d'inhibiteurs verts.

Conclusion

D'une manière générale la composition chimique des aciers doux joue un rôle primordiale d'un point de vue mécanique à savoir la dureté, la limite élastique, la rupture...etc. que sa résistance à la corrosion et l'usure d'un point de vue physico-chimique. On s'est intéressées à l'acier doux de type A37 sujet de notre étude, dans un milieu agressif (HCl), et sa protection contre la corrosion. Dans ce chapitre on a pu identifier les différents modes de dégradation du métal (substrat) avec son environnement ainsi les différents types de corrosion et les méthodes de protection de ce dernier lors de sa mise dans un milieu agressif tel qu'un acide fort.

Références bibliographiques :

- [1]. H. Van Droffelaar, J. T. N. Atkin, A Short introduction to corrosion and its control, corrosion in the metals and its prevention, National Corrosion Service, NPL, 2003,1-9.
- [2]. H. El Bakouri, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique, mémoire DESA, université Mohammed 1 – Oujda.
- [3] A. Srhiri, M. Etman, and F. Dabosi, "Electro and physicochemical study of corrosion inhibition of carbon steel in 3% nacl by alkylimidazoles," Electrochim. Acta, vol. 41, no. 3, pp. 429–437, Feb. 1996.
- [4] « MATÉRIAUX MÉTALLIQUES » Michel Colombie.
- [5] A. Maillet, « Interactions argilite de Tournemire / fer métal en contexte in situ : résultats à 10 ans de contact », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2012.
- [6] D. Landolt, « Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Traité des Matériaux 12 », Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [7] K. E. Heusler, D. Landolt, S. Trasatti, « Electrochemical corrosion nomenclature », Pure and Applied Chemistry 61 (1989) 19-22.
- [8] R. Anton, E. Teuscher Lobstein-guth, Bauermann, Werner, M, Rohrner, C, et Al
Plantes aromatiques, épices, aromates, condiments et huiles essentielles, Médicales Internationales, Paris, (2005).
- [9] S.M. L. Jassir, Food chemistry, 45(1992), 239-242.
- [10] H. R. H. Takruri, M. A. F. Dameh, J. Sci.Food Agric., 76, 1998, p.404-410.
- [11] M. Abdallah, S.O. Karanee A.A. Abdel Fatah, Chem. Enginer. Communications, 197:12(2010), 1446-1454.
- [12] L. Jacques, « Protection contre la corrosion », Techniques de l'ingénieur, France, 1990.
- [13] Y. M. D. Abreu De Gonzales « Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par l'association d'un sel de zinc et d'un acide phosphonique ; exploitation couplée

Chapitre I : Notions théoriques sur la corrosion des aciers doux

des données électrochimiques et des analyses de surface » Thèse de Doctorat, I.N.P. de Toulouse, France (1995).

[14] N. Akilal, « Étude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale », Mémoire de Magister, Université de Bejaia, 2004.

[15] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade, « Métallurgie. Du minerai au matériau », Edition Dunod, Paris, 2002, p. 959.

[16] M. Serghini Idrissi, « Étude du comportement électrochimique de l'acier C38 et l'acier inoxydable UR45N dans différents milieux », Thèse de Doctorat, Université de Mohammed VRabat, Maroc, 2016.

[17] F. Bentiss, « Hétérocycles Pentaatomiques : Synthèses Organiques, Etudes des Propriétés Inhibitrices de la corrosion et des propriétés Complexantes », Habilitation A Diriger Des Recherches, Université des Science et Technologies de Lille, 2006.

[18]. K. Chaouche, étude de pouvoir inhibiteur de quelques amines ferrocénique vis-à-vis la corrosion aqueuses, mémoire de magister, université d'Ouargla, 2010.

[19]. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston, Texas, 1974.

[20]. DJ. Bouzid, Corrosion et protection cathodique des conduites souterraines, mémoire présenté à l'école de technologie supérieure université du Québec, 2011, 18.

[21]. H. UHLIG, corrosion et protection, Edition, DUNOD, Paris, ISBN2-100-04191-6,1970,p87-102,p231-240.

[22]. P. Olavgartland, Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines, Corr.Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, 1998, 83.

[23]. C. Chinogurei, R.Kherrat, Propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'aluminium, mémoire de Master, université Badji Mokhtar, Annaba, juin2018.

[24]. S. Audisio, H. Mazille, C. Sinicki, Corrosion des métaux et alliages : Corrosion et génie industriel, Centre d'actualisation scientifique et technique INSA, Lyon, 1984.

[25]. D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993, 165-205.

Chapitre II

**La protection contre la corrosion par
l'emploi des inhibiteurs verts
(des feuilles et des écorces de *Citrus sinensis*)**

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

Introduction

L'acier doux est l'un des alliages les plus importants qui existent et possède une grande variété de matériaux industriels. Cependant, il se corrode en raison de facteurs tels que l'humidité acidifiée dans l'environnement.

Des études sur les réactions de surface de l'acier doux dans l'humidité acidifiée ont fait l'objet d'investigations en raison des domaines d'application de l'acier doux pour la durabilité en performance et en service. Situations typiques où des inhibiteurs ont été appliqués dans d'autres pour atténuer la corrosion se trouvent dans les industries de procédés chimiques, les usines de traitement par voie humide du textile, les industries marines, pétrolières et gazières.

De nombreux composés organiques synthétisés, tels que les amines, les triazoles, les acides gras, ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier dans l'acide.

Cependant, les extraits de plantes ont continué d'attirer l'attention dans la recherche où, ces derniers temps, l'effet d'inhibition de la corrosion sur les métaux par des extraits de composés organiques provenant de sources naturelles, car les plantes autrement appelées « inhibiteurs verts » ont été au centre des préoccupations des chercheurs. Les extraits de plantes sont principalement des composés organiques composés d'atomes de carbone, d'azote, d'oxygène et de soufre avec divers degrés d'insaturation. Les inhibiteurs contenant de multiples liaisons jouent un rôle important en facilitant l'adsorption de ces composés sur les surfaces métalliques [1].

L'utilisation des extraits de feuilles et d'écorces de plante comme inhibiteurs de corrosion comprennent le rapport sur l'effet inhibiteur des extraits de zeste acuminé de Musa, des extraits de feuilles d'Eucalyptus et de l'extrait de marc de café qui ont rapporté l'efficacité des extraits de plantes comme inhibiteurs de la corrosion verte.

Les inhibiteurs verts ralentissaient la vitesse de corrosion de l'acier doux ou empêchaient totalement l'acier doux de se corroder dans un environnement d'humidité acidifiée. Divers inhibiteurs en solution d'acide chlorhydrique (HCl) ont été étudiés dans le passé. L'objectif de cette étude est le comportement inhibiteur de l'extrait de feuilles et les écorces de citrus sinensis dans 1M HCl.

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

1. Protection contre la corrosion

En générale, un inhibiteur de corrosion est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger par formation couche superficielle sur le métal soit direct ou bien indirect [2,3]. Il ne modifie donc pratiquement pas la nature, ni la concentration du milieu. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif [4]. Ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature.

Selon la norme ISO 8044 (Organisation internationale de normalisation), Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif.

Salon NACE (National Association of Corrosion Engineers):

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [5].

1.2. Utilisation des inhibiteurs

Les inhibiteurs sont utilisés dans plusieurs domaines:

- ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de Chaudières, etc.);
- ✓ L'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations;
- ✓ Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection; Anticorrosion des métaux [6];
- ✓ La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe [7].

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

1.3. Les classes des inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons:

- ✓ Par domaine d'application;
- ✓ Par réaction partielle;
- ✓ Par mécanisme réactionnel.

1.3.1. Classement selon leur domaine d'utilisation

Il existe des inhibiteurs pour milieu aqueux, pour milieu acides, employés pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage ou au fluide de forage, pour milieu neutre. Ils servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement.

En milieu organiques, ils sont utilisés surtout dans les lubrifiants pour moteur et dans l'essence car ces liquides contiennent souvent des traces d'eau. Les inhibiteurs pour peinture et les inhibiteurs pour phase gazeuse sont employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage (instruments de précision, Composants électronique, machines, etc.).

1.3.2. Classement selon la réaction électrochimique partielle

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteur :

- ✓ **Les inhibiteurs anodiques:** l'anion de l'inhibiteur forme sur les anodes locales avec les cations provenant de l'oxydation du métal, un composé insoluble. Ainsi le phosphate de sodium est un inhibiteur de la corrosion de fer par une solution aqueuse de chlorure de sodium grâce à la formation de phosphate de fer sur les anodes;
- ✓ **Les inhibiteurs cathodiques:** le cation de l'inhibiteur forme sur les cathodes locales un hydroxyde insoluble. Ainsi le chlorure de magnésium est un inhibiteur de la corrosion du fer dans l'eau de mer en formant l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ sur les cathodes;
- ✓ **Les inhibiteurs mixtes:** En générale, les inhibiteurs organiques (y compris les extraits des plantes) sont des inhibiteurs mixtes. Les inhibiteurs mixtes agissent en

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

même temps sur les surfaces anodiques et cathodiques, ils diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion. Pour les inhibiteurs mixtes, le potentiel de corrosion pour un essai avec l'inhibiteur n'est pas fortement différent du potentiel sans l'inhibiteur, et théoriquement ils doivent être le même [8].

1.3.3. Classement selon le mécanisme réactionnel

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition (voir figure II.1):

- ✓ Par adsorption, par passivation;
- ✓ Par précipitation d'un film;
- ✓ Par élimination de l'agent corrosif.

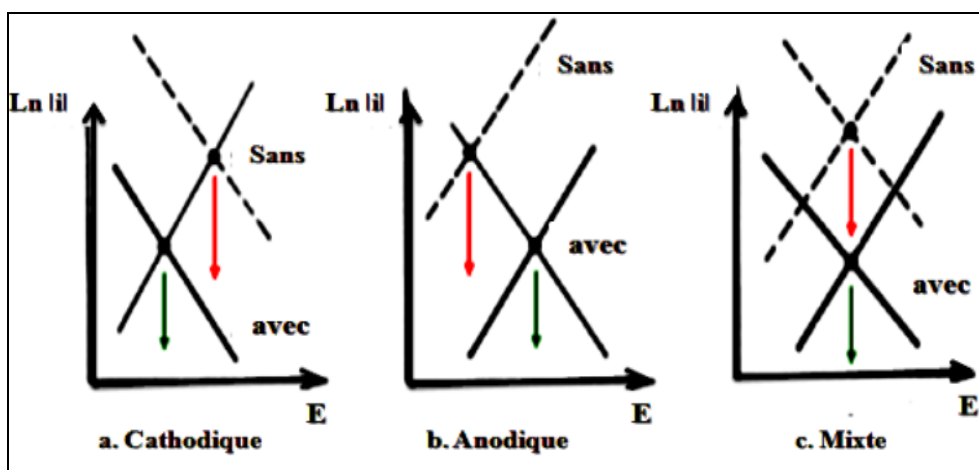


Figure II.1 : mode d'action électrochimique des inhibiteurs (a) contrôle cathodique (b). Contrôle anodique. (c). Contrôle mixte

a) Inhibition de corrosion par adsorption:

Ce sont les inhibiteurs organiques qui agissent par adsorption. Cela empêche l'action du milieu agressif par la fixation de ces espèces sur la surface métallique. Cette fixation s'effectue principalement par la fonction active de l'inhibiteur; mais d'autres parties polaires peuvent aussi être adsorbées. Les inhibiteurs agissant par la chimisorption s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par la physisorption, car le partage des électrons renforce la liaison entre le substrat métallique et l'espèce inhibitrice. Pour la chimisorption de la molécule

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

inhibitrice se comporte comme donneur d'électrons et le métal se comporte comme un récepteur de ces mêmes [9].

b) Inhibition de corrosion par passivation:

La passivation est le fait de rendre un métal non-réactif suite à l'application d'un revêtement ou au moyen d'une modification plus spécialisée de sa surface. Certains inhibiteurs oxydants agissent en provoquant une passivation spontanée du métal, ce qui diminue la vitesse de corrosion. La passivation peut être favorisée également par des agents tampons qui augmentent le pH près de la surface métallique [10]. Ce sont les inhibiteurs minéraux en générale qui agissent par passivation. Ils provoquent la passivation spontanée du substrat métallique en renforçant la couche protectrice d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est l'un des inhibiteurs passivant par excellence mais son usage est limité à cause de son caractère cancérigène et sa forte toxicité. [9]

c) Inhibition de corrosion par précipitation :

Certains inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de l'oxygène à la surface et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique [11]. Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les poly-phosphates et les sels de zinc [12].

d) Inhibition de corrosion par élimination de l'agent corrosif :

Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou d'hydrazine (N_2H_4) ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et dé-ionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [12].

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

1.4. La nature des inhibiteurs

a) Inhibiteurs organiques:

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celles d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [13]. Les inhibiteurs organiques possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore. L'augmentation de la température peut limiter énormément l'utilisation des molécules organiques comme inhibiteurs à cause de leur instabilité à haute température.

b) Inhibiteurs minéraux :

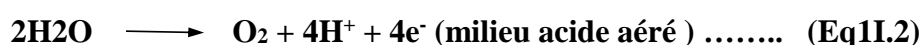
D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques ou minéraux sont utilisés dans les milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans les milieux corrosifs pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs passivant (composés du type MeO_x -4 ($x=1, 2$ ou 3), nitrites, les molybdates, les chromates...etc.) et non passivant (phosphates et poly phosphates, phosphates, sels de zinc...etc.). Les inhibiteurs minéraux peuvent agir : en passivant le métal, c'est-à-dire en formant ou stabilisant la couche d'oxyde à la surface du métal, en formant des films protecteurs insolubles ou en alcalinisant le milieu [14].

1.4.1. Les mécanismes d'action électrochimique.

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide).



Où



Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

Voire les deux à la fois (Figure II.2).

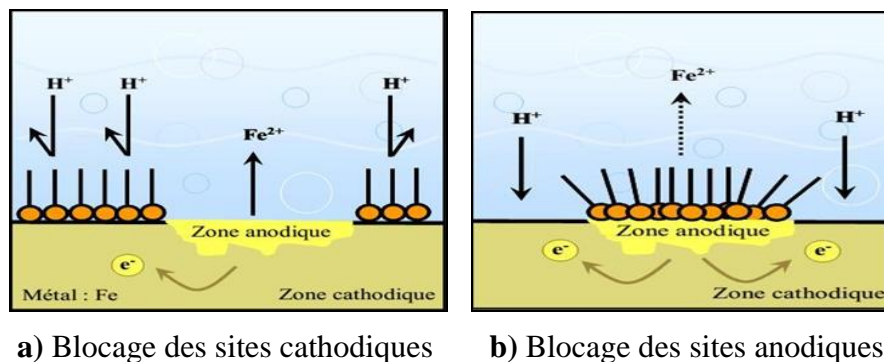


Figure II.2: Formation des couches barrières (a) cathodiques, (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

Dans le cas d'une étude en milieu acide, les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrompt en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne [15].

2. Pouvoir protecteur

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation:

$$P.P \% = (I_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}^{\text{inh}} / I_{\text{corr}}) * 100 \dots\dots\dots (\text{Eq II.3})$$

ou I_{corr} et $I_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ représentent respectivement les courants de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques[16].

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

2.1. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur (isothermes d'adsorption)

Il existe plusieurs types d'isothermes d'adsorption[17], mais les deux plus importants qui sont rattachés à l'inhibition de la corrosion sont l'isotherme de Langmuir et l'isotherme de Temkin.

2.2. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. L'isotherme de Langmuir est appliquée pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes [18]. Elle repose sur les hypothèses suivantes [19].

- ✓ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
 - ✓ Il existe plusieurs sites l'adsorption à la surface du support;
 - ✓ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène);
 - ✓ Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée (l'adsorption est monocouche);
 - ✓ Chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution;
 - ✓ Il n'ya pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- L'isotherme de Langmuir.

L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation:

$$C/\theta = 1/K + C \dots\dots\dots \text{(EqII.4)}$$

Ou θ est le taux de recouvrement, C la concentration en inhibiteur et K le coefficient d'adsorption.

2.3. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités adsorbées sont très faibles. Ce modèle qui est un modèle empirique considère de possibles interactions entre

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

les molécules adsorbées tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface. Les paramètres caractéristiques d'adsorption **K** et **α** sont alors déterminés respectivement à partir de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich suivante :

$$\ln \theta = \ln K + \alpha \ln C \dots\dots\dots (EqII.5)$$

Où **θ** est le taux de recouvrement, **C** la concentration en inhibiteur et **K** le coefficient d'adsorption.

2.4. Comportement des inhibiteurs en milieu acide

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

2.4.1. Mécanismes de protection de la surface métallique

Différents mécanismes ont été mis en évidence pour expliquer la relation entre l'adsorption de l'inhibiteur sur le métal et le ralentissement du processus de corrosion. Deux contributions de l'inhibiteur peuvent ainsi être avancées :

- **Un effet de blocage non réactif de la surface**, c'est-à-dire sans modification des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non recouvertes :

Dans ce cas, l'inhibiteur n'intervient qu'en soustrayant une portion de la surface à l'une des réactions élémentaires, anodique ou cathodique, sans modifier l'énergie d'activation de ces réactions. Cela revient à diminuer la surface réactionnelle correspondante. L'effet déblocage peut être purement géométrique, sans préférence de l'adsorbat pour des sites particuliers de la surface (recouvrement neutre), ou être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques. Une des conséquences intéressantes de la non-modification est la conservation des pentes de Tafel correspondantes à ces réactions. L'identité des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour le même système en présence de l'inhibiteur est donc une indication du blocage non réactif de la surface.

- **Un effet énergétique** : l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagnant d'une modification des cinétiques réactionnelles (réduction cathodique ou dissolution anodique), l'adsorbat réactif

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

peut se comporter comme un catalyseur des réactions électrochimiques, sans subir de transformation, ou agir après décomposition par l'effet d'un processus redox pour former un produit qui peut être également prohibitif (inhibiteur secondaire).

2.4.2. Principaux inhibiteurs de la corrosion en milieux acide

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

Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P.

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

2.4.3.1 Les inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc. Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques.

- Parmi les travaux les plus répondus, gaz et al. [20] ont réalisé une étude sur l'effet d'inhibition de la Gomme de Fenugrec (GF) pour la protection contre la corrosion de l'acier doux en milieu 1M HCl. Ils ont utilisé une approche expérimentale et théorique combinée. Les résultats ont montré que le GF a présenté une bonne performance inhibitrice contre la corrosion de l'acier doux en milieu HCl. Les résultats électrochimiques ont montré que le GF se comporte comme un inhibiteur de type mixte. Les informations sur le mode d'adsorption ont conclu au modèle.

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

D'adsorption de Langmuir. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont révélé que l'inhibiteur testé agit comme un inhibiteur de type mixte.

2.5 Inhibiteurs de corrosion verts : huiles et extraits de plantes

La plupart des molécules inhibitrices permettent d'obtenir de bon rendements en terme d'inhibition de métaux ferreux, qu'elles soient utilisées indépendamment les unes des autres sous de manière synergique. L'inconvénient principal est que la plupart de ces inhibiteurs sont toxiques ou cancérigènes et nuisibles à l'environnement même si leur efficacité inhibitrice est bonne.

Il ya des recherches ont été récemment menées sur les propriétés inhibitrices de corrosion, de produits naturels de plantes qui se sont avérés généralement efficace concernant ces propriétés. L'intérêt de ce domaine de recherche est principalement au fait que les produits naturels n'agressent pas l'environnement et sont écologiquement satisfaisant. L'intérêt de ces produits naturels aussi bien que les capacités d'inhibition de la corrosion des extraits de plantes dépendent largement de la partie de la plante et de sa localisation. 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 [21-22]. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants [23]. 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 [24-25]. Aujourd'hui, environ 4468 articles traitent des extraits naturels de plantes comme inhibiteur de corrosion.

3.Description botanique de citrus sinensis (étude bibliographique)

3.1. Historique

L'oranger (*Citrus sinensis* L.) est un arbre fruitier de la famille végétale qui produit les agrumes c'est-à-dire la famille des Rutacées; cet hybride ancien est probablement un croisement entre le pamplemousse (*Citrus maxima*) et la mandarine (*Citrus reticulata*). C'est un arbre sempervirent, pouvant atteindre 10 mètre de haut, au port harmonieux et de

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

croissance rapide, moins vigoureuses que les autres agrumes; d'une durée de vie de 300 à 400 ans [26,27] (voir figure II.3).



Figure II.3 : schéma citrus sinensis

La première huile essentielle mondiale en tonnage provient du Citrus sinensis [28]; elle possède une odeur fruitée et sucrée très agréable qui en fait une incontournable dans la gamme des huiles essentielles en diffusion notamment pour les nourrissons [29]. L'huile essentielle d'orange douce appartient à la note de cœur, elle se marie avec presque toutes les herbes, les épices, les fleurs et les autres agrumes.[30] C'est une huile décontractante et réputée pour son action à la fois calmante, apaisante, antiinfectieuse, antiseptique, antibactérienne, antivirale elle désinfecte l'air ambiant, c'est aussi un stimulant gastrique qui facilite la digestion ; induit le sommeil, permet de stimuler et de renforcer le système immunitaire ; elle calme le cœur et les tensions nerveuses cardiaques qui agit contre les vertiges et le mal de cœur, lutte aussi contre la constipation nerveuse et aide à traiter les affections des voies respiratoires, comme les rhumes ou les bronchites [31,32].

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

2.2 Aspect morphologique des feuilles et du fruit d'oranger

La figure II.4 représente l'aspect morphologique des feuilles et du fruit d'oranger.

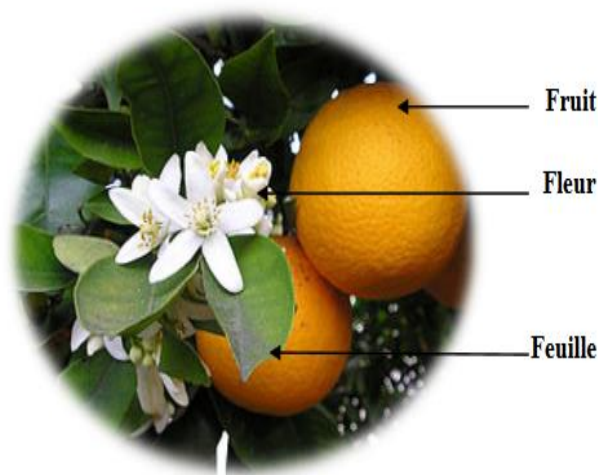


Figure II.4: Aspect morphologique des feuilles et du fruit d'oranger

L'oranger est un arbre, pouvant atteindre 10m de hauteur environ

- ✓ **Les feuilles :** sont persistantes, vert foncé et légèrement ailées;
- ✓ **Fleur :** la floraison blanche est printanière et agréables parfumée;
- ✓ **Fruit :** il est bien connu, largement répandu sur les étalés des marchés pratiquement pendant toute l'année ; le fruit est de forme et de couleur variable suivant les variétés;

Mais en général sphérique et de couleur orangée, c'est un fruit très prisé en frais et en jus.

3.3. Structure générale :

Tous les fruits des citrus cultivés présentent la même structure anatomique. D'un point de vue botanique les agrumes sont des fruits charnus de type baie avec un péricarpe structuré en trois parties bien différenciées : l'épicarpe (Flavédo), mésocarpe (Albédo) et l'endocarpe (pulpe). L'orange est une baie particulière partagée en une dizaine de « quartiers ». Dans chaque quartier, les pépins se trouvent insérés près de l'axe (placentation axile). L'épicarpe

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

(zeste) contient de nombreuses glandes à essences. Le mésocarpe blanc a une consistance spongieuse. L'endocarpe (épiderme interne d'un carpelle) est une fine peau qui entoure les quartiers et émet des poils succulents qui remplissent l'intérieur des loges carpellaires et constituent la partie charnue consommée (voir figure II.5).

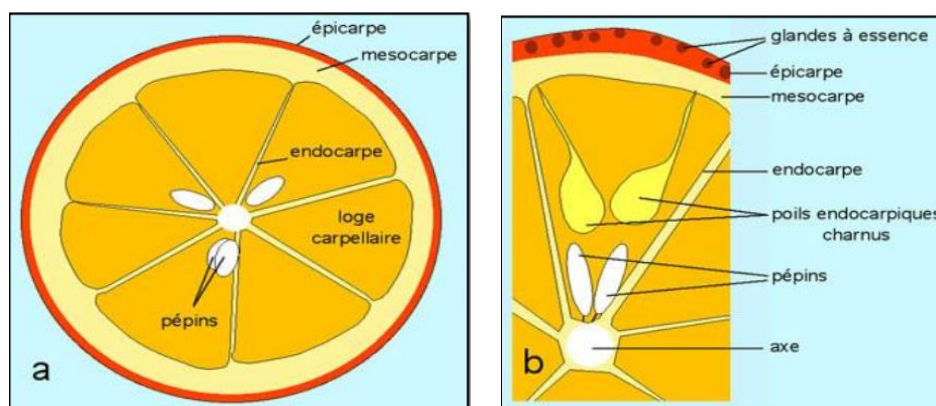


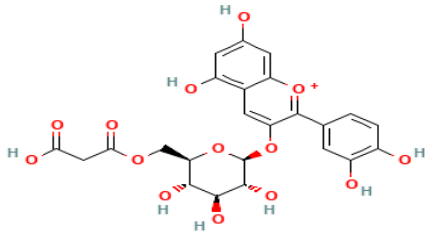
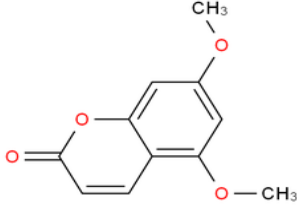
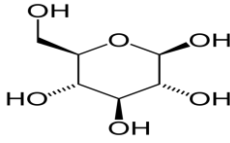
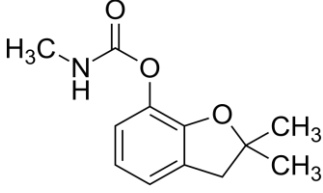
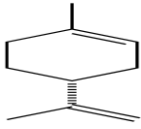
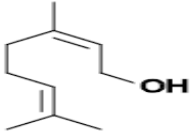
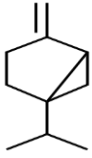
Figure II.5 : Coupe transversale schématique d'une orange (a) et détails (b).

3.3.1 Structure moléculaire de citrus sinensis

Le tableau ci-dessous donne une composition chimique de certains constituants phytochimiques isolés de l'extrait de citrus sinensis. [33]

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

Tableau II.1 : la composition chimique de citrus sinensis.

Nom	Structure moléculaire
Cyanidine 3-(6''-malonylglucoside)	
Limettin	
Glucose	
Carbofurane	
Limonène	
Nérol	
Sabinène	

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

3.4. Propriétés de citrus sinensis

On présente dans ce tableau ci –dessous les différentes propriétés physiques et organoleptiques Parmi les nombreux critères décrits focalisés sur les plus caractéristiques de ce fruit. [34].

Tableau II.2: propriétés et Caractéristique de Citrus sinensis

propriétés et Caractéristique .	Citrus sinensis
Propriété gustative	Doux
Taille de fruits	Moyenne
Teneur de sucre	(+) à (++)
Amertume	(-)
Epaisseur de l'épiderme	(-)
Adhérence de l'épiderme	(++)
Présence de pépins	(-) à (+)selon les variétés de fruits
Teneur en jus	(++)
Coloration de l'épiderme	Climat méditerranée :(orange) Climat tropical : (verte)
Coloration de la pulpe	Orange à rouge selon la variété

Légende : (-) nulle, (+) importante, (++) très importante.

3.5. Classification botanique de citrus sinensis

L'oranger est une espèce d'arbustes fruitiers de la famille des Rutacées qui produit les agrumes. Cultivé dans les régions chaudes, comme les pays méditerranéens, cet hybride ancien est probablement un croisement entre le pamplemousse et la mandarine. Ses fruits sucrés et comestibles sont les oranges (voir figure II.6).

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

Nom scientifique : Citrus x sinensis.

Classification supérieure : Citrus.

Ordre : Sapindales.

Rang : Espèce.

Famille : Rutaceae.

Sous-classe : Magnoliidae.

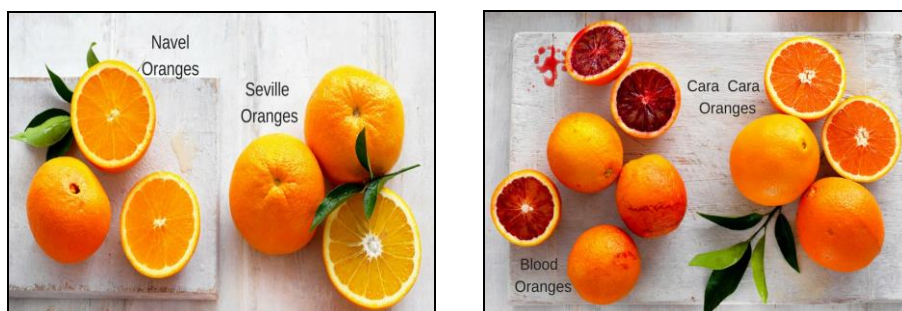


Figure II.6 : les différents types de citrus sinensis

Conclusion

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux métalliques, l'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui assure leur protection lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le milieu acide chlorhydrique. Les huiles et les extraits de plantes sont devenus une source d'inhibiteurs, écologiques qui garantissent une efficacité élevée à un prix moins cher. Ces types d'inhibiteurs ne contiennent ni des métaux lourds, ni des composés toxiques et ils sont biodégradables. Ce travail présente une synthèse d'extraits de plante (citrus sinensis) et l'utilisation comme inhibiteur de corrosion dans le milieu acide chlorhydrique.

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

Références bibliographiques

- [1] Article International Journal of Advanced Research in Chemical Science (IJARCS)
Author: Uchenna L. Ezeamaku, Department of Polymer & Textile Engineering, School of Engineering & Engineering Technology, Federal University of Technology, PMB 1526, Owerri, Imo, Nigeria juillet (2019).
- [2] Matériaux Métalliques - Phénomènes de Corrosion, 5ième partie " protection et lutte contre la corrosion.
- [3] J. C. Scully. Corrosion protection, Ed. Masson (1995).
- [4] Dr.S. BENZAADA.protection contre la Corrosion (cours de corrosion univ –Biskra)
28 octobre 2010.
- [5] NACE, Glossary of corrosion Terms, Materials Protection (1965).
- [6] C. FIAUD : Inhibiteur de corrosion (Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris.
Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillessement, Vol. Cor 1005, (2006)1.
- [7] B. Mezhoud : Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, Mémoire de Magister, Université de Constantine (2011).
- [8] O.L. Riggs, Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition, Corrosion inhibitors, C.c. Nathan (ed), NACE, Houston, pp. 7-27, (1973).
- [9] : O.K. Abiol, N.C. Ofork, E.E. Ebens , N.M.Nwinuka, (2007). Anti – Corrosion Methods Mater., 54, 219.
- [10] O.K.Abiol , N.C.Ofork , E.E.Ebens , N.M.Nwinuka, (2007). Anti – Corrosion Methods Mater., 54, 219.
- [11] Mendoza, A.R. (2000). Corrosion of Reinforcing Steel in Loaded Cracked Concrete exposed to de-icing Salts ; University of Waterloo,Ontario, Canada. pp 126.
- [12] Gentil, V. (2003). Corrosão, 4a ed., Rio de Janeiro: LTC.
- [13] Landolt, D. (1997). Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

polytechniques et Universitaires Romandes; Lausanne.

[14] H.El bakouri. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire pour d DESA. Université Mohammed 1 – oujde.

[15] Magaly HENRIQUEZGONZALEZ, Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂, memoire de docteur ,L'UNIVERSITÉ DETOULOUSE (2011).

[16] A. Zelinski, E. Renaud, Puiggali et Al, Effects of Tempers on Environmental-Assisted Failure on an Al-Zn-Mg-Cu Alloy, Journal of Materials Processing Technology, vol 53,pp.491-498, 1995.

[17]Hayet Brahim Ladouani mémoire de magistère « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène » L'université Mentouri de Constantine

[18].Yu B, Zhang Y, Alka Shukla, Shyam S, Kenneth L, Dorris M., The removal of heavy metalsfromaqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper, J. Hazardous Material, 2000, B80, p.33-42.

[19].Weber W. J, McGinley R.M, Katz L.E., Sorption phenomena in effects on contaminant

[20] H. Lgaz, I.-M. Chung, R. Salghi, I. H. Ali, A. Chaouiki, Y. El Aoufir, and M. I. Khan,

[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 (EUROCORR.'97). I (1997) 186.

[22] J.N.Y Philip, J Buchweishaija, L.L Mkayula , Tanz. J. Sci. 27 (2001) 9.

[23] M.H.H. Nkunya, Natural chemicals for disease and insect management, Professorial Inaugural Lecture, University of Dar es Salaam (2002).

[24] A.M Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M Sidahmed, A.M El-Zayady, M. Saadawy M, Corros. Sci. 48 (2006) 2765.

[25] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic, J. Appl. Electrochem. 30 (200) 823.

Chapitre II: protection contre la corrosion par l'emploi des inhibiteurs verts (des feuilles et des écorces de citrus sinensis).

[26] Bousbia, N., Extraction des huiles essentielles riches en antioxydants à partir de produits naturels et de coproduits agroalimentaires. Thèse co-tutelle présentée pour obtenir le grade de docteur en sciences. Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse & Ecole Nationale Supérieure Agronomique. 2011: p. 35.

[27] Guillaume, F., Fondation d'entreprise pour la protection et la valorisation du patrimoine végétal. 2011(« Découvre le chemin des plantes » Guide des agrumes): p. 11

[28] Yu B, Zhang Y, Alka Shukla, Shyam S, Kenneth L, Dorris M., The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper, J. Hazardous Material, 2000, B80, p.33-42.

[29] Weber W. J, McGinley R.M, Katz L.E., Sorption phenomena in effects on contaminant transport, Water. Research, 1991, 25, p.499-528.

[30] Calvet R, Terce M, Arvieu J.C., Adsorption des pesticides par les sols, Ann. Argon, 1980, 31, p.239-257.

[31] Guillaume, F., Fondation d'entreprise pour la protection et la valorisation du patrimoine végétal. 2011(« Découvre le chemin des plantes » Guide des agrumes): p. 11.

[32] Michel Krausz, "Huiles essentielles: un marché mondial en croissance." France. 2015.

[33] Orange Douce (citrus sinensis),. 2016(Lucbor huile essentielle): p. 1.

[34] Wilson, M., Huiles essentielles pour la cuisine et le bien-être. 2010: p. 173.

Chapitre III

Techniques de contions opératoires.

Introduction

Ce chapitre a pour but d'introduire les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Elles sont présentées de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude des inhibiteurs. Les méthodes d'analyse chimiques apportent des informations complémentaires aux résultats issus des techniques électrochimiques.

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion, et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la détérioration d'un métal.

1 Techniques électrochimique

L'avantage des méthodes électrochimiques est la réalisation rapide des essais dont les principes sont basés sur la mesure de la densité de courant(**I**) en fonction du potentiel appliqué(**E**) à l'électrode de travail.

1.1 Méthodes stationnaires ou quasi –stationnaires.

1.1.1 Courbe de potentiel d'abandon (E-t)

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte quelconque, des ions métalliques vont passer en solution, le métal a tendance à se dissoudre et par conséquent à se corroder. Donc, le métal se charge négativement quand les ions positifs passent en solution, il prend un potentiel qui évolue en fonction du temps pour se stabiliser à une certaine valeur appelée : potentiel de corrosion ou de dissolution.

Le potentiel de dissolution dépend de la nature du métal, du milieu agressif, de l'état de surface, de la concentration et de la température. Lorsque l'on mesure OCP d'un métal, on observe qu'il n'atteint pas en général immédiatement une valeur stationnaire. En effet, au moment où le métal est plongé dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions de métal, si bien qu'un potentiel stationnaire est long à atteindre, d'autre part l'interface métal-solution peut être modifiée par formation d'un produit de corrosion insoluble ou d'un gaz comme l'hydrogène [1] Les courbes potentiels-temps peuvent présenter différents aspects, (**la figure III.1**) montre les formes des courbes de potentiel de la dissolution ou potentiel d'abandons en fonction du temps d'immersion[2] Ou d'un autre termes la variation libre à circuit ouvert en fonction du temps, où chaque courbe caractérise un comportement cinétique propre.

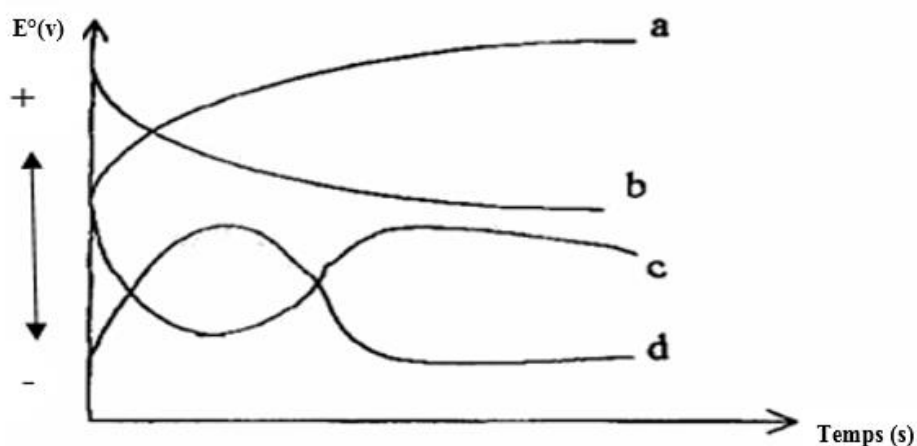


Figure III.1 : Evolution du potentiel d'abandon d'un électrode en fonction du temps.

La courbe (a) : la tension devient plus cathodique, il y a formation d'un film protecteur dit film de passivation

La courbe(b) : mise en solution continue du métal, le potentiel devient moins noble.

La courbe (c) : passivation apparaissant après un début d'attaque.

La courbe(d) : disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

1.1.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rendent compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode....) à l'interface électrochimique [3]. Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation est constitué d'un montage classique à trois électrodes reliés à un potentiostat, d'un ordinateur et d'un logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage (**FigureIII.2**). Ainsi, pour déterminer les courbes de polarisation, on applique, différents potentiels à l'électrode de travail grâce à la contre électrode, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Etant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Elle permet de déterminer d'une façon précise d'autres paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à

Chapitre III :Techniques et conditions opératoires.

savoir : le courant de corrosion (I_{corr}), les pentes de **Tafel**, la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction (**Figure III.2**).

- ✓ Cinétique d'activation pure ou de transfert de charge.
- ✓ Cinétique de diffusion pure ou transport de matière.
- ✓ Cinétique mixte (activation + diffusion).

La forme des courbes de polarisation est très sensible aux conditions opératoires des essais telle que : la préparation de l'électrode de travail (état de surface, la température, l'agitation, etc.) la figure III.3 représente une cellule électrochimique à trois électrodes.

La courbe de polarisation globale comprend deux domaines apparents :

- ✓ Le domaine cathodique;
- ✓ Le domaine anodique.

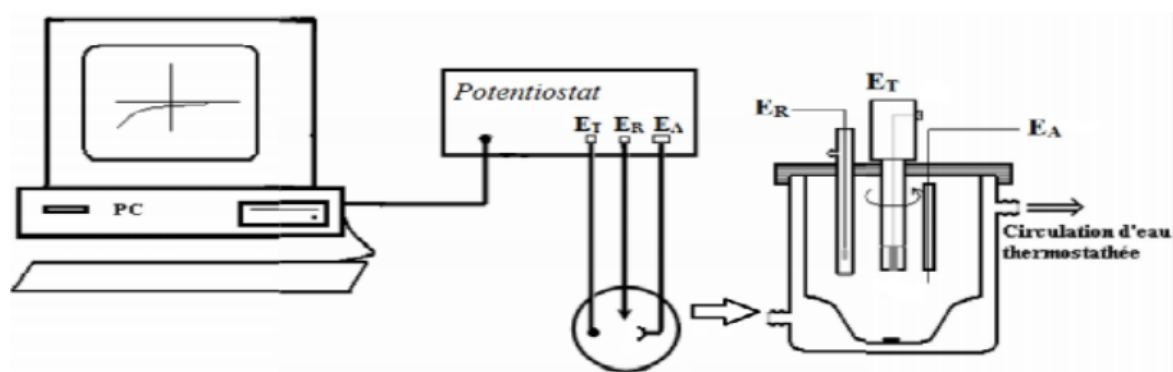


Figure III.2: Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode.

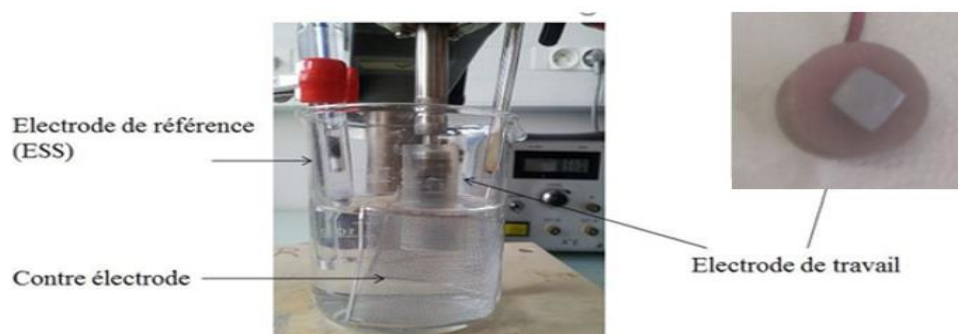


Figure III.3 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

1.1.3 Détermination de la vitesse de la corrosion

1.1.3.1 Droites de Tafel

Cette méthode consiste à utiliser les parties anodiques et cathodiques de la courbe de Tafel dans le but d'obtenir la valeur du potentiel de corrosion et la valeur correspondante de la densité de courant de corrosion [4].

Le tracé des droites de Tafel est effectué loin de l'équilibre

Dans ce cas on peut écrire : $\eta_a^A = b_a \log(I/I^\circ)$ (EqIII.1). et

$$\eta_c^A = -b_c \log(I/I^\circ)$$
(EqIII.2).

Si nous traçons $E = f(\log(i))$ (figure III.4), nous mettons en évidence des parties des parties linéaires correspondant à η_a^A et η_c^A dont les pentes sont b_a et b_c , en rabattant le demi plan (E, i_a) sur le demi plan (E, i_c) , nous obtenons l'intersection des droites de Tafel donnant I_{corr} et E_{corr} .

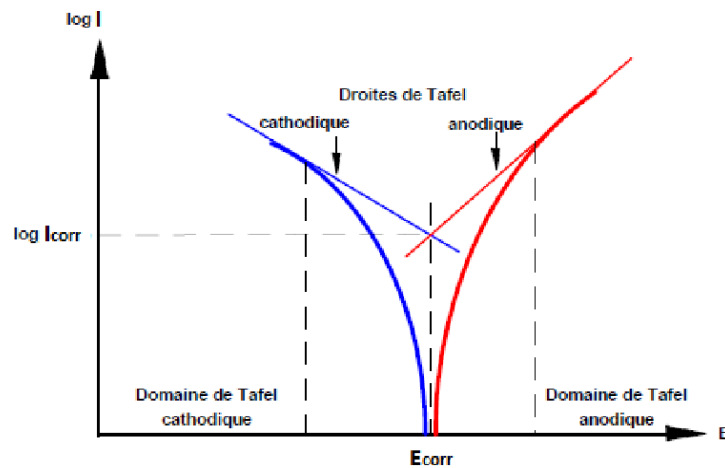


Figure III.4: courbe courant-tension donnent les droites de Tafel.

1.1.3.2 Résistance électrique de polarisation

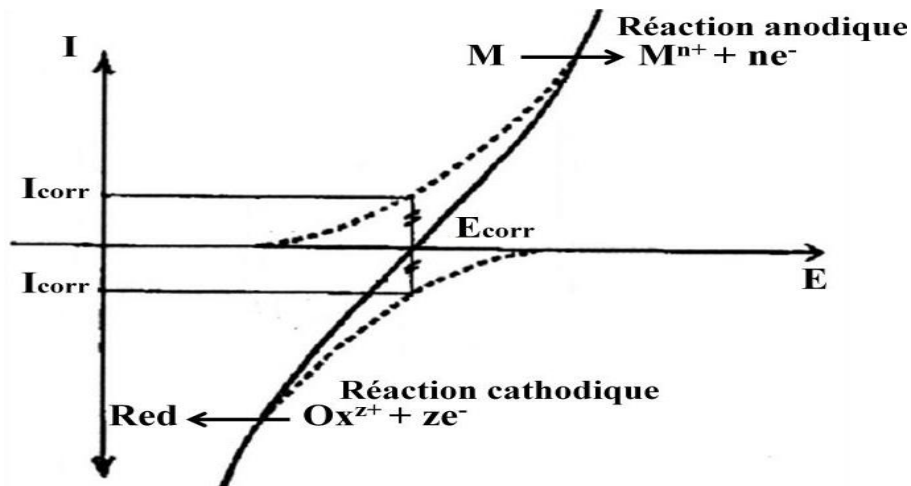
Le principe de cette mesure consiste à tracer les courbes (intensité-potentiel) au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon concerné (Figure III.5) la mesure de la pente au voisinage immédiat du potentiel de corrosion permet de déduire la résistance de polarisation :

$$R_p = \Delta E / \Delta I \text{ en } (\Omega \cdot \text{cm}^2)$$
(EqIII.3).

La théorie électrochimie montre qu'en première approximation cette résistance de polarisation (R_p)et inversement proportionnelle à la vitesse de la corrosion I_{corr} .

On a : $R_p = \Delta E / \Delta I = \beta_a \beta_c / 2.3(\beta_a + \beta_c) I_{corr}$ (EqIII.4).

β_a et β_c sont respectivement les coefficients des droites de Tafel anodique et cathodique (figureIII.5).



FigureIII.5: courbe de polarisation linéaire.

1.2 Méthodes non stationnaires

Elles consistent à imposer à l'électrode de travail soit un créneau de tension (impulsion potentiostatique), soit un créneau de courant (impulsion intentiostatique), et à suivre la réponse $I(t)$ ou $E(t)$ de l'électrode en fonction du temps, cela peut être obtenu par deux techniques :

- ✓ Les techniques impulsions;
- ✓ Les techniques des impédances électrochimiques.

1.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E)

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Toutefois, le mécanisme réactionnel correspondant au modèle de Randles précédemment cité ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. Un circuit électrique équivalent plus réaliste doit alors être envisagé [5].

La méthode d'impédancétrie consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Les résultats de cette méthode sont obtenus sous forme de diagrammes de Nyquist et de Bode.

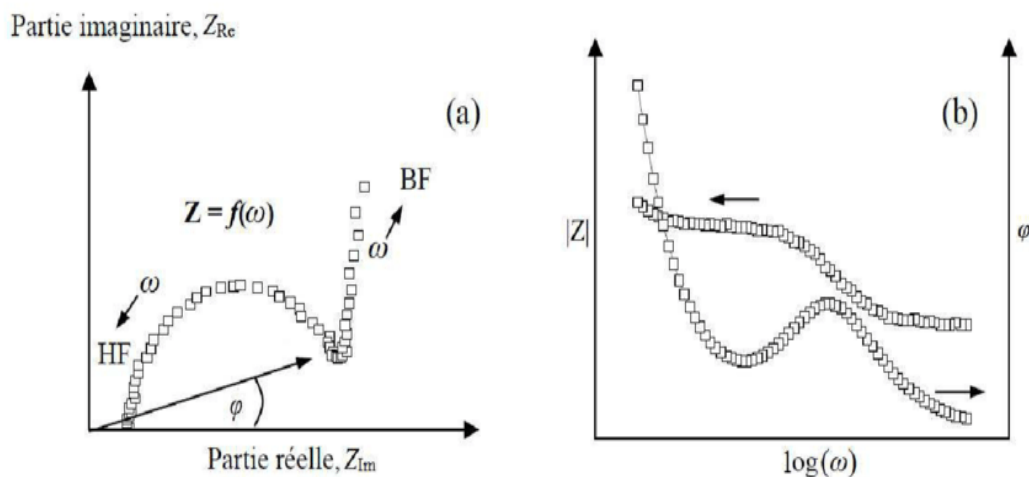


Figure III.6: Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist et de Bode.

La SIE est la technique électrochimique la plus utilisée pour l'étude des processus de corrosion et de protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtements). C'est une méthode non destructive qui permet de suivre l'évolution d'un système au cours du temps. Elle permet d'identifier les mécanismes se déroulant à l'interface métal/solution et de proposer des modèles cinétiques [6].

a) Principe

Le principe de cette technique, consiste à appliquer un signal sinusoïdal en potentiel (ou en courant) de faible amplitude à un système électrochimique et à suivre la réponse sinusoïdale en courant (ou en potentiel), pour fréquences du signal de perturbation. Le courant est déphasé d'un angle par rapport au potentiel. En régime potentiostatique, la perturbation selon l'équation (Eq.III.5)

$$E(t) = E0 + \Delta E \sin(\omega t) \dots\dots\dots (Eq III.5)$$

Avec :

$\omega = 2\pi f$ et f est la fréquence de la perturbation en Hertz

Si l'amplitude ($\Delta\omega$)reste suffisamment petite pour satisfaire la condition de linéarité, la réponse en courant s'écrira :

$$I(t) = I0 + \Delta I \sin (\omega t + \varphi) \dots\dots\dots (Eq. III.6)$$

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ du système est calculée à partir de la fonction de transfert du système.

$$\mathbf{Z(w) = Zre - jZim} \dots\dots\dots(\text{Eq. III.7})$$

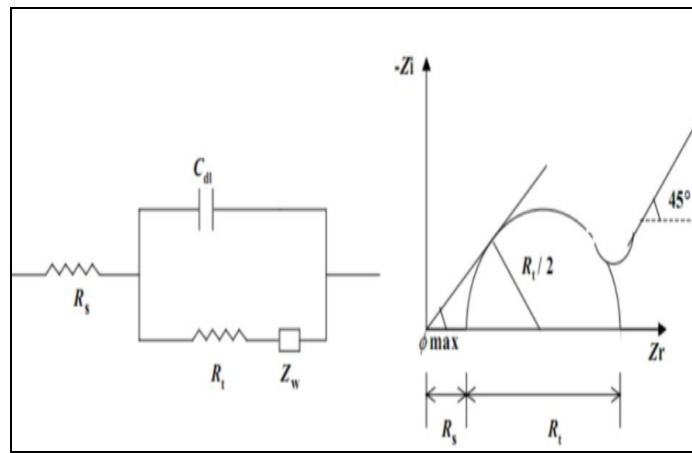
$$|\mathbf{Z(w)}|^2 = \mathbf{Zre^2 + Zim^2} \dots\dots\dots(\text{Eq. III.8})$$

$$\mathbf{\tan(\varphi) = Zim/Zre} \dots\dots\dots(\text{Eq. III.9})$$

Zre: Impédance réelle.

Zim: Impédance imaginaire.

Dans la représentation de Nyquist, on reporte la partie imaginaire (**-Zim**) de l'impédance en fonction de la partie réelle (**Zre**) [7]. (**Figure III.7**).



III.7: Diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit équivalent

b) Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique

L'impédance électrochimique peut être modélisée par l'impédance d'un circuit électrique équivalent composé de divers éléments électriques, qui interprètent les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. Le circuit électrique équivalent le plus simple **figure III.8 (a)** est celui qui modélise une électrode qui est le siège d'une réaction faradique sans contrôle diffusionnel. Par contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg (W) **figure III.8 (b)**, ce circuit est connu sous le nom de Randles pour les électrodes recouvertes par une couche poreuse d'oxyde ou un film polymérique, le circuit électrique équivalent est en général représenté dans la **figure III.8 (c)** [8,9].

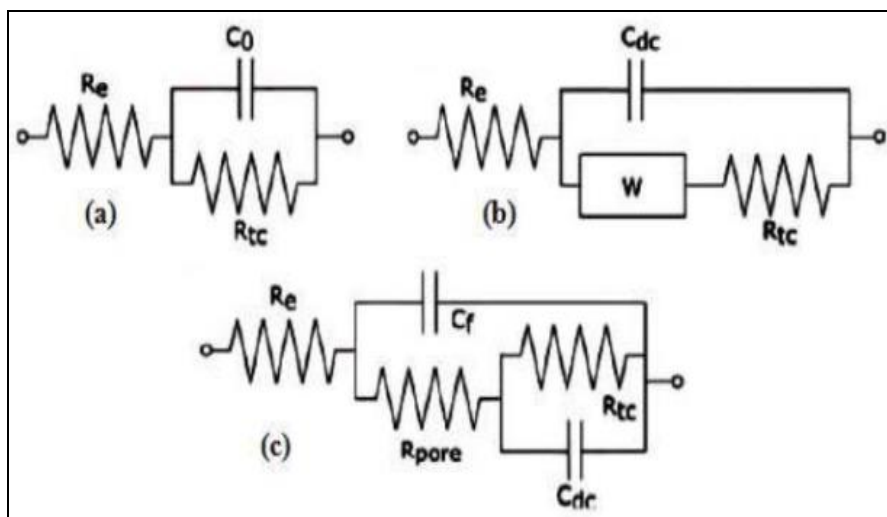


Figure III.8: Schémas des circuits électriques équivalents

1.2.1.1 Conditions d'enregistrement

Les mesures d'impédance sont réalisées à l'aide d'un impédance-mètre piloté par un micro-ordinateur et menu d'un logiciel (NOVA). La surface de l'électrode de travail est de «1cm²». Tous les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode de référence d'argent (Ag/AgCl). L'amplitude de la tension sinusoïdale surimposée au potentiel de polarisation (nul et parfois non) est de 10 mV, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 100 mHz.

2. Techniques de caractérisation

2.1. Caractérisation de l'extrait d'inhibiteur

2.1.1 Spectroscopie infrarouge (IR)

Comme toute méthode spectroscopique la spectroscopie infrarouge met en jeu des échanges d'énergie entre une molécule et un rayonnement électromagnétique. La spectroscopie infrarouge est la plus simple technique utilisée par les chimistes organiciens. Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étale de 4000 – 400 cm⁻¹ [10].

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels, ces radiations IR provoquant la vibration des atomes ou des groupes d'atomes formant les composés organiques [11].

Deux types fondamentalement différents de spectromètres IR sont encore utilisés:

- ✓ Les appareils classiques et les spectroscopies à transformée de Fourier (IRTF) [12].

- ✓ Le spectrophotomètre IR émet un faisceau de radiations IR qui traverse l'échantillon. Par la suite l'appareil compare le faisceau transmis (qui sort de l'échantillon) à un faisceau de référence. Le spectrophotomètre IR trace alors un graphique de l'absorbance en fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde couramment appelé spectre IR [13].



FigureIII.9: Appareil d'un Spectroscopie infrarouge

2.1.2. Spectroscopie ultraviolet-visible

Type de spectroscopie optique qui mesure l'absorption de la lumière dans les régions du spectre correspondant aux rayonnements visible et ultraviolet. Les spectres UV visible apportent surtout des données structurales sur le type et l'étendue de la conjugaison dans les liaisons multiples des composés étudiés [14].

En langage spectroscopie, l'absorption est un phénomène au cours duquel une espèce chimique dans un milieu transparent atténue sélectivement l'intensité du rayonnement électromagnétique incident, à certaines fréquences, selon la théorie quantique, chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'état énergétiques. L'état dont le niveau énergétique est le plus bas est l'état fondamental.

A la température ambiante, l'état fondamental prédomine. Lorsqu'un photon passe au voisinage d'une particule, il peut être absorbé si (et seulement si) l'énergie du photon est exactement égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un des états d'énergie plus élevée de la particule. Dans ces conditions, l'énergie du photon est transférée à l'atome, l'ion ou la molécule, qui passe à un état d'énergie plus élevé qu'on appelle un état excité.



Figure III.10: Appareil d'un Spectroscopie ultraviolet-visible

2.1.3. La microscopie optique

La microscopie est un ensemble de techniques permettant d'obtenir une image des structures à l'échelle microscopique. Le principe est dans tous les cas le même : une onde est envoyée sur la préparation ou émise par la préparation. Cette onde est captée par un objectif qui la concentre et passe par un oculaire qui crée une image observable. Cette image est soit observée à l'œil nu, soit photographiée, soit enregistrée par caméra CCD et stocké sur ordinateur pour traitement [15].

L'image obtenue est beaucoup plus qu'un instantané de la préparation. Les techniques de révélation permettent aujourd' hui d' identifier de façon précise toutes sortes de molécules et les photographies (sur pellicules ou numériques) peuvent être analysées pour des études quantitatives (taille, nombre et emplacement des éléments observés). Il n'y a pas une technique microscopie mais plusieurs dizaines aboutissant à des résultats différents. Il n'y a aucune comparaison entre les images plates et peu contrastées d'un microscope en contraste de phase, celles très fines d'un microscope électronique ou les reconstitutions multi chromes en 3D d'un microscope confocal., toutefois seule la première technique permet de travailler sur des tissus vivants. Aujourd'hui la microscopie est divisée en deux grands groupes, différents par la nature de particule élémentaire impliquée :

- ✓ Le microscope optique, aussi appelé photonique, parce qu'il utilise des photons.
- ✓ Le microscope électronique qui utilise des électrons pour étudier l'objet.
- ✓ Le microscope à champ proche qui utilise la force atomique et l'effet tunnel.



Figure III.11 : Image d'un microscope optique.

3. Méthodes d'extraction

L'extraction est une étape très importante dans l'isolement et la récupération des composés d'intérêt. Elle est influencée par plusieurs facteurs notamment la méthode utilisée et la présence de substances interférentes.

3.1.la méthode de Macération

Une prise d'essai de 10 g de poudre de chaque plante a été introduite dans un ballon contenant 100 ml d'eau distillée ou bien un alcool (éthanol /méthanol). L'ensemble a été maintenu sous agitation magnétique pendant 24 heures à la température ambiante. Après filtration, le filtrat a été concentré à l'évaporateur rotatif (rotavapor) sous vide à 50°C. L'extrait a été ensuite mis à l'étuve à 46°C pendant 24 heures. Les essais ont été réalisés en triple. Les poudres obtenues ont été pesées puis conservées dans un flacon stérile hermétiquement fermé (voir figure III.12).

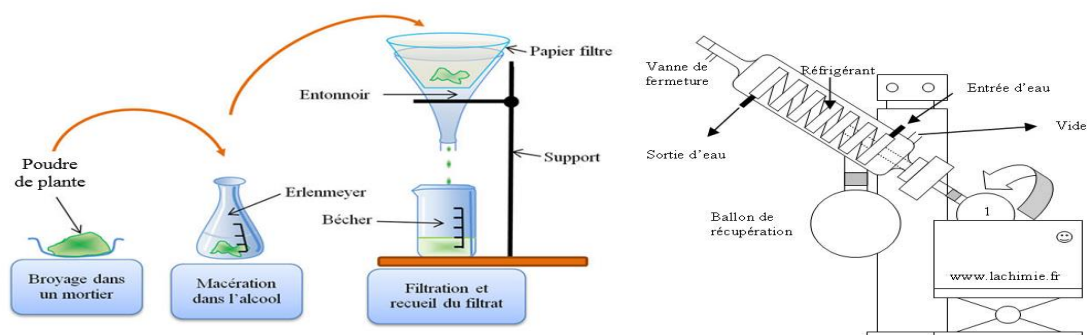


Figure III.12 :schéma qui presente la méthode de macération et évaporation(rotavapor).

3.2Détermination du rendement d'extraction

Le poids de l'extrait sec est déterminé par la différence entre le poids du ballon plein (après évaporation) et le poids du ballon vide (avant le transfert du filtrat à évaporer) [16].

$$\text{Rendement}(\%) = \frac{(\text{Masse d'extrait sec}) \times 100}{(\text{Masse de la matière végétale})} \dots (\text{Eq III.10})$$

4. Conditions opératoires

Notre travail a été réalisé au laboratoire de chimie N°111-112-113 du département de chimie de l'université de 20Août 1955- Skikda.

4.1. Matériau utilisé

Dans cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'acier au doux de type A37 dont sa composition chimique est résumée sur le tableau:III.1.la figure III.13 représente notre échantillon de travail.

Tableau III.1: Les différents paramètres et éléments constituant la composition chimique d'acier douxA37.

Le nom commercial	AFNOR	DIN	AISI	NF EN 10027-1	
A37	E24-2	ST37-2	/	S235JR	
Eléments Chimiques	C	S	Mn	p	N
Teneur(%)	0,17 Maxi	0,045 Maxi	1,40 Maxi	0,045% Maxi	0,009 Maxi
R (Mpa N/mm ²)	Re (Mpa N/mm ²)		A %	Dureté HB	
340/510	≥ 175/235		17/26	/	



FigureIII.13: Les échantillons de l'acier doux A 37.

Chapitre III :Techniques et conditions opératoires.

On procède avant tout essai électrochimique au polissage. L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries: 60, 120, 320, 600, 1000 et 1200, afin d'obtenir un état de surface lisses planes et plus uniforme. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec l'acétone, puis rincés avec de l'eau distillée. Puis on sèche les échantillons à l'aire libre.

4.2. Préparation de l'électrode de travail pour les essais électrochimiques

✓ Préparation de l'électrode de travail en acier doux A37:

1. On coupe les plaquettes rectangulaires de (1cm×3cm) de surface et de 3 mm d'épaisseur.
2. Ensuite Les échantillons sont raccordés à un fil conducteur en cuivre puis enrobé dans un mélange de résine thermodurcissable et un durcisseur.
- 3.L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique, puis exposé à l'air ambiant pendant 12 heures pour permettre à la résine de se solidifier, donnant des électrodes de travail d'une surface de 1cm² (voir **Figure III.14**).

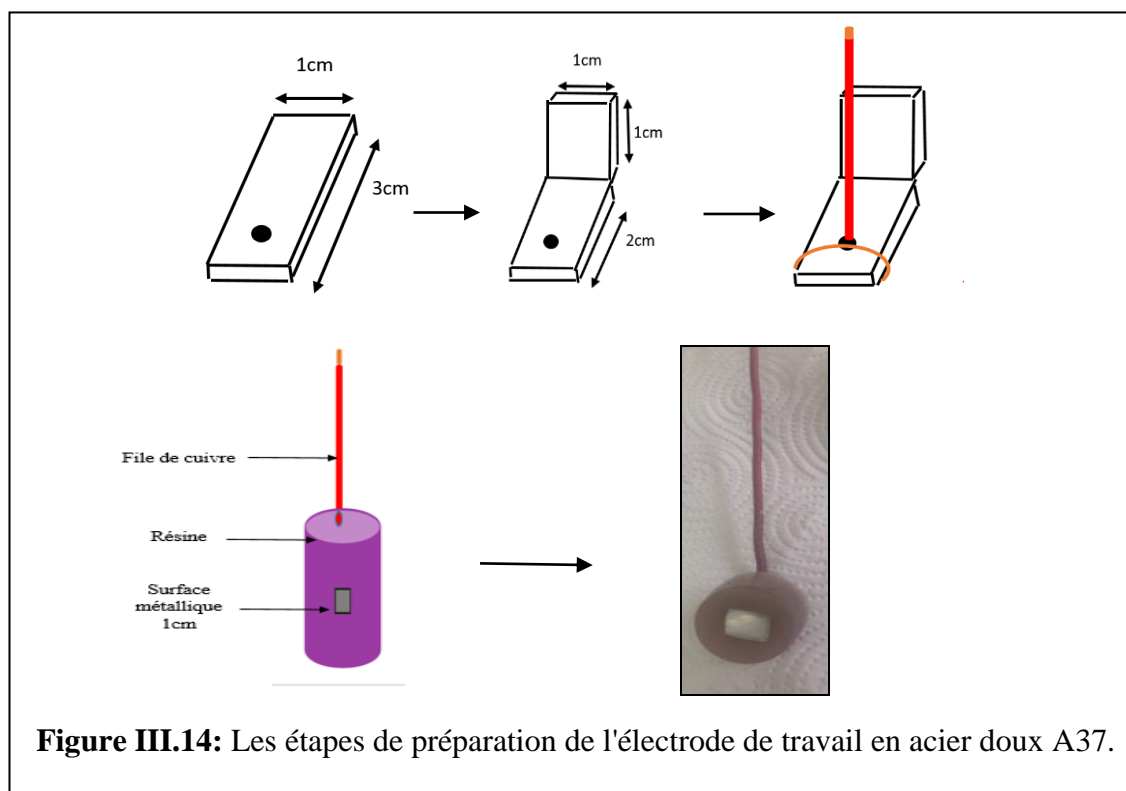


Figure III.14: Les étapes de préparation de l'électrode de travail en acier doux A37.

4.3. Préparation de la solution corrosive

A partir d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique (mère) on a préparé une solution fille de concentration 1 M pour l'acier doux (voir tableau III.2).

Tableau III.2: Les propriétés physico-chimiques d'acide chlorhydrique.

Forme brute	HCl
Densité	1,190g/cm ³
Masse molaire	36,46 g/mol
Pureté	36,5%

4.4. Préparation de l'inhibiteur

4.4.1. Extrait brut du citrus sinensis

Le matériel végétal est bien lavé et séché à température ambiante. Après séchage, les feuilles et l'écorces sont broyées en poudre dans un mixeur et stockées soigneusement dans un endroit sec. (**Figure III.15**)



Figure III.15 : Broyage et tamisage des feuilles et écorces de citrus sinensis.

4.4.2. Extraction par macération et évaporation

La méthode utilisée pour préparer l'extrait des feuilles et d'écorces d'orange c'est : La macération, cette dernière est réalisée selon plusieurs étapes :

- ✓ Les feuilles et écorces bien lavés et séchés puis broyés sous forme de poudre par un mixeur.
- ✓ On introduit 50 g d'une poudre des feuilles et 50g d'une poudre d'écorces avec 250 ml d'éthanol séparément dans chaque bécher.
- ✓ Le bécher a été bien couvert avec un papier aluminium pour empêcher l'évaporation et la contamination de l'échantillon et soumis à un agitateur magnétique à une température ambiante pendant 4 heures.
- ✓ La préparation est laissée macérer à une température ambiante pendant 24 h.
- ✓ Filtrer sur un papier filtre (filtration à vide). Voir (**figure III.16**)

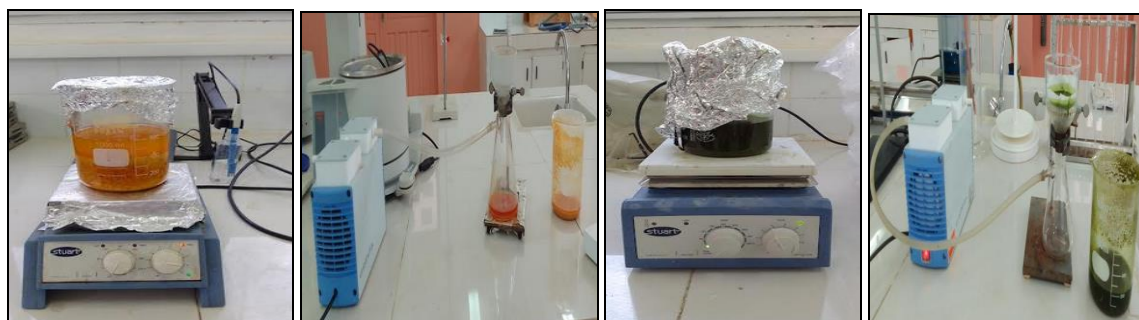


Figure III.16 : Etapes d'agitations et de filtration du reflux de citrus sinensis (Feuilles, écorces).

- ✓ Après nous avons fait une évaporation sèche du filtrat à l'aide du rotavapor (**figure III.17**).
- ✓ Le résidu sec est conservé jusqu'à utilisation.

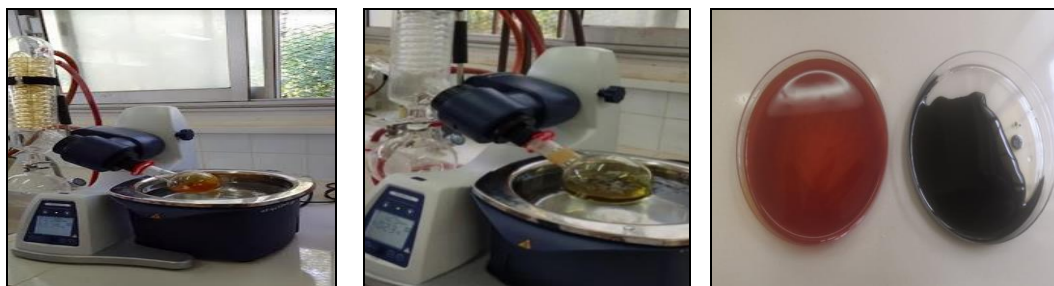


Figure III.17: Photos de concentration sous pression réduite au rota-vapeur d'extrait brut de citrus sinensis (feuilles, écorces).

4.4.3 Electrolyte

Les essais ont été effectués dans la solution d'acide chlorhydrique 1M, sans et avec l'agitation et avec l'ajout de différentes concentrations de l'extrait brut de citrus sinensis. On utilisant la relation de la dilution suivante :

$$C1. V1 = C2. V2 \dots\dots\dots (Eq. III.11)$$

4.4.3.1 Préparation de la solution inhibitrice

Dans une fiole a jaugée de 1 litre on introduit et on dissout **0,77g** pour l'inhibiteur de l'extrait brut des feuilles et **2,34g** pour l'inhibiteur de l'extrait brut d'écorces avec la solution inhibitrice **1M HCl** et on complète la solution jusqu'à le trait de jauge pour obtenir la solution mère. Ainsi on prépare des différentes concentrations de l'inhibiteur par dilution de la solution mère de chaque inhibiteurs de citrus sinensis.

Pour solution filles de 200 ppm, 400ppm ,500ppm, 600 ppm par rapport à la solution mère et la solution électrolytique.

Pour solution écorces ppm ; 400ppm; 1500ppm et 2000 ppm par rapport à la solution mère et la solution électrolytique.

4.4.3.2Le mesure du pH

Il joue également un rôle important. Dans les solutions d'électrolytes sont Maintenus à un pH constant par addition de substance tampons. Cela permet d'éviter les Modifications de qualité du dépôt qui résulteraient des variations de l'acidité [17].

Chapitre III :Techniques et conditions opératoires.

Pour cela on à mesurer la valeur du PH les solutions des inhibiteurs avant et après utilisations.

Tableau III.3 : les valeurs du pH des feuilles et HCl à blanc.

Feuilles Citrus sinensis	0.2g/l (200ppm)	0.4g/l (400ppm)	0.5g/l (500ppm)	0.6g/l (600ppm)	0.77g/l (770ppm) Solution mère	Solution à blanc 1M HCl
pH (avant)	0,720	0,666	0,622	0,650	0,635	0,605
pH (après)	0 ,694	0,742	0,686	0,838		
La valeur du pH de la solution 0.6g/l après les essais électrochimiques = 0,797.						

Tableau III.4 : les valeurs du pH des écorces et HCl à blanc

Ecorces Citrus sinensis	0.4g/l (400ppm)	1.5g/l (1500ppm)	2g/l (2000ppm)	2.34g/l (2340ppm) Solution mère	Solution à blanc 1M HCl
pH (avant)	0,828	0.655	0,620	0,633	0,605
pH(après)	1,005	0,784	0,728		
La valeur du pH de la solution 2g/l après les essais électrochimiques = 0,800.					

4.4. Appareillage

L'appareillage utilisé pour l'étude électrochimique est un potentiostat autolab matrohom, associé au logiciel « NOVA2 » (voir **Figure III.18**).



Figure III.18: Photo du dispositif de mesures électrochimiques.

Conclusion

Dans ce chapitre que nous considérons comme la partie théorique de notre étude qui consiste à mettre en évidence la méthode électrochimique que nous voulons aborder lors de la partie pratique au laboratoire, à savoir la méthode électrochimique intrinsèque de citrus sinensis.

Références bibliographiques

- [1] E .L. Liening, Electrochemical Corrosion Testing Techniques, The Theory and The practice,Process IndustriesCorrosion,NACE,Houston,1986.
- [2] A.D.MERCER., «Testing techniques in corrosion inhibition», 6e Symposium européen surlesinhibiteursdecorrosion,Ferrare,1985.
- [3]. Mohammedi Z., Etude du pouvoir antimicrobien et antioxydant des huiles essentielles et flavonoïdes de quelques plantes de la région de Tlemcen. Tlemcen : Université Abou Bakr Belkaïd, (2005).
- [4].N.ARBAOUI, Effet du gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques de traitement des puits producteurs d'eau Albien, mémoire de magister, université de Ouargla,2004,40-42.
- [5].P. Boummersbach ,Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques, Thèse de doctorat,université de Lyon 2005.
- [6].I.Ichchou, « Étude électrochimique de l' inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38 », magister en chimie spectrochimie et méthodes d'analyse,le 2011.
- [7] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj, M. Berradaa, M. Charrouf, A. Bennamara, H. Hannache, Desalination, (2009), 237-175
- [8] M. Ozcan, I. Dehri, M. Erbil, EIS study of the effect of high levels of SO₂ on the corrosion of polyester-coated 37 alvanized steel at different relative humidities, Progress in Organic Coatings, 2002.
- [9] V. Lavaert, M. De Cock, M. Moors, E. Wettinck, Influence of pores on the quality of a silicon polyester coated 37 alvanized steel system, Progress in Organic Coatings, 2000.
- [10]. D. R. Browning. Methodes Spectroscopiques. Masson. Paris. 1974.
- [11]. S.Westholler; Chimie analytique, D. Boeck University, (1999).
- [12]. Encyclopaedia Universalis , Chimie analytique. 2004.
- [13]. D.R.Browning ; Méthodes spectroscopiques, Ed Masson, Paris, 2000.
- [14]. M.Chavanne, A.Jullien et G.J.Odermato; Chimie organique expérimentale, 1991.
- [15]. Microscopies Techniques de caractérisation des matériaux -Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, Edited by Dawn A. Bonnell,VCH Publishers Inc 1993
- [16]. Mohammedi Z., Etude du pouvoir antimicrobien et antioxydant des huiles essentielles et flavonoïdes de quelques plantes de la région de Tlemcen. Tlemcen: Université Abou Bakr Belkaïd, (2005)

Chapitre III :Techniques et conditions opératoires.

[17] .D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et universitaires Romandes, (1993).

Chapitre IV

Interprétation des résultats.

Introduction

Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration des inhibiteurs de corrosion obtenus à partir des molécules organiques non toxiques, stables et qui constituent un moyen satisfaisant de protection contre la corrosion métallique. La majorité des inhibiteurs utilisés en milieu acide sont des composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène [1,2].

Ce chapitre est concentré principalement à l'étude expérimentale de l'extrait des feuilles et des écorces de citrus sinensis contre la corrosion, de présenter ses performances anti corrosives lors de la protection de l'acier doux A37.

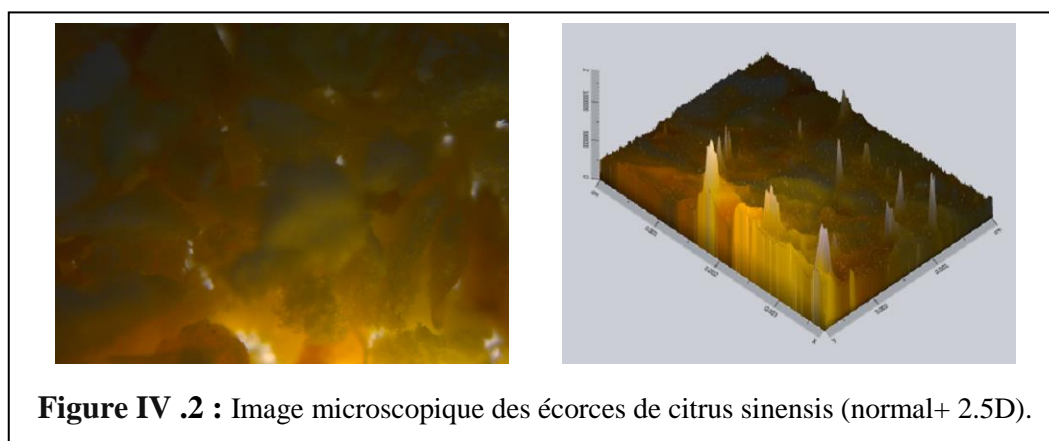
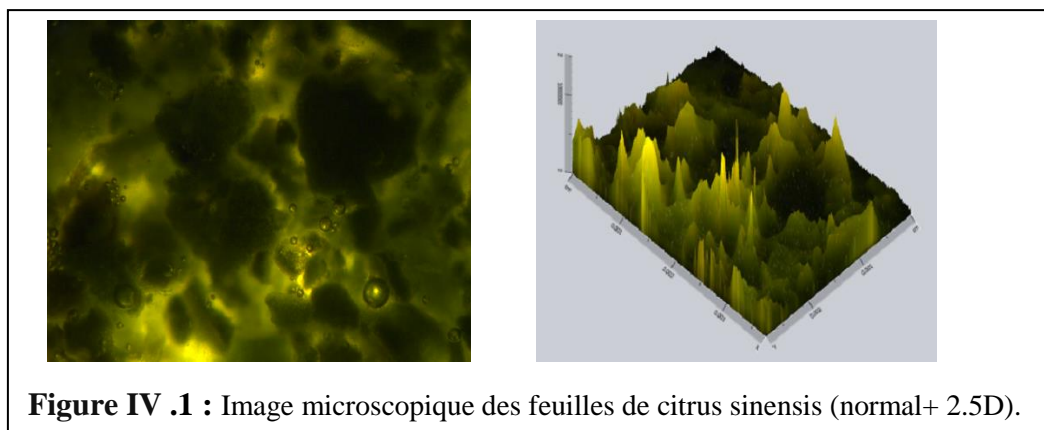
L'étude des phénomènes de corrosion a été faite au moyen des méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) et transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique). L'étude est réalisée dans un milieu acide chlorhydrique (HCl) à 1M pour l'acier doux en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations. Dans un premier temps, nous avons réalisés des mesures électrochimiques stationnaires afin d'extraire les paramètres électrochimiques et obtenir des courbes de polarisation. Les mesures d'impédance électrochimiques ont été réalisés afin d'étudier le processus qui peut se produire à l'interface métal-inhibiteur organique (feuilles et écorces de citrus sinensis) et comparer les résultats obtenus et obtenir la meilleure concentration inhibitrice dans les conditions précédentes pour chaque extrait. Certaines valeurs thermodynamiques du processus d'activation et d'adsorption ont également été calculées afin de déterminer le mode d'action de cet inhibiteur.

1 Résultats et discussions

1.1 Caractéristiques de l'extrait de citrus sinensis

1.1.1 Microscope optique

Nous utilisons la microscopie optique pour agrandir nos inhibiteurs que l'on souhaite observer. Les figures (IV.2, IV.3) ci-dessous représente une image (normal+ 2.5D) des inhibiteurs (feuilles et écorces) étudiée .



1.1.2 Caractérisation spectroscopique

La spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Une espèce chimique est donc toujours susceptible d'interagir avec un rayonnement électromagnétique. Lorsque la lumière traverse une solution elle est en partie absorbée et en partie transmise par diffusion et réflexion. L'étude de l'intensité du rayonnement (absorbée ou réémis) en fonction des longueurs d'ondes s'appelle l'analyse spectrale. Selon les longueurs d'ondes considérées, différentes informations sur la structure de l'espèce étudiée peuvent être collectées. 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 .

a) Spectrophotométrie UV-Visible pour l'extrait des feuilles de citrus sinensis

Dans une étude spectrophotométrique UV-Visible des feuilles, nous avons fait les études de l'extrait des feuilles à 770ppm (voir figureIV.3) et à une concentration optimal de 600 ppm

Chapitre IV : Interprétation des résultats.

avant et après immersion de l'aciers doux (voir figure IV.4), il est d'usage de tracer le graphe de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ .

- ✓ L'analyse du spectre mène à la détermination de la longueur d'onde du maximum d'adsorption λ_{\max} ;
- ✓ La partie intéressante du graphique de la figure IV.3 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 ;

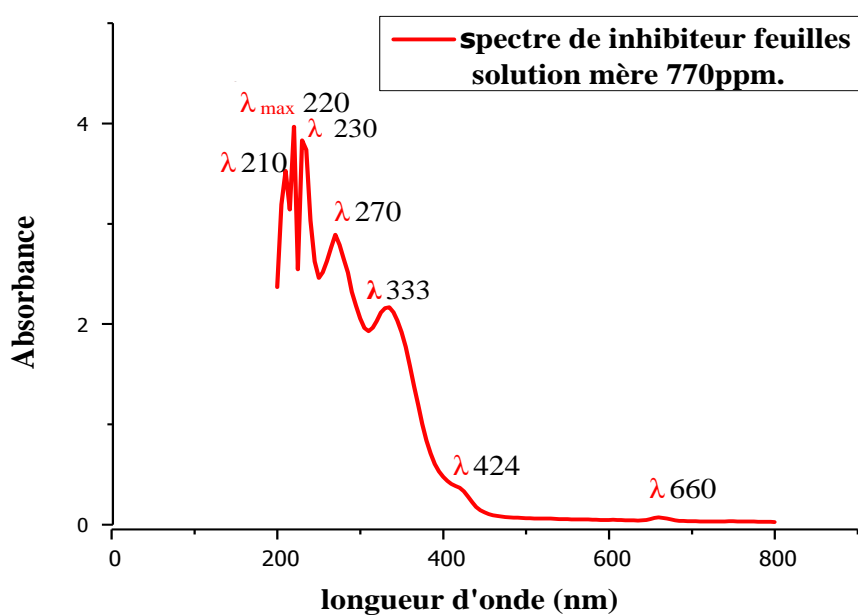


Figure IV .3: Le spectre UV-visible de l'extrait des feuilles de citrus sinensis à une concentration de 770 ppm.

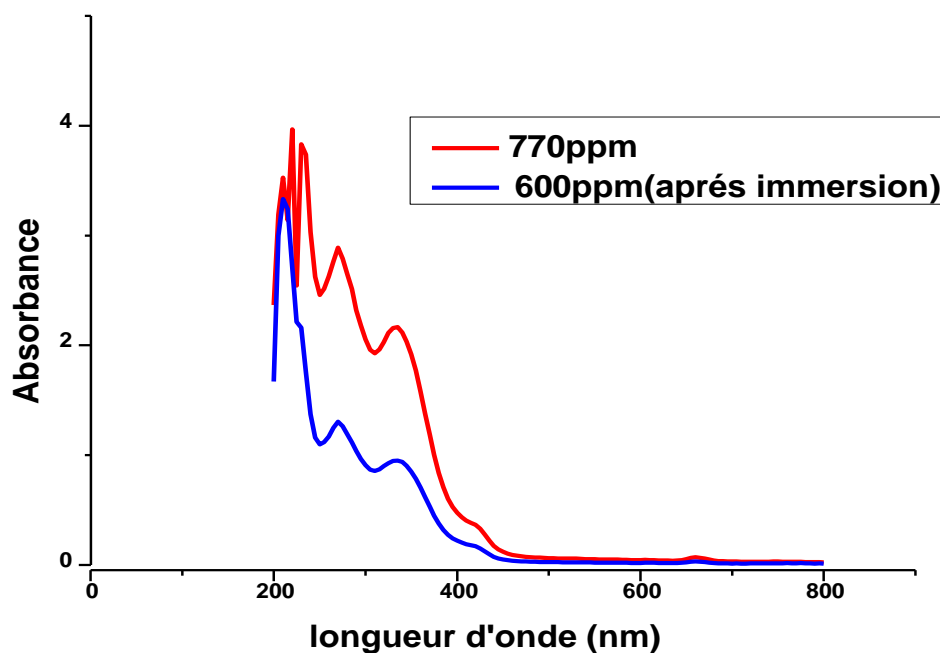


Figure IV .4: Les spectres UV-visible de l'extrait des feuilles de citrus sinensis à une concentration de 600 ppm avant et après immersion de l'acier doux.

- ✓ Le spectre présente une longueur d'onde maximale de l'ordre de $\lambda_{\max} = 220$ nm ($A=3,95$) qui est due principalement à la présence des amine et de l'eau ;
- ✓ L'absorption à 210 nm ($A=3,43$) est due principalement aux triméthylamine et choline parce que ces groupes de méthyle sont moins fréquents que les autres qui est pourtant plus opaque à cette longueur d'onde **Tannenbaum,coffin et al,1953** ;
- ✓ L'absorption à 230 nm ($A=3,80$) est due principalement à la présence de l'aldéhyde – Cétone ;
- ✓ L'absorption à 270 nm ($A=2,90$) est due principalement aux polyphénols et flavonoïdes parce que ces groupes phénoliques sont plus fréquents que les autres qui sont pourtant plus opaques à cette longueur ;
- ✓ L'absorption à 333 nm ($A=2,17$) est due principalement aux alcaloïdes et trigonelline qui sont des dérivés aux acides aminés ;
- ✓ On distingue deux longueurs d'onde dans le domaine UV-visible, ce dernier pour les longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm sont :

- ✓ L'absorption à 424 nm ($A=0,38$) et l'absorption à 660 nm ($A=0,08$).

les composées : polyphénols, flavonoïdes, alcaloïdes, amines, Aldéhyde et Cétone, caractérisés dans l'extrait les feuilles de citrus sinensis sont les composés actifs de notre inhibiteur.

b) Spectrophotométrie UV-Visible pour l'extrait des écorces de citrus sinensis

Dans une étude spectrophotométrique UV-Visible de l'extrait d'écorce de citrus sinensis, nous avons caractérisé l'extrait d'écorce à une concentration de 2340 ppm (voir figure IV.5) et à une concentration optimale de 400 ppm avant et après immersion de l'acier doux (voir figures IV.6 et VI.7), il est d'usage de tracer le graphe de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ .

- ✓ L'analyse d'un tel spectre mène à la détermination de la longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{\max} ;
- ✓ La partie intéressante du graphique de la figure IV.5 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 maximale de l'ordre de $\lambda_{\max} = 225$ nm ($A=10,11$) qui est due principalement à la présence des amines ;
- ✓ L'absorption à 205 nm ($A=3,7$) est due principalement à la présence de l'éthanol et l'éther diéthylique ;
- ✓ L'absorption à 215 nm ($A = 3,8$) est due principalement aux triméthylamine et choline parce que ces groupes de méthyle sont moins fréquents que les autres groupes qui sont portés plus opaques à cette longueur d'onde **Tannenbaum,coffin et al,1953** ;
- ✓ L'absorption à 270 nm ($A=2,6$) est due principalement aux polyphénols et flavonoïdes parce que ces groupes phénoliques sont plus fréquents que les autres qui sont portés plus opaques à cette longueur ;
- ✓ L'absorption à 330 nm ($A=2,06$) est due principalement aux alcaloïdes et trigonelline qui sont des dérivés aux acides aminés.

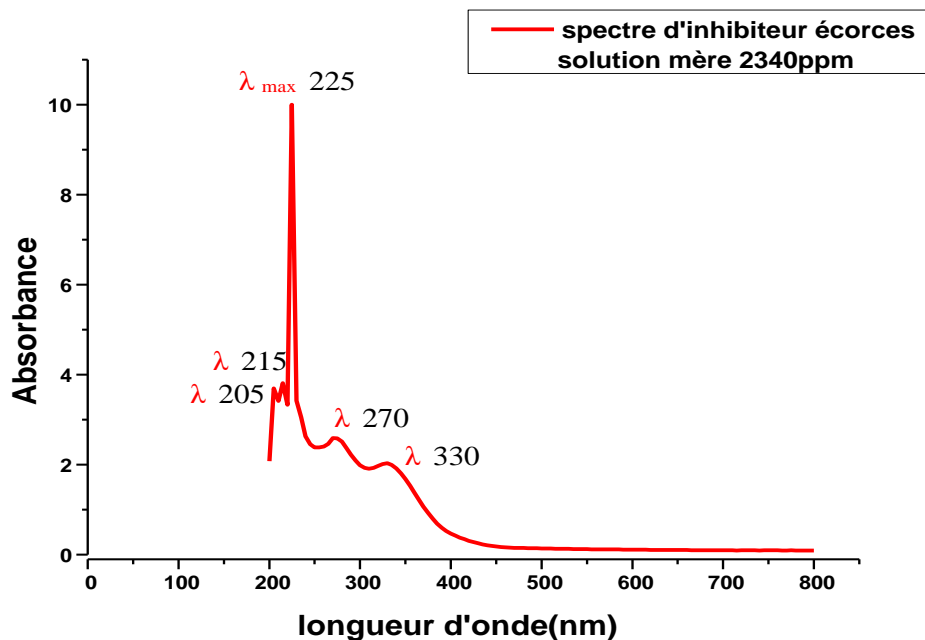


Figure IV .5: Le spectre UV-visible de l'extrait des écorces de citrus sinensis à une concentration de 2340 ppm.

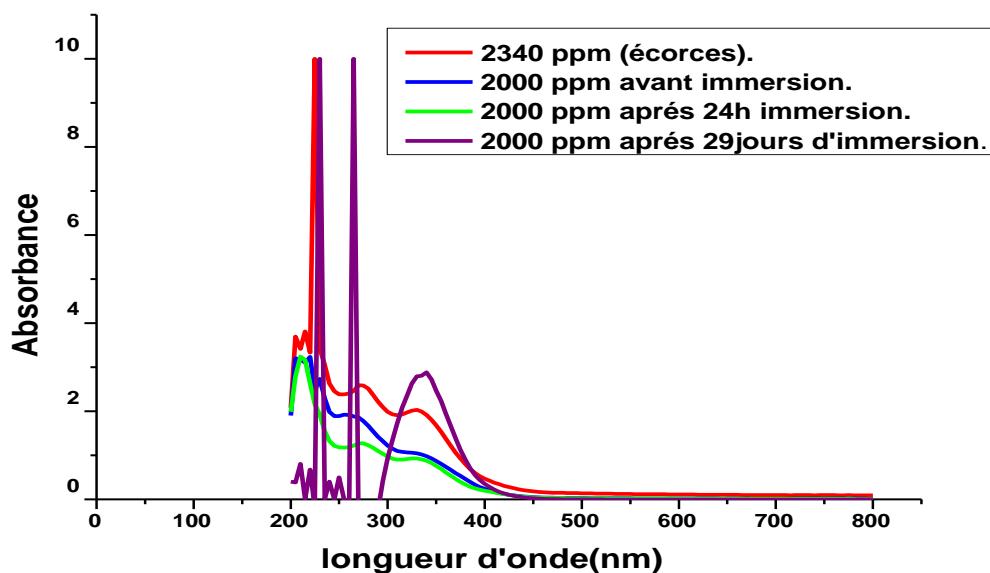


Figure IV .6: Les spectres UV-visible de l'extrait des écorces de citrus sinensis à une concentration de 2000 ppm avant et après immersion de l'acier doux.

Chapitre IV : Interprétation des résultats.

Les composés : polyphénols, flavonoïdes, alcaloïdes, amines, Aldéhyde et Cétone, caractérisés dans l'extrait des écorces de citrus sinensis sont les composés actifs de notre inhibiteur.

1.3 La Spectroscopie infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse employée pour l'identification des composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon, ainsi que les différents groupements fonctionnels. L'analyse des extraits de Citrus sinensis (feuilles et écorces) ont donnés plusieurs bandes de longueur d'ondes différentes selon le groupe fonctionnel correspondant. La figure IV.7 et la figure IV.8 illustrent les différentes bandes IR des extraits étudiés.

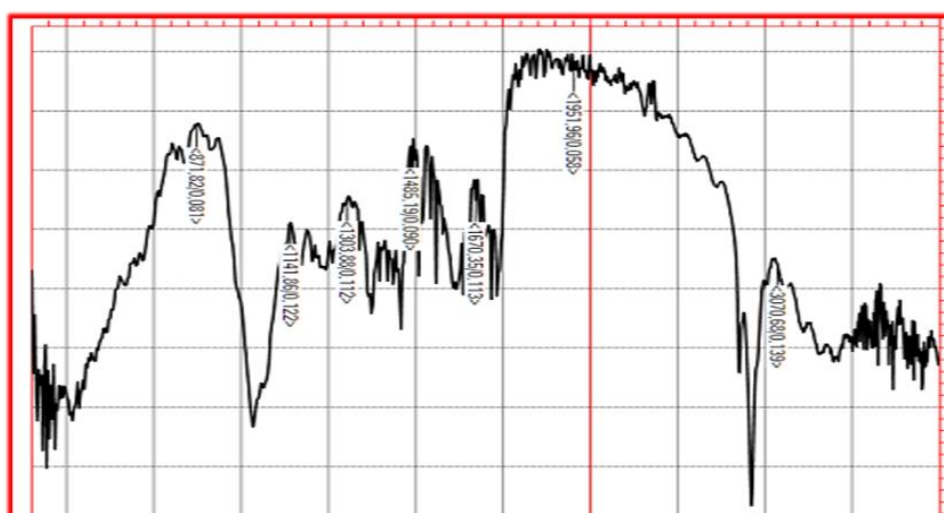
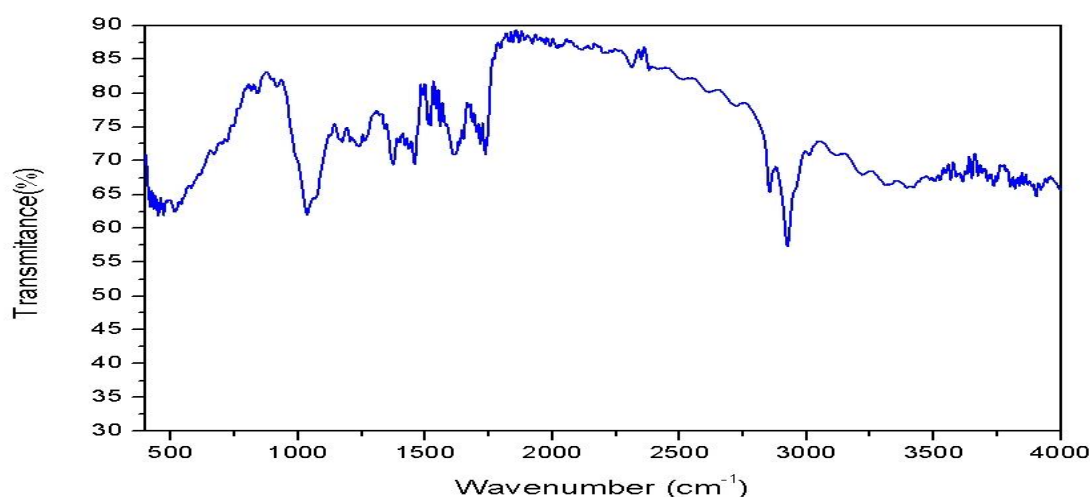


Figure IV.7: Spectres infrarouge de l'extrait des feuilles de citrus sinensis (1).

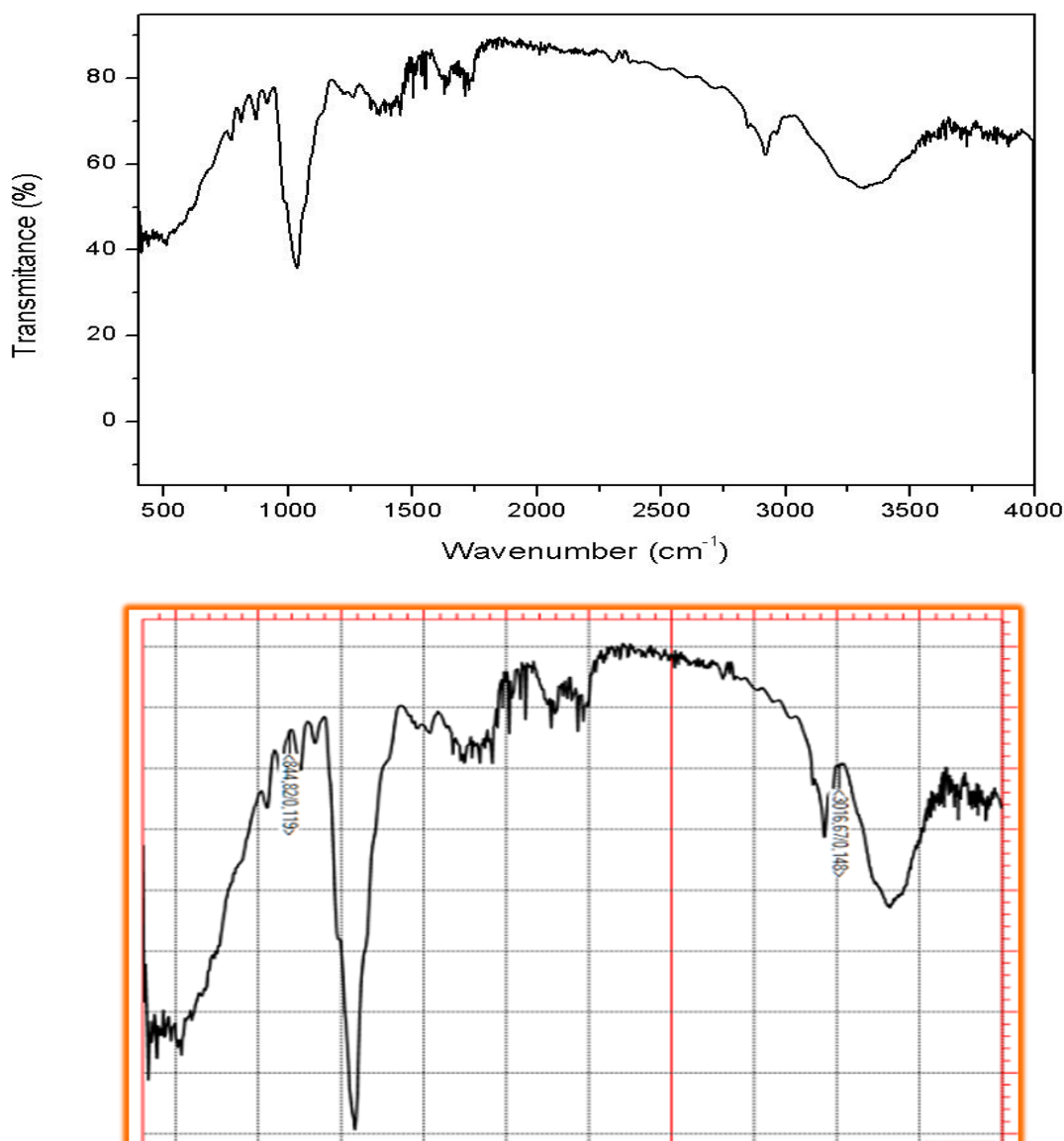


Figure IV.8: Spectres infrarouge de l'extrait des écorces de citrus sinensis (2).

Le spectre IR de la figure IV.7 et IV.8 reflète la présence de plusieurs groupes fonctionnels.

- ✓ Les bandes moyennes dans la gamme de 3071cm^{-1} pour les feuilles et 3017cm^{-1} pour l'écorce, sont attribuées au groupe $\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$;
- ✓ La bande $\text{C} = \text{O}$ (Forte) et la bande $\text{C}=\text{C}$ s'observent autour de 1670 cm^{-1} ;
- ✓ Les bandes observées à 1485 cm^{-1} correspondent au groupe $\text{C} = \text{C}$ (moyenne) et fin et 1303 cm^{-1} correspond au groupe $\text{C}_{\text{té}}\text{-H/C-O}$ (Forte et fin);

- ✓ Le pic à 1142 cm^{-1} est attribué aux bandes C – C /C – O (forte);
- ✓ Les pics à 871 cm^{-1} (1) et 844 cm^{-1} (2) correspondents au groupe C- C (alcane);
- ✓ La bande 1951 cm^{-1} Non trouvé dans les recherches en raison du manque d'informations.

1.4 Influence de la concentration de l'inhibiteur sur le comportement électrochimique d'un acier doux A37

1.4.1 Evolution du potentiel d'abandon

La figure (IV. 9) montre l'évolution temporelle du potentiel de dissolution (E_{aban}) de l'acier doux en milieu HCl sans inhibiteurs et à différentes concentrations des extraits des feuilles et des écorces en fonction du temps d'immersion. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans notre cas celui de l'électrode d'argent.

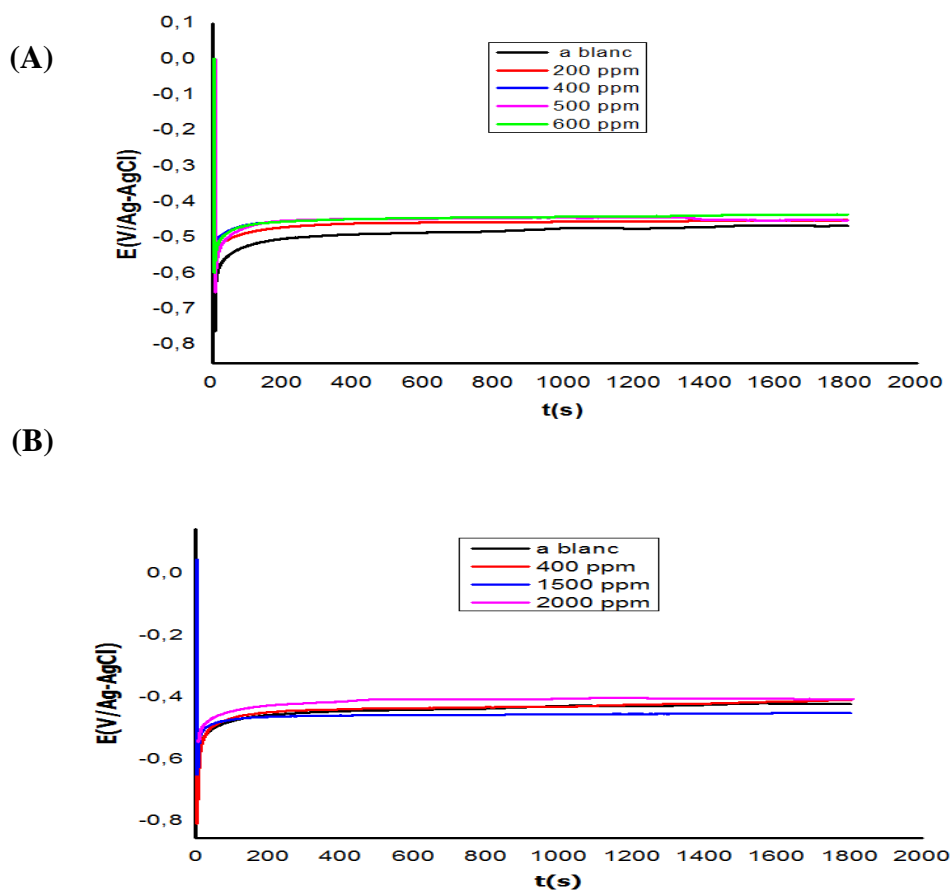


Figure IV. 9: Évolution du potentiel d'abandon de l'acier doux A37 en milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur A: feuilles, B: écorces.

Nous constatons que l'addition des inhibiteurs déplace sensiblement E_{aban} vers des valeurs plus positives pour les deux extraits et que ce déplacement est plus ou moins important que la concentration en inhibiteur augmente. Pour 600 ppm de l'extrait des feuilles, E_{aban} est égale à $-0,450$ V/Ag-AgCl alors que pour 2000 ppm de l'extrait des écorces elle est de $-0,430$ V/Ag-AgCl. Le déplacement du potentiel d'abandon dans le sens positive peut correspondre à une inhibition de la réaction de réduction

Les courbes d'évolution du potentiel d'abandon semblent montrer que la surface métallique est progressivement protégée dans le cas de la solution contenant l'inhibiteur, alors que pour la solution à blanc, la surface n'offre pas de résistance au phénomène de corrosion [3]. Ces constatations restent qualitatives et doivent par la suite, être confirmées par d'autres mesures.

1.4.2 Les courbes de polarisations

Les courbes de polarisation en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait des feuilles et écorces, en milieu HCl 1M sont reportées sur la figure (IV.10 et IV.11).

Les tableaux IV.1 et IV.2 contient les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation: La densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et les coefficients de transfert cathodique et anodique (β_c et β_a) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion $EI_{i_{\text{corr}}}$ (%).

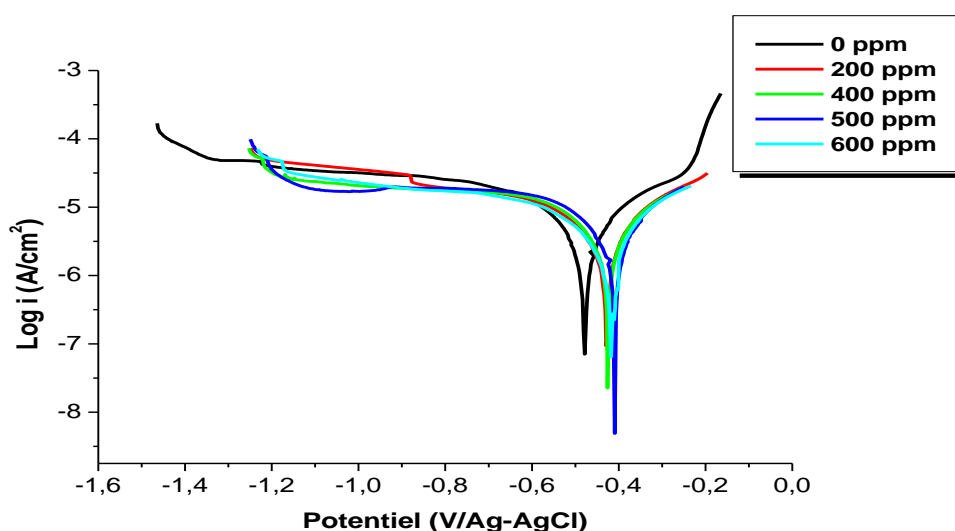


Figure IV.10: Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations de l'extrait des feuilles.

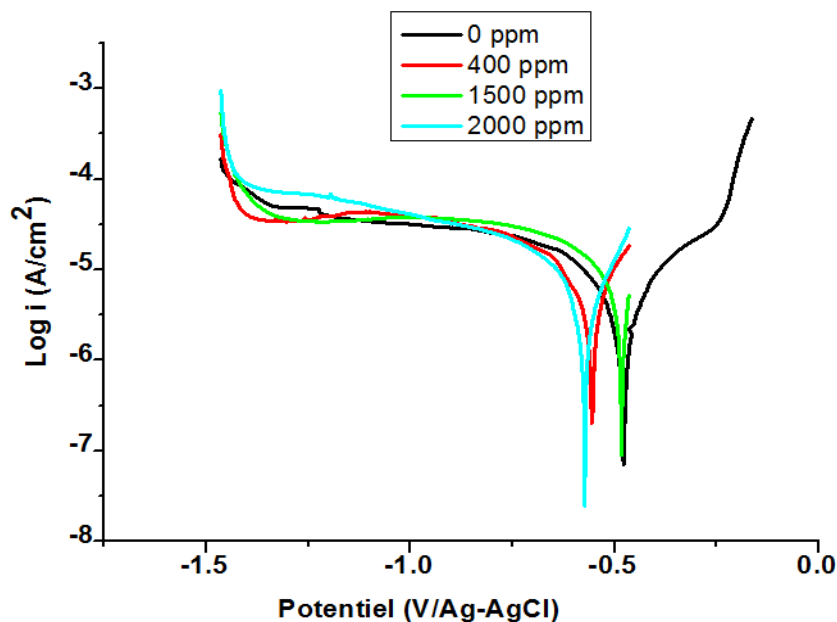


Figure IV.11: Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M à différentes concentrations de l'extrait des écorces.

Tableau IV.1: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux A37 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait des feuilles, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Paramètre C (ppm)	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
0	-0,478	4,203	12,830	0,1856	0,2269	-	-
200	-0,427	3,456	13,793	0,2376	0,3650	17,77	0,1777
400	-0,425	3,276	14,530	0,1909	0,2221	22,05	0,2205
500	-0,409	3,069	14,874	0,1835	0,2405	26,98	0,2698
600	-0,417	2,457	16,739	0,1543	0,2450	41,54	0,4154

Tableau IV.2: Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier doux A37 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations de l'extrait des écorces, calculés par la méthode d'extrapolation de Tafel.

Paramètres C (ppm)	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
0	-0,478	4,75	12,861	0,2576	0,30945	-	-
400	-0,339	3,06	55,656	0,1088	0,14148	35,57	0,3557
1500	-0,312	2,51	87,264	0,0269	0,041571	47,15	0,4715
2000	-0,361	1,28	90,411	0,10139	0,10803	73,05	0,7305

L'efficacité inhibitrice est définie comme suit [4]:

$$E (\%) = (I_{corr}^0 - I_{corr}^{inh} / I_{corr}^0) \times 100 \quad \text{..... (Eq.IV.1)}$$

Où I_{corr}^0 et I_{corr}^{inh} sont les valeurs de densité du courant de corrosion de l'acier déterminées par extrapolation des droites de Tafel, après immersion en milieu acide respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur. L'analyse de ces courbes montre que:

- ✓ Les courbes de polarisation à différentes concentrations de l'extrait des feuilles et des écorces sont constituées de deux branches:
- ✓ Anodique qui correspond à la dissolution de l'acier selon la réaction d'oxydation suivante: $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^- \quad \text{..... (Eq.IV.2)}$
- ✓ Cathodique qui correspond au dégagement d'hydrogène selon la réaction de réduction suivantes: $2\text{H}^+ + 2 e^- \leftrightarrow \text{H}_2 \quad \text{..... (Eq.IV.3)}$

Dans ce domaine, l'ajout de l'extrait des feuilles et des écorces induit une diminution du courant partiel cathodique figure (IV.10 et IV.11). Néanmoins, la diminution du courant n'est pas proportionnelle à la teneur en inhibiteur introduite.

le taux d'inhibition est calculés à partir des valeurs de la densité de courant, cette dernière est définie par les équations suivantes:

$$E (\%) = (I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}^{\text{inh}} / I_{\text{corr}}^0) \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{Eq.IV.4})$$

$$\Theta = I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}^{\text{inh}} / I_{\text{corr}}^0 \quad \dots\dots\dots (\text{Eq.IV.5})$$

$-i_{\text{corr}}^0$ et $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en l'absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations. Ces densités de courant ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

D'après l'analyse des valeurs des paramètres électrochimiques indiqués dans les tableaux IV.1 et IV.2 et les figures IV.12, IV.13 , IV.14 et IV.15, nous constatons que:

- ✓ Des petits changements dans les valeurs de E_{corr} , montrent que les deux extraits sont de type mixtes avec prédominance cathodiques [5] (effet sur les réactions anodiques et cathodiques).
- ✓ Les valeurs de β_c et β_a changent légèrement avec l'augmentation de la dose des deux extraits, ce qui signifie que les extraits affectent la dissolution du métal ainsi que le dégagement d'hydrogène (c'est-à-dire de type inhibiteur mixte) [6].
- ✓ L'efficacité inhibitrice (EI_{icorr} (%)) augmente avec l'augmentation de la concentration, 600 ppm est la concentration la plus efficace pour les feuilles et pour l'écorce 2000 ppm est la concentration la plus efficace en milieu HCl 1M.
- ✓ A chaque addition de la concentration de notre inhibieur, la densité de courant de corrosion (i_{corr}) diminue continuellement [7].
- ✓ La résistance de polarisation de l'acier doux A37 devient élevée lorsque la concentration de l'inhibiteur dans le milieu agressif augmente, la résistance de polarisation étant inversement proportionnelle au courant de corrosion (i_{corr}) :
- ✓ L'efficacité de l'inhibition EI_{icorr} (%) et le taux d'inhibition θ augmente avec l'augmentation de la concentration de notre inhibiteur ; elle est plus meilleur pour l'extrait d'écorce que pour l'extrait des feuilles.
- ✓ Plus les molécules inhibitrices sont adsorbées sur la surface du métal, ces composés agissants comme inhibiteurs d'adsorption [8];

- ✓ La meilleure efficacité obtenue en présence de l'extrait des feuilles est de 41,54 % à 600 ppm et pour l'extrait d'écorces elle est de 73,05 % pour 2000 ppm.

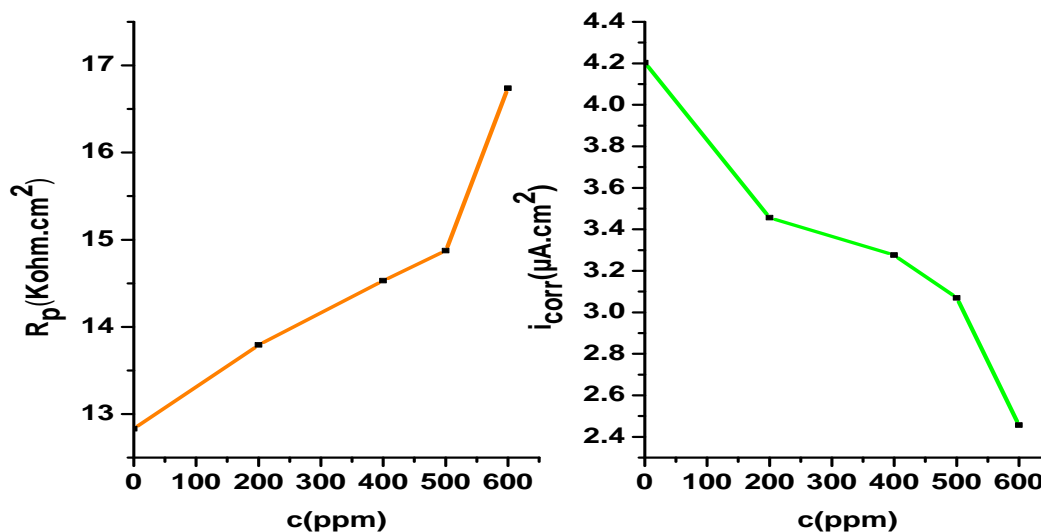


Figure IV. 12: Evolution avec la concentration de l'extrait des feuilles de la résistance de polarisation et la densité de courant de corrosion de l'acier doux A37 en milieu acide HCl 1M

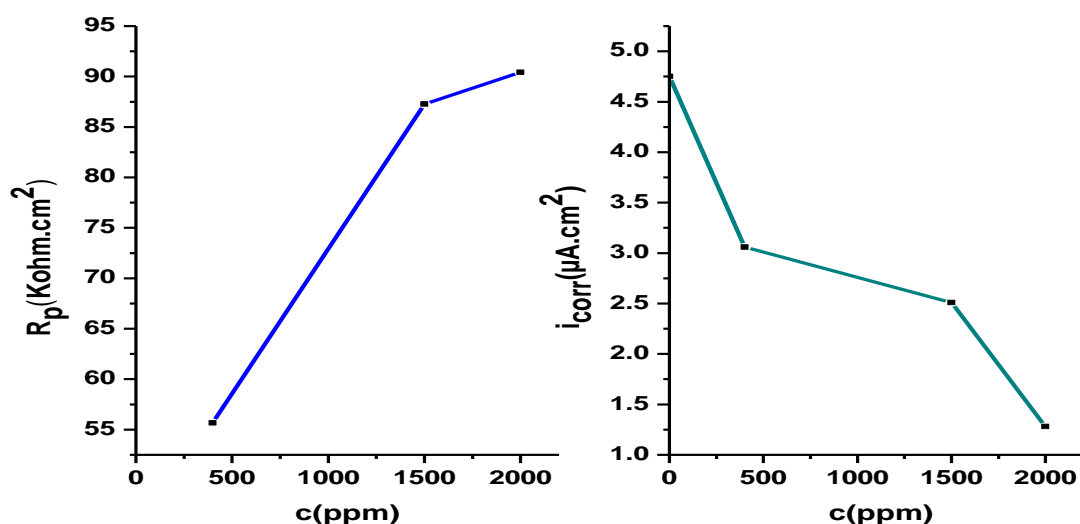


Figure IV. 13: Evolution avec la concentration de l'extrait des écorces de la résistance de polarisation et la densité de courant de corrosion de l'acier doux A37 en milieu acide HCl 1M

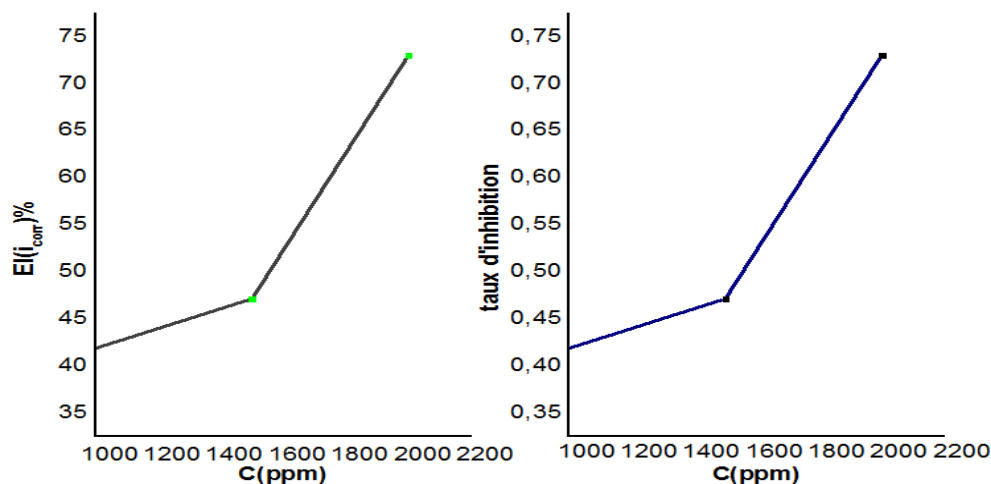


Figure IV. 14: Evolution de l'efficacité inhibitrice et le taux d'inhibition en fonction de différentes concentrations de l'extrait des feuilles en milieu acide HCl 1M.

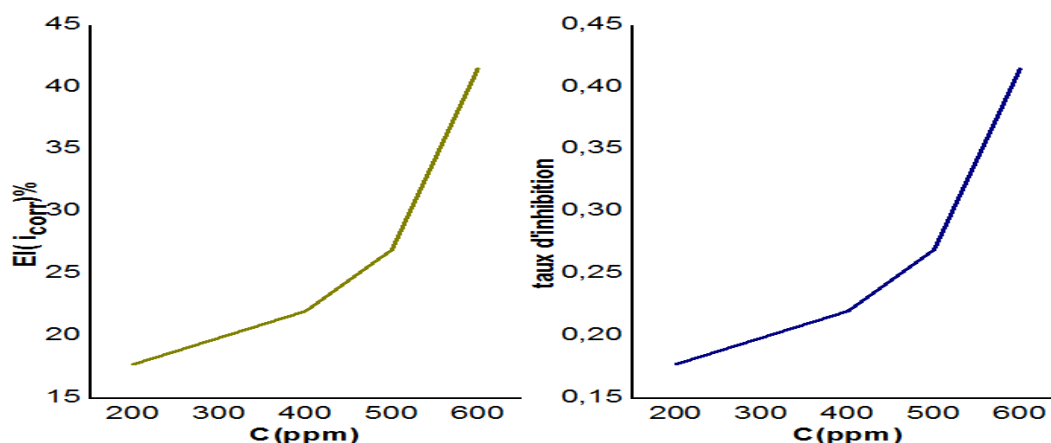


Figure IV. 15: Evolution de l'efficacité inhibitrice et le taux d'inhibition en fonction de différentes concentrations de l'extrait des écorces en milieu acide HCl 1M.

D'après les tableaux et les figures des deux inhibiteurs (feuilles et ecorces) on constate que l'efficacité inhibitrice de l'extrait d'écorces est plus grande (73,05%) que l'efficacité inhibitrice de l'extrait des feuilles (41,54%) à partir de là on peut dire que l'extrait des écorces est meilleur que l'extrait des feuilles.

1.4.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE):

Pour confirmer les résultats obtenus par la méthode électrochimique stationnaire, et pour mieux définir le mécanisme d'action de l'extrait des feuilles et des écorces comme inhibiteur de corrosion, on a utilisé une autre méthode électrochimique non-stationnaire celle de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Les résultats obtenus à l'aide de cette technique en milieu HCl 1M à différentes concentrations de l'extrait des feuilles et de l'extrait des écorces sont représentés sous forme des diagrammes de Nyquist (figure IV.16 et la figure IV.17).

A partir de ces diagrammes d'impédance, nous accédons à la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et à la capacité de la double couche (C_{dc}) et donc au taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées.

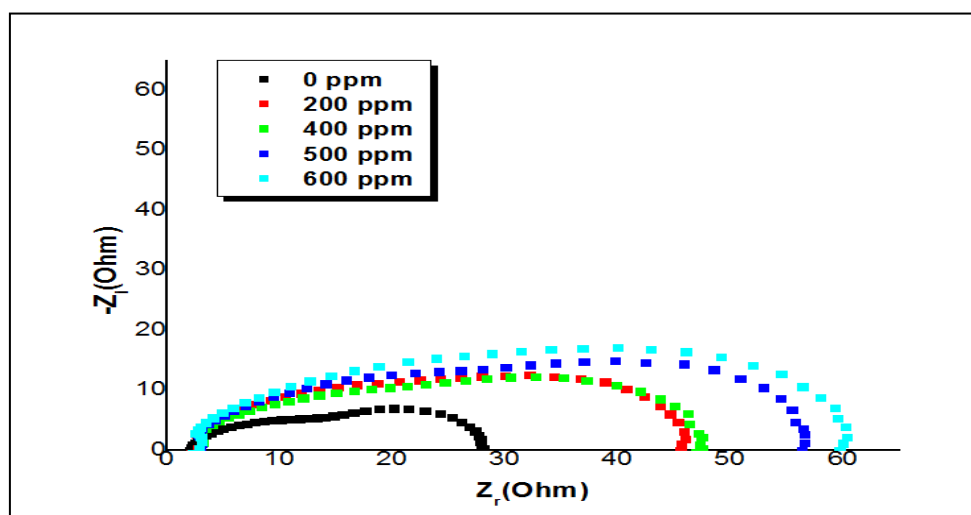


Figure IV.16: Impédance électrochimique de l'acier doux A37 dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l'extrait des feuilles (Représentation dans le plan de Nyquist).

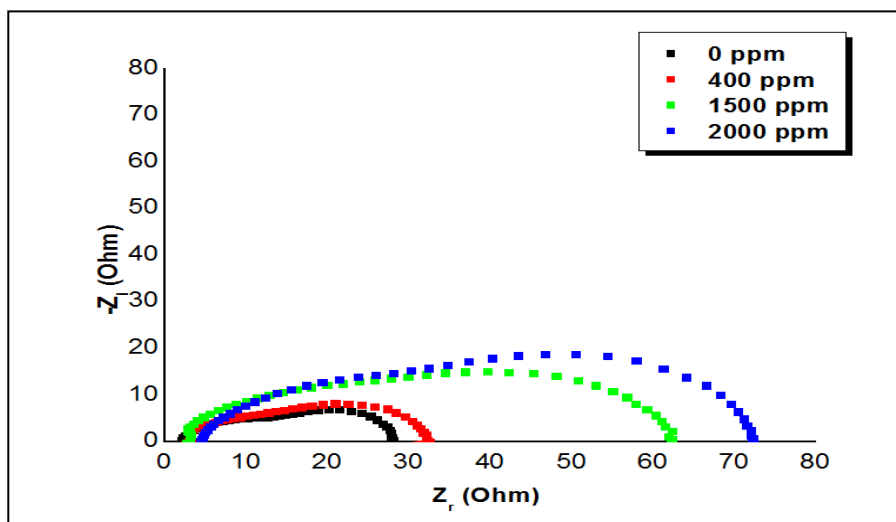


Figure IV.17: Impédance électrochimique de l’acier A37 doux dans la solution à 1M HCl et à différentes concentrations de l’extrait des écorces (Représentation dans le plan de Nyquist).

L’examen de la figure IV.16 et la figure IV.17 montre l’analogie des boucles en présence et en absence de l’inhibiteur, ce qui suggère la similarité du mécanisme de corrosion de l’acier, le demi-cercle correspond dans tous les cas à une boucle capacitive [9]. Néanmoins, les diamètres des boucles capacitatives (taille des spectres d’impédance) augmentent avec l’augmentation de la concentration de l’extrait des feuilles et des écorces, indiquant que le comportement de l’acier doux A37 vis-à-vis de la corrosion est influencé par l’ajout de cet extrait.

L’efficacité inhibitrice est calculée à partir de la résistance de transfert de charge selon la relation [10]:

$$EI_{R_{tc}} = (R_{tc}^{inh} - R_{tc}^{\circ} / R_{tc}^{inh}) \times 100 \dots\dots\dots (Eq.IV.6)$$

Où R_{tc}° et R_{tc} sont respectivement les valeurs des résistances des transferts de charges de l’acier après immersion sans et avec addition de l’inhibiteur. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l’efficacité inhibitrice pour différentes concentrations des feuilles et des écorces obtenues par spectroscopie d’impédance électrochimique (S.I.E.) sont réunies dans les tableaux IV. 3 et IV. 4.

Tableau IV. 3: Paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique décrivant le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux A37 dans 1M HCl avec différents concentrations de l'extrait des feuilles.

Paramètres C (ppm)	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	C_{dc} ($\mu F/cm^2$)	Efficacité Inhibitrice EI R_{tc} (%)
0	4,679	26,345	5,694	-
200	5,543	46,058	1,449	42,80
400	4,211	47,647	1,341	44,71
500	2,780	56,765	1,130	53,59
600	2,783	60,546	1,070	56,49

Tableau IV. 4: Paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique décrivant le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier doux A37 dans 1M HCl avec différents concentrations de l'extrait des écorces.

Paramètres C (ppm)	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($\Omega.cm^2$)	CPE ($\mu F/cm^2$)	Efficacité Inhibitrice EI R_{tc}(%)
0	4,6794	27,498	28,06	-
400	5,103	33,667	25,983	18,32
1500	2,4154	62,427	23,409	55,95
2000	22,888	73,759	17,915	62,72

Chapitre IV : Interprétation des résultats.

D'après les données présentées sur les tableaux IV.3 et IV.4. Et les figures (IV.18, IV.19 et IV.20). Les constatations sont déduites:

- ✓ Les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, la grande boucle correspond à la concentration 600 ppm pour les feuilles et 2000 ppm pour l'écorces;
- ✓ La présence d'une seule boucle capacitive est généralement interprétée comme un mécanisme de transfert de charge sur une surface hétérogène et irrégulière.
- ✓ A partir de ces diagrammes, nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et de la capacité de la double couche (C_{dc}) et par conséquent à l'efficacité inhibitrice ($EI(R_{tc})$ %) de l'inhibiteur (citrus sinensis).
- ✓ L'efficacité inhibitrice ($EI(R_{tc})$ %) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et atteint une valeur de 56,49 % pour la concentration de l'extrait des à feuilles 600 ppm et pour l'extrait d'écorces 62,72% pour une concentration de 2000 ppm.
- ✓ Les résultats de l'effet de la concentration obtenus à partir de la technique de polarisation sont en bon accord avec ceux de la SIE.

Discussion :

Les tracés des diagrammes dans le plan de Nyquist obtenus dans le système réel représentent un comportement général où la double couche à l'interface métal/solution ne se comporte pas comme un véritable condensateur. Côté métal, les électrons contrôlent la distribution de charge alors que côté solution, elle est contrôlée par les ions. Comme les ions sont beaucoup plus gros que les électrons, les ions équivalents à la charge sur le métal occuperaient un volume assez important du côté solution de la double couche. D'après les tableaux IV. 3 et IV. 4, il est clair que les valeurs de la résistance de polarisation ont augmentés et que les valeurs de la capacité ont diminués avec l'augmentation de la concentration des inhibiteurs. La diminution de la capacité, qui peut résulter d'une diminution de la constante diélectrique locale et/ou d'une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique, suggère que les molécules inhibitrices agissent par adsorption à l'interface métal/solution. Cela indiquait la formation d'un film de surface sur l'acier doux. L'inhibiteur était efficace dans une mesure raisonnable dans les environnements étudiés.

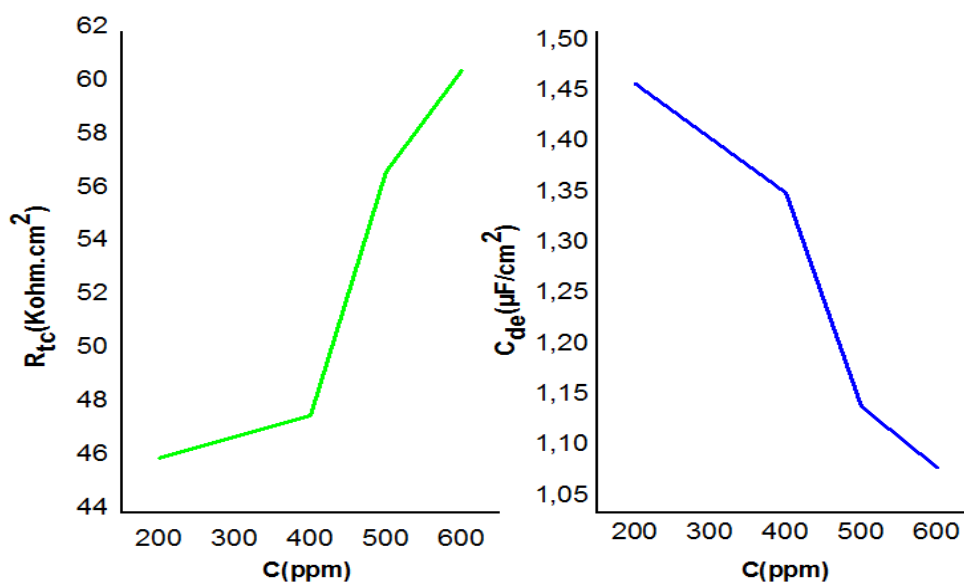


Figure IV.18: Evolution des paramètres cinétiques de l'acier A37 dans la solution à 1M HCl en ajoutant l'extrait des feuilles.

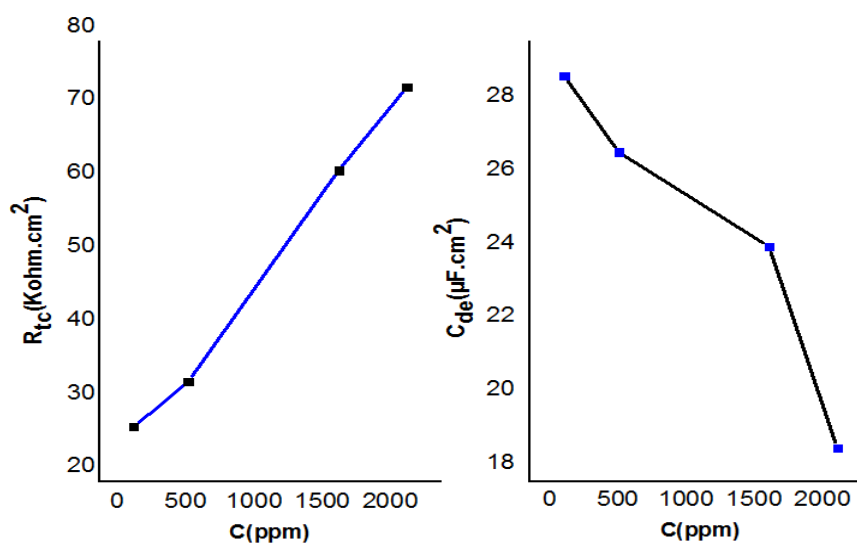


Figure IV.19: Evolution des paramètres cinétiques de l'acier A37 dans la solution à 1M HCl en ajoutant l'extrait des écorces.

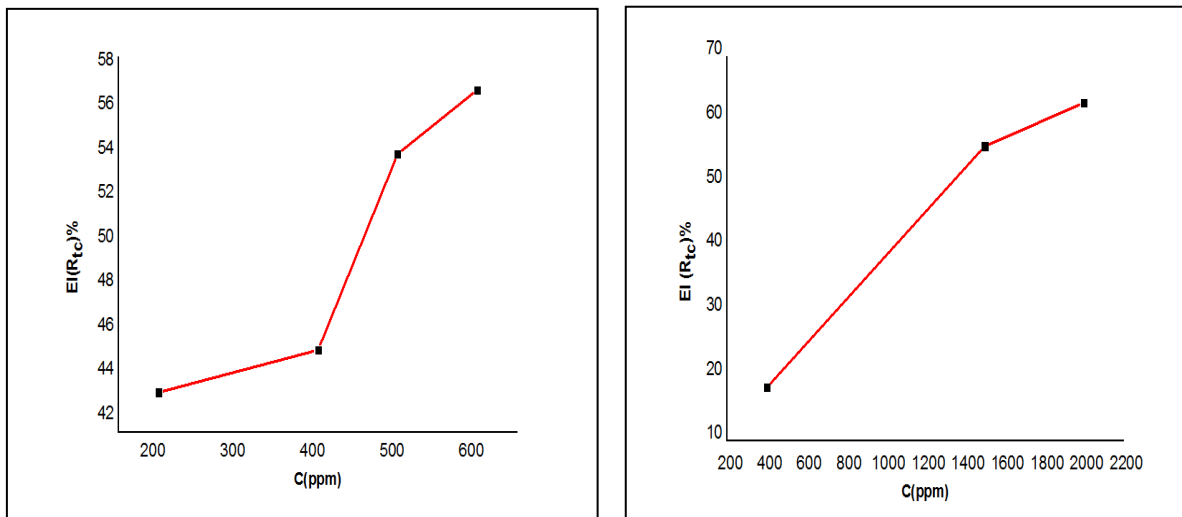


Figure IV. 20: Courbes de l'efficacité inhibitrice de la résistance de transfert de charge à différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu acide.

Circuit électrique équivalent

Le circuit électrique équivalent (CEE) représentatif dans le cas d'adsorption l'extrait des feuilles et des écorces sur l'acier doux A37 est représenté sur la figure IV.21. Ce circuit est constitué de la résistance de la solution (R_s), la capacité de double couche (C_{dl}) positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge (R_t).

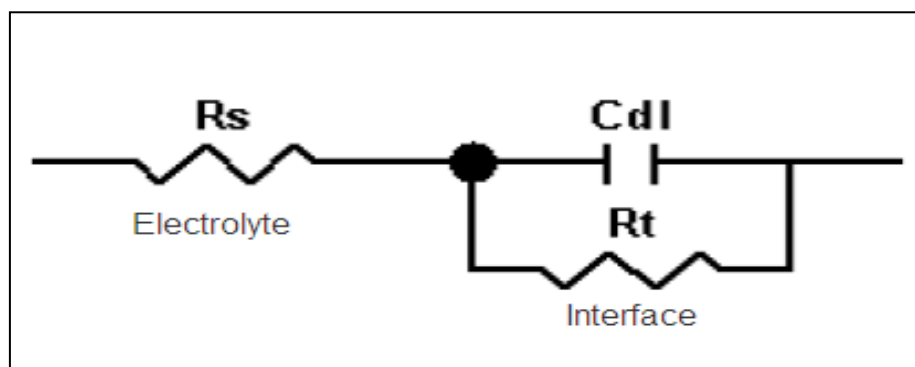


Figure IV.21: Modèle du circuit électrique équivalent utilisé dans la modélisation de l'interface: métal/solution

1.4.4 Influence du temps d'immersion de l'inhibiteur sur le comportement électrochimique de l'acier doux A37 en milieu acide

1.4.4.1 Les courbes de polarisations

L'effet de la durée d'immersion sur l'efficacité d'inhibition de l'extrait des feuilles et des écorces du citrus sinensis a été étudiée. Les courbes de polarisations de l'acier doux A37 obtenues en milieu HCl 1M avec addition de 600 ppm de l'inhibiteur feuilles pour différents temps d'immersion sont présentées sur la figure IV.22 , ainsi les courbes de polarisations du même acier en meme milieu d'étude avec addition de 2000 ppm de l'extrait d'écorces pour différents temps d'immersion sont présentées dans la figure VI.23 .Les paramètres caractéristiques de ces courbes sont présentés dans les tableaux IV.5 et VI.6.

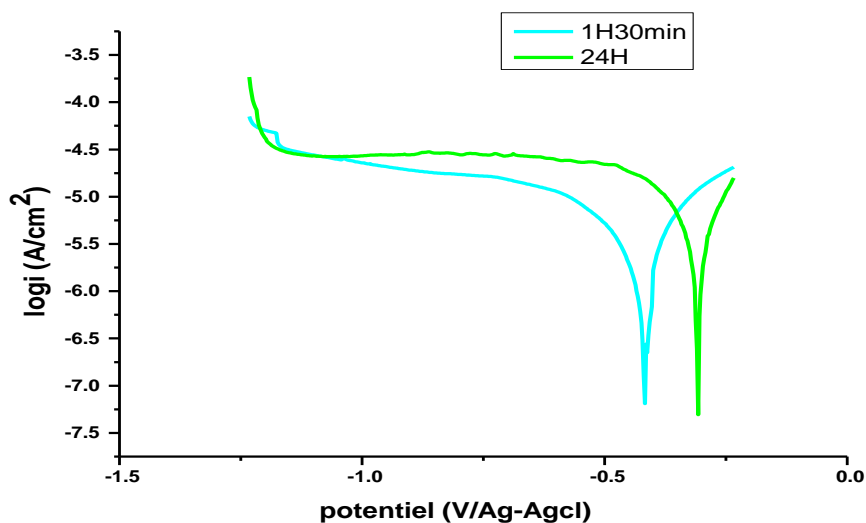


Figure IV. 22: Courbes de polarisation de l'acier A 37 en milieu HCl 1M en présence de 600 ppm d'extrait des feuilles de citrus sinensis à différents temps d'immersion.

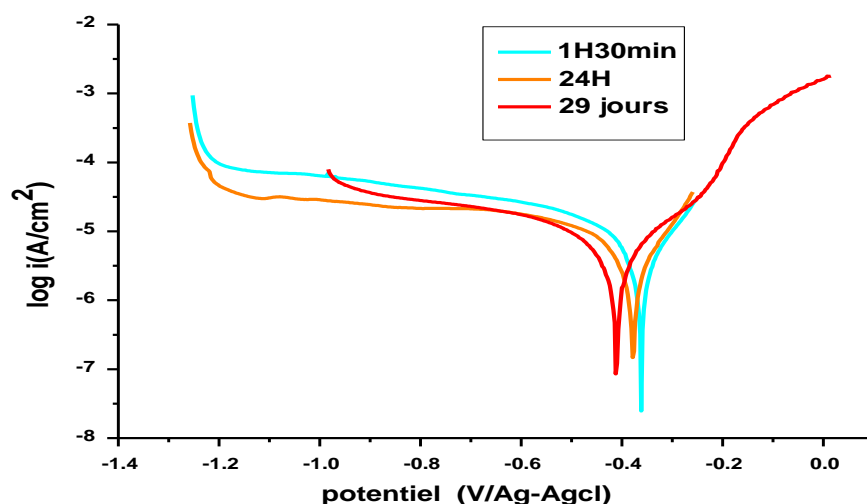


Figure IV. 23: Courbes de polarisation de l'acier A 37 en milieu HCl 1M en présence de 2000 ppm d'extrait des écorces de citrus sinensis à différents temps d'immersion.

Tableau IV. 5: Paramètres électrochimiques de l'acier doux A37 dans HCl 1M à 600 ppm d'extrait des feuilles de citrus sinensis en fonction du temps d'immersion.

Paramètres Temps (h)	E _{corr} (V/Ag-AgCl)	i _{corr} (μ A/cm ²)	R _p (K Ω .cm ²)	β _a (V/dec)	β _c (V/dec)	Efficacité inhibitrice EI i _{corr} (%)
1h30min	-0,417	2,457	16,739	0,1543	0,2450	41,54
24	-0,357	2,694	8,252	0,0968	0,1086	35,90

Tableau IV. 6: Paramètres électrochimiques de l'acier doux A37 dans HCl 1M à 2000 ppm d'extrait des écorces de citrus sinensis en fonction du temps d'immersion.

Paramètres Temps (h)	E _{corr} (V/AgAgCl)	i _{corr} (μ A/cm ²)	R _p (K Ω .cm ²)	β _a (V/dec)	β _c (V/dec)	Efficacité inhibitrice EI i _{corr} (%)
1h30min	-0,361	1,28	90,411	0,10139	0,10803	73,05
24	-0,377	1,71	11,235	0,08629	0,09051	59,31
696	-0,411	1,38	11,514	0,06964	0,07758	67,16

D'une manière générale :

- ✓ Les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) sont modifiés légèrement avec la durée d'immersion croissante vert des valeurs cathodiques pour l'extrait d'écorce;
- ✓ Augmentation des valeurs de la densité de courant de corrosion (i_{corr}) avec une diminution des valeurs de la résistance de polarisation (R_p) avec le temps d'immersion, cette variation est due à une diminution significative de l'effet de blocage des sites actifs à la surface du métal par les molécules d'inhibiteur.
- ✓ Les pentes des droites de Tafel catodiques et anodiques (β_c et β_a) ainsi que les valeurs des potentiels de corrosion (E_{corr}), sont faiblement modifiées, d'où, les deux inhibiteurs peuvent être classés comme des inhibiteurs mixtes à tendance cathodiques.
- ✓ Il y a une diminution de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion pour les deux extraits (feuilles et écorce), ce qui confirme que l'inhibiteur a commencé à perdre de ses propriétés inhibitrices.

2 Les isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est la conséquence, dans la plus part des cas, de leur adsorption. La connaissance du type d'adsorption et la détermination des grandeurs thermodynamiques caractérisant cette adsorption aide souvent à élucider le mode d'action de ces inhibiteurs. Pour cela, la valeur du taux de recouvrement de la surface du métal par l'inhibiteur adsorbé θ , est définie par la relation suivante :

$$\theta = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0} \dots\dots\dots \text{(Eq.IV.7)}$$

Où: i_{corr}^0 et i_{corr}^{inh} représentent respectivement, les densités du courant de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur. Les valeurs du taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'extrait des feuilles et écorces de citrus sinensis, obtenues à partir des mesures de polarisation, ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondant au processus d'adsorption de cet inhibiteur.

Différentes isothermes comprenant : Langmuir, Temkin et Freundlich ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (figures IV.24., IV.25, IV26, IV.27 ,IV.28 et

Chapitre IV : Interprétation des résultats.

IV.29). Les Tableaux IV.7 et IV.8 regroupent les valeurs concernant les isothermes d'adsorption pour l'acier doux A37.

Selon ces isothermes, θ est relié à la concentration en inhibiteur C_{inh} par les équations suivantes :

- ✓ Isotherme de Langmuir : $C/\theta = 1/k + C$ (Eq.IV.8)
- ✓ Isotherme de Temkin : $\theta = 1/\alpha \log KC$ (Eq.IV.9)
- ✓ Isotherme de Freundlich : $\log \theta = \log K + \alpha \log C$ (Eq.IV.10)

Où, 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.7: Les valeurs concernant les isothermes d'adsorption des feuilles de citrus *sinensis* pour l'acier doux A37.

C (ppm)	Log C	θ	Log θ	C/θ
200	2,301029996	0,1777	-0,7503125722	1125 ,492403
400	2,602059991	0,2205	-0,6565914062	1814,058957
500	2,698970004	0,2698	-0 ,5689580547	1853 ,224611
600	2,77815125	0,4154	-0,3815335078	1444,390948

Tableau IV.8: Les valeurs concernant les isothermes d'adsorption des écorces de citrus *sinensis* pour l'acier doux A37.

C (ppm)	Log C	θ	Log θ	C/θ
400	2,602059991	0,3557	-0,4489161348	1124,543154
1500	3,176091259	0,4715	-0,3265183029	3181,336161
2000	3,301029996	0,7305	-0.1363797797	2737,850787

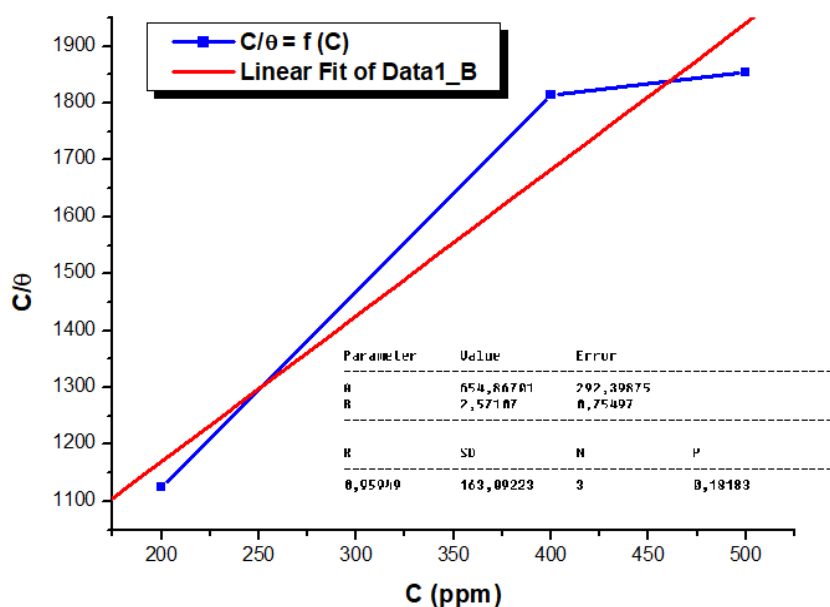


Figure IV.24 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier doux A 37 dans 1M d'HCl en présence de l'extrait des feuilles de citrus sinensis.

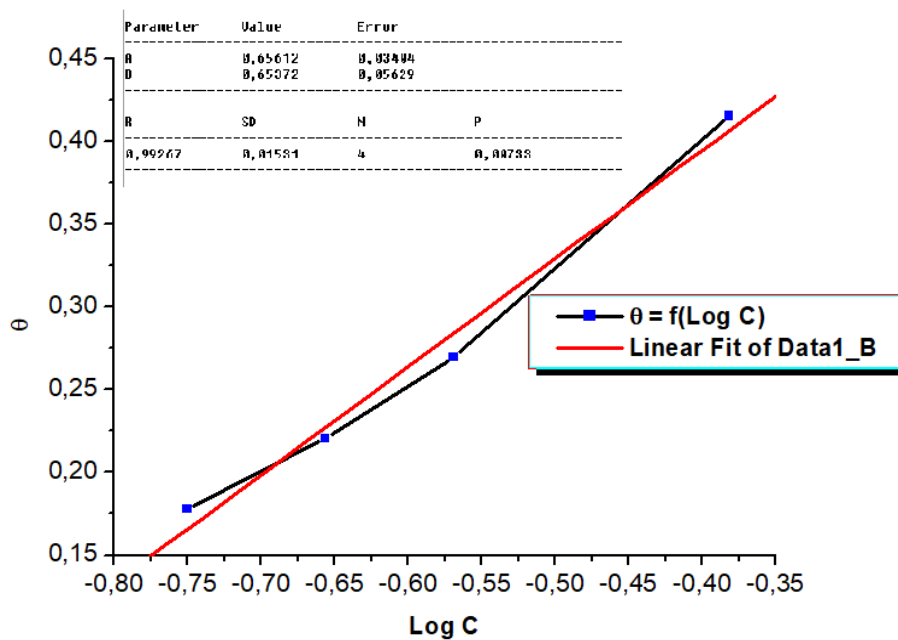


Figure IV.25: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier A 37 dans 1M d'HCl en présence de l'extrait des feuilles de citrus sinensis .

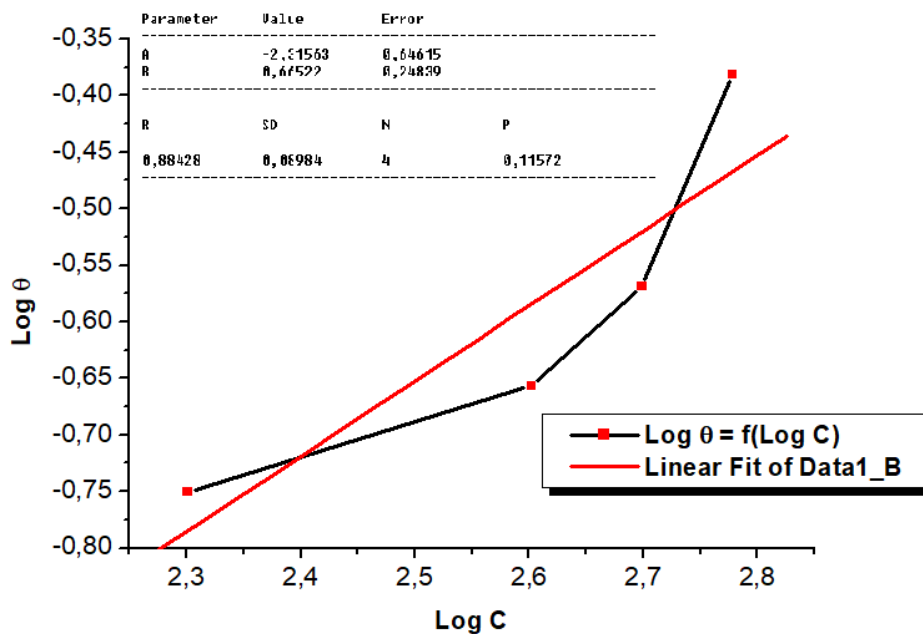


Figure IV.26: Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier A 37 dans 1M d'HCl en présence de l'extrait des feuilles de citrus sinensis.

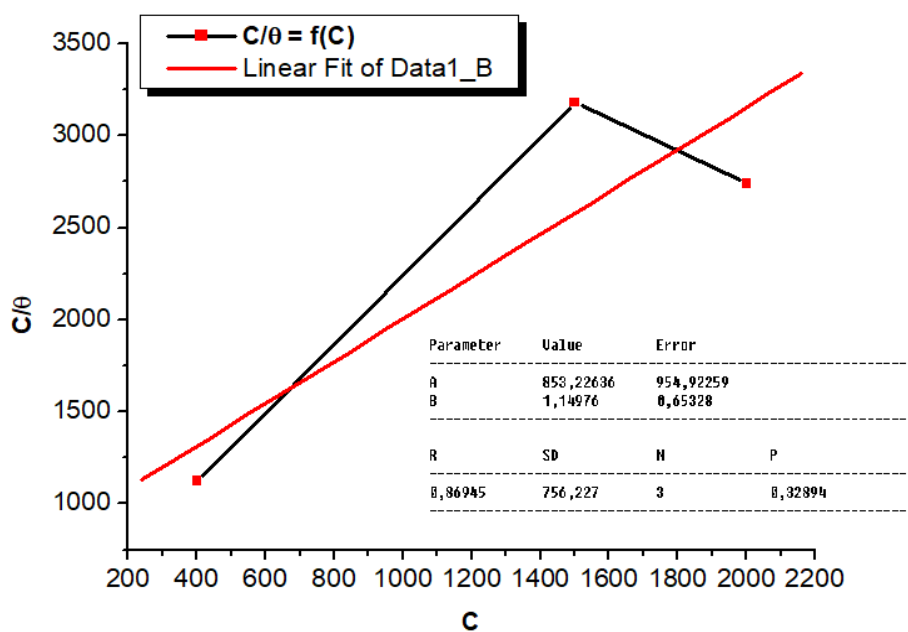


Figure IV.27: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A 37 dans 1M d'HCl en présence de l'extrait d'écorces de citrus sinensis.

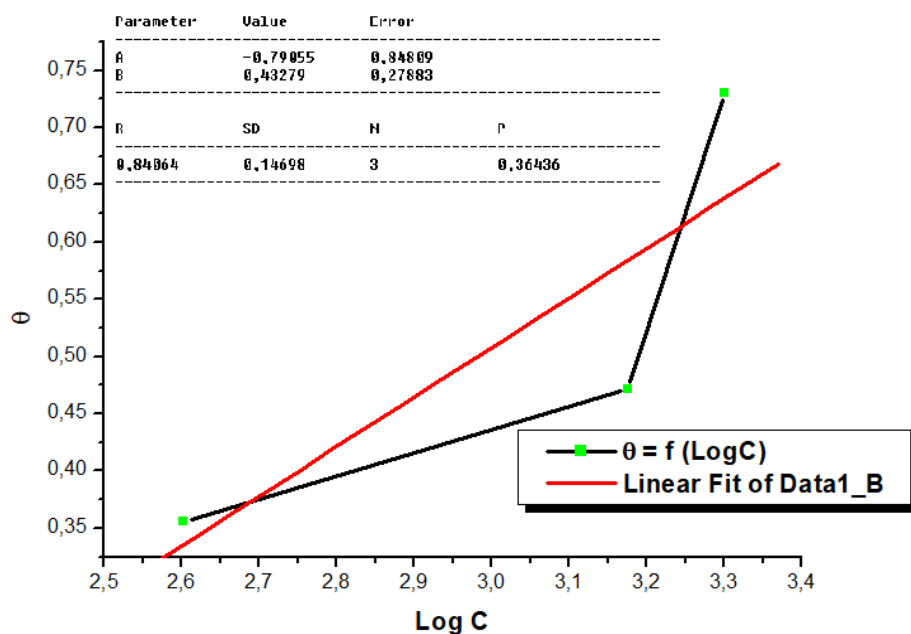


Figure IV.28: Isotherme d'adsorption de Temkin de l'acier A 37 dans 1M d'HCl en présence de l'extrait des écorces de citrus sinensis .

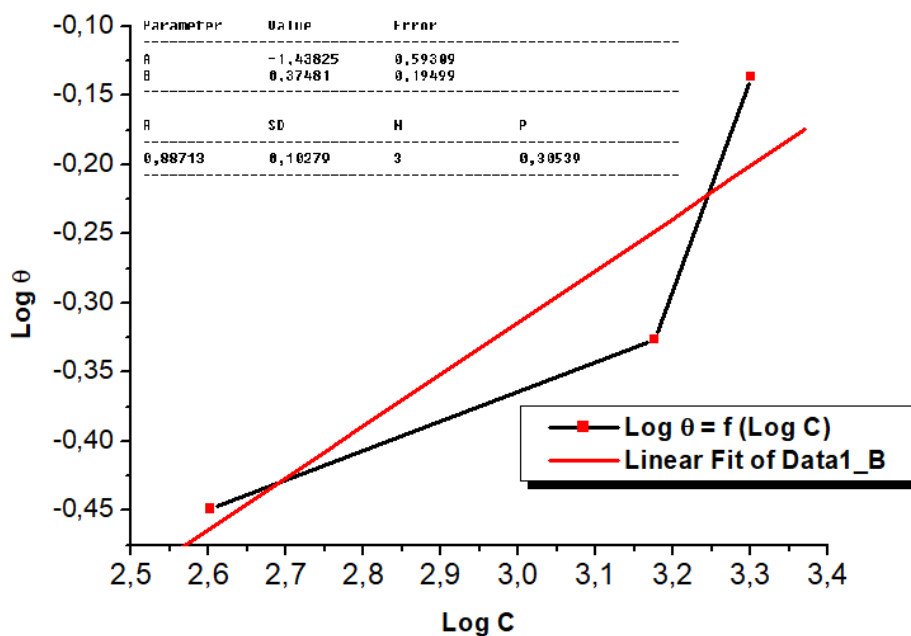


Figure IV.29: Isotherme d'adsorption de Freundlich de l'acier A 37 dans 1M d'HCl en présence de l'extrait des écorces de citrus sinensis

Les valeurs des paramètres d'adsorption déduites des diverses isothermes d'adsorption estimés des inhibiteurs étudiés dans HCl 1M sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV. 9: 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) pour feuilles de citrus sinensis.	Coefficient de corrélation (R^2) pour écorces de citrus sinensis.
Langmuir	0,95949	0,86945
Temkin	0,99247	0,84064
Freundlich	0,88428	0,88713

L'analyse des résultats et en particulier, Le coefficient de corrélation (R^2) pour choisir l'isotherme convenable. D'après le tracé des différentes isothermes on constate que R^2 pour l'isotherme de Temkin est le plus proche de l'unité par rapport aux autres modèles(0.99247) pour l'extrait des feuilles de citrus sinensis, ce qui nous a permis de dire que l'adsorption de l'extrait des feuilles de citrus sinensis sur la surface de l'acier doux A37 obéit au modèle de Temkin , contrairement à Freundlich et Langmuir.

Concernant l'extrait des écorces de citrus sinensis, nous remarquons que la valeur du coefficient de corrélation linéaire pour l'isotherme de Freundlich est proche de l'unité, ceci indique que l'adsorption de ce dernier sur la surface de l'acier doux en milieu 1M HCl, obéit à l'isotherme d'adsorption de Freundlich.

En général, 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 fournir des informations précieuses sur le mécanisme de l'inhibition de la corrosion [11].

3 Testes de présences des principes actifs

Les tests phytochimiques consistent à détecter les différentes familles de composés existantes dans la plante par les réactions qualitatives de caractérisation. Ces réactions sont basées sur des phénomènes de précipitation ou de coloration par des réactifs spécifiques.

Chapitre IV : Interprétation des résultats.

Les résultats de ce criblage photochimique sont reportés dans les Tableaux IV.10, IV.11, IV.12 et IV.13. Ils révèlent la présence ou l'absence d'un groupe.

Tableau .IV.10: Résultats des tests de Tanins dans les citrus sinensis.


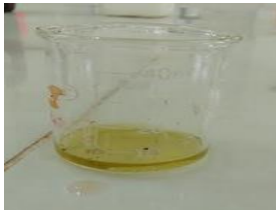
Espèce	Composé Chimique	Extrait et réactif	Résultats	Photographiés des résultats
Feuilles	Tanins	2,5ml de l'extrait de citrus sinensis (feuilles ,écorces) + 0,5ml de la solution aqueuse de FeCl ₃ à 1%	Couleur verdâtre (+)	
Ecorces	Tanins		Couleur verdâtre (+)	

Tableau .IV.11 : Résultats des tests de Saponosides dans les citrus sinensis.



Espèce	Composé Chimique	Extrait et réactif	Résultats	Photographiés des résultats
Feuilles	saponosides	3ml d'extrait +3ml d'eau distillée avec agitation on fait bouillir dans chauff ballon (65°C) soit bain marie pendant 15 à 20 minutes.	formation d'une mousse (+)	
Ecorces	saponosides		formation d'une mousse (+)	

Tableau .IV.12: Résultats des tests de Terpenoides dans les citrus sinensis




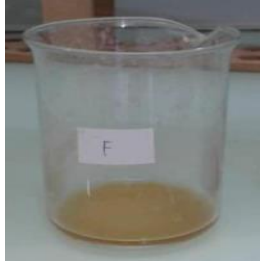
Espèce	Composé Chimique	Extrait et réactif	Résultats	Photographiés des résultats
Feuilles	Terpenoides	5 ml de solution de l'extrait + 2 ml chloroforme et 3 ml H ₂ SO ₄ .	Vert rougâtre (+)	
Ecorces	Terpenoides		brun rougâtre (+)	

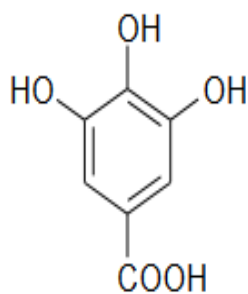
Tableau .IV.13: Résultats des tests de Flavonoïdes dans les citrus sinensis

Espèce	Composé Chimique	Extrait et réactif	Résultats	Photographiés des résultats
Feuilles	Flavonoïdes	Extrait + 3 ml NaOH et quelque gouttes HCl Couleur jaune après l'ajoute de NaOH , et couleur brun après l'ajoute de HCl	(+)	
Ecorces	Flavonoïdes		(+)	

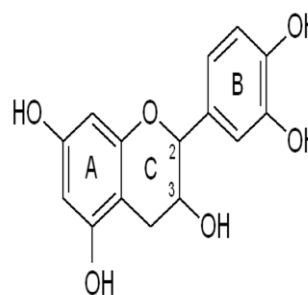
3.1 Structures des principes actifs de citrus sinensis

Plusieurs testes photochimiques ont été effectuée sur l'extrait de citrus sinensis dont on a pu apercevoir la présence des :

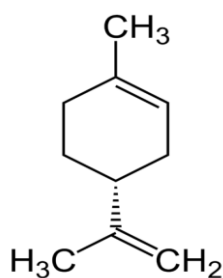
les Tanins, R-limonène, les flavonoïdes, les saponosides, les Terpenoides [12], les structures de ces composées sont présentées dans la figure IV.30 .



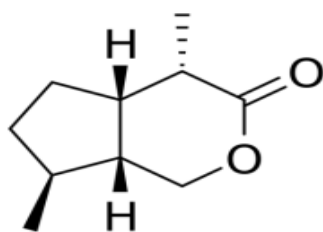
Tanins gallique



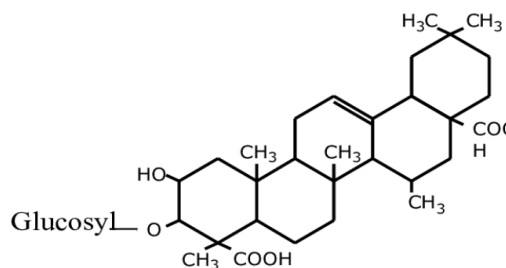
Flavonoïdes



R- Limonène



Terpenoides



Saponosides

Figure VI.30 : Structures des principes actifs de citrus sinensis.

Conclusion

Nous avons montré que les extraits des feuilles et des écorces de citrus sinensis ajoutés à un milieu acide conduit à une bonne protection de notre acier doux A37.

Les principales conclusions tirées de cette étude sont résumées dans les points suivants :

- ✓ Les extraits des feuilles et des écorces de citrus sinensis présentent un caractère d'inhibition mixte à tendance cathodique dans HCl 1 M puisqu'il induit à une diminution de la densité de courant de corrosion ainsi qu'un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Il agit par un mécanisme d'adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de l'acier par les molécules adsorbées de l'inhibiteur;
- ✓ Les résultats obtenus confirment que l'adsorption des molécules des extraits des feuilles et des écorces de citrus sinensis sur la surface du métal conduit à la formation d'un film protecteur qui entraîne l'augmentation de la résistance de transfert de charge et la diminution de la capacité de la double couche ;
- ✓ Les courbes de polarisation montrent que les extraits des feuilles et des écorces de citrus sinensis agissent comme des inhibiteurs mixtes à tendance cathodiques, et qu'ils s'adsorbent sur la surface de l'acier A37 selon l'isotherme de Temkin pour l'extrait des feuilles et l'isotherme d'adsorption de Freundlich pour l'extrait des écorces dans le milieu étudié ;
- ✓ Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice obtenue pour l'extrait des écorces est supérieure à l'efficacité inhibitrice de l'extrait des feuilles de citrus sinensis ;
- ✓ Les résultats trouvés par les méthodes électrochimiques stationnaires et les méthodes transitoires sont en très bon accord.

Référence bibliographique

- [1] N. O. Obi-Egbedi, I. B. Obot, A. O. Eseola, *Arabian Journal of Chemistry.*, 10, 2010.
- [2] Y. K. Agrawal, J.D.Talati, M.D.Shah, M.N.Desai, N.K.Shah. *Corrosion Science* ,46, 633, 2004.
- [3] K. Rahmouni, thèse de doctorat d'état. « Etude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce», 2005.
- [4] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, M. Salavati-Niasari, *Mat.Chem.et Phys*, 153, 2008
- [5] Fouda, A.S.; Eissa, M.; El-Hossiany, A. Ciprofloxacin as Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* 13, 11096–11112, 2018.
- [6] Fouda, A.S.; Abd El-Maksoud, S.A.; El-Hossiany, A.; Ibrahim, A. Effectiveness of Some Organic Compounds as Corrosion Inhibitors for Stainless Steel 201 in 1M HCl: Experimental and Theoretical Studies. *Int. J. Electrochem. Sci.* 13, 9826–9846, **2018**
- [7] R. Haldhar, D. Prasad, A. Saxena, et al. Valeriana wallichii root extract as a green & sustainable corrosion inhibitor for mild steel in acidic environments: experimental and theoretical study. *Mater Chem Front.* 2:1225–1237, 2018.
- [8]. El Mounsi, H. Elmsellem, A. Aounit, H. Bendaha, M. Mimouni, T. Ben Hadda, H.Steli, M. Elazzouzi, Y. EL Ouadi and B. Hammouti, Anti-corrosive properties of Nigella sativa L extract on mild steel in molar HCl solution, *Der PharmaChemica*, 7(6):64-70. 2015.
- [9]. M. Ehteshamzadeh, A. H.Jafari, EsmeelNaderia, M.G. Hosseini , *mater chemphys*, 113, 936-993, 2009.
- [10] K. Morakchi, A. Hamel, A. Zazoua, R. Kherrat, *Revue des Energies Renouvelables*, 357,2008
- [11] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel in hydrochloric acid system, *Corros. Sci.* 47, p.2915–2931,2005.
- [12] A.Y.El-Etre, *mater. chem. phys*, 108,278-282,2008.

Conclusion générale

Conclusion générale

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

L'objectif de ce travail était d'étudier l'inhibition de la corrosion d'un acier doux A37 en milieu acide (HCl 1M) et l'utilisation d'un composé végétal « citrus sinensis » étant un inhibiteur vert, qui avait un effet sur la surface de notre acier.

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire s'articulent autour de deux axes principaux :

- ✓ Le premier décrit la synthèse de l'extrait de citrus sinensis « feuilles, écorces ». La caractérisation de ces extraits a été réalisée au moyen des méthodes d'analyse spectroscopiques telles que le Microscope optique, l'infrarouge, et UV-VIS.
- ✓ Le deuxième axe consiste à déterminer l'efficacité inhibitrice des extraits de ces inhibiteurs organiques feuilles et écorces sur la tenue à la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique par différentes techniques, à savoir les courbes de polarisation et la spectroscopie l'impédance électrochimique.

L'étude électrochimique de la corrosion nous a permis de conclure:

- ✓ Que la densité de courant de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration des extraits des feuilles et des écorces, contrairement à la résistance de polarisation.
- ✓ Les courbes de polarisation montrent que ces inhibiteurs agissent comme des inhibiteurs de type mixtes avec prédominance cathodiques.
- ✓ La S.I.E. confirme et complète les résultats obtenus par les courbes de polarisation. En effet, nous constatons que la résistance de transfert de charges (R_{tc}) augmente avec l'addition des deux extraits dans le milieu corrosif, tandis que la capacité de la double couche (C_{dc}) diminue avec l'augmentation de la concentration. Cela est

Conclusion générale

dû à l'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique ralentissant ainsi le processus de corrosion.

Les deux extraits « feuilles et écorces » de citrus sinensis sont des excellents inhibiteurs pour l'acier doux en milieu acide chlorhydrique, même à des très faibles concentrations. Les essais électrochimiques ont montrés la bonne efficacité inhibitrice pour une concentration optimale de 2000 ppm à 73 % dans le cas des écorces.

Les inhibiteurs agissent par adsorption à la surface de l'acier, cette adsorption suit l'isotherme de Temkin pour l'extrait des feuilles de citrus sinensis et pour l'extrait des écorces l'isotherme de Freundlich est plus proche. Les valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption d'inhibiteurs peuvent fournir des informations précieuses sur le mécanisme de l'inhibition de la corrosion.

Ces études sont complétées par les tests phytochimiques qui consiste à détecter les différentes familles de composés existantes dans la plante par les réactions qualitatives de caractérisation.

Plusieurs perspectives peuvent être retenues à l'issue de ce travail:

- ✓ Soit pour l'utilisation les inhibiteurs verts tel que les citrus sinensis « feuilles et écorces » comme un inhibiteur de corrosion économique et écologique pour les aciers doux.
- ✓ soit pour développer de nouvelles approches dans le domaine des inhibiteurs verts et biodégradables non polluants dont l'emploi pourra être de plus en plus souvent souhaité dans les années à venir, en raison de leur caractère éco-compatible ou de leur faible coût; il s'agit là d'un champ d'investigation assez nouveau et pour lequel il apparait intéressant d'entreprendre des études suivies afin d'établir en particulier les potentialités de nouveaux composés, de mieux comprendre les mécanismes par lesquels ils agissent en tant qu'inhibiteurs de corrosion, et de déterminer les éventuelles limites d'utilisation possibles, en particulier selon les conditions de température .