



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté Des Sciences Exactes Et Des Science De La Nature et de la Vie  
Département Des Science De La Nature

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Science De La Matière  
Filière : Chimie  
Spécialité : Chimie Des Matériaux

---

Présenté par :  
**Daraf Mourad & Rechid Sohaib**

Étude électrochimique de l'efficacité inhibitrice des huiles sur la  
corrosion de l'aluminium

---

## Jury :

Mme	Ouassaf Mebarka	MCB	Université Med Khider Biskra	Présidente
Mme	Boucetta Farida	MAA	Université Med Khider Biskra	Rapporteur
Mr	Djail kamel	MAA	Université Med Khider Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019-2020

## ***Remerciements***

*Avant tous nous remercierons ALLAH le tout puissant qui nous a donné le courage et la force pour surmonter les difficultés durant notre étude.*

*Plus particulièrement, nous remercierons Mme Farida Boucetta pour son encadrement continu, pour les remarques constructives qu'elle nous a fournies ainsi que pour ses précieux conseils durant toute la période de la réalisation de ce mémoire.*

*On tient à remercier aussi Mme Ouassaf Mebarka pour avoir accepté de présider notre jury de soutenance.*

*On tient à remercier également monsieur Djail kamel pour avoir accepté d'être examinateur de ce modeste travail.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans notre étude.*

*Enfin nous remercierons tous ce qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.*



## **DEDICACES**

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère « **Zineb Daraf** »*

*A mon père « **Abdrahmanne** » école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.*

*Que dieu les gardes et les protège.*

*A mes frères : **Imed eddine, Haroun et Khalil***

*A mes amies : Mohamed Elbachir, Sif eddine, Saleh, Mehdi, Nadjeh, Ilhem, Lydia, Aboud, Mohamed, Okba et Hamza.*

*A ma grand-mère, mes oncles et mes tantes*

*A toute promotion « Master 2 » Chimie des Matériaux 2020.*

*A tous ceux qui me sont chères. A tous ceux qui m'aiment.*

*A tous ceux que j'aime.*

*Daraf Mourad*



*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents que dieu les garde qui  
sont sacrifient pour mon bonheur et ma  
réussite pendant mes études.*

*A ma grande famille chacun par son nom.*

*A tous mes ami(e)s.*

*A toute personne ayant contribué de près  
ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Rechid Sohaib*

# *Sommaire*

---

## ***SOMMAIRE***

***Remerciements***

***Dédicaces***

***Sommaire***

***Liste des figures***

***Liste des tableaux***

***Liste des abréviations***

***Liste des équations***

### ***Introduction Générale***

Introduction générale .....	1
Références bibliographiques .....	3

### ***CHAPITRE I : La Corrosion***

I.1. Introduction .....	4
I.2. Définition.....	4
I.2.1.L'origine de la corrosion .....	4
I.2.2. Impact économique de la corrosion des métaux.....	5
I.3.Les type de corrosion .....	5
I.3.1.Corrosion chimique (sèche) .....	5
I.3.2.Corrosion biochimique (bactérienne) .....	5

I.4. Les formes de corrosion .....	6
I.4.1. Corrosion uniforme (généralisée) .....	6
I.4.2. La corrosion localisée .....	6
I.4.3. La Corrosion galvanique (contact) .....	7
I.4.4. Corrosion par piqûre .....	7
I.4.5. Corrosion inter-granulaire .....	8
I.4.6. Corrosion érosion .....	8
I.4.7. Corrosion caverneuse .....	9
I.4.8. Corrosion-fatigue .....	9
I.4.9. Corrosion sous contrainte .....	10
I.4.10. La corrosion sélective .....	10
I.4.11. Corrosion frottement (tribocorrosion) .....	11
I.4.12. Corrosion par l'hydrogène .....	11
I.4.13. la corrosion feuilletant .....	11
I.5. Aspect électrochimique de la corrosion .....	11
I.6. Facteurs de corrosion .....	12
I.6.1. Influence du pH .....	14
I.6.2. Effet de la température .....	14
I.6.3. Régime hydrodynamique .....	14
I.6.4. La salinité .....	14
I.7. Protection contre la corrosion .....	14

I.7.1. Mesures préventives .....	15
I.7.1.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux .....	15
I.7.1.2. Protection par une forme adaptée des pièces .....	15
I.8. Autre Moyens de lutte contre la corrosion .....	16
1.8.1. Protection par revêtements .....	16
1.8.2. Protection électrochimique .....	17
1.8.3. Protection par inhibiteurs de corrosion .....	17
Références Bibliographiques .....	18

## ***CHAPITRE II : Les Inhibiteurs***

II.1. Introduction .....	21
II.2. Définition .....	21
II.3. Les propriétés des inhibiteurs .....	21
II.4. Classification des inhibiteurs .....	21
II.4.1. Nature des molécules de l'inhibiteur .....	23
II.4.1.1. Les inhibiteurs organiques .....	23
II.4.1.2. Les inhibiteurs minéraux (inorganiques) .....	23
II.4.2. Par domaine d'application .....	24
II.4.3. Par réaction électrochimique partielle .....	24
II.4.3.1 Inhibiteurs anodiques ou passivants .....	24
II.4.3.2. Les inhibiteurs cathodiques .....	24
II.4.3.3. Les inhibiteurs mixtes .....	24
II.4.4. Par mécanisme réactionnel .....	25



II.4.4.1.Par adsorption.....	25
II.4.4.2.Par précipitation d'un film .....	26
II.4.4.3.Par passivation.....	26
II.4.4.4.Par élimination de l'agent corrosif.....	26
II.5. Généralité sur les huiles essentielles .....	26
II.5.1 Définition .....	26
II.5.2. Localisation d'une huile essentielle dans la matière végétale.....	27
II.5.3. Propriétés et caractéristiques des huiles essentielles .....	28
II.6. Extraction des huiles essentielles .....	28
II.6.1. Hydrodistillation.....	29
II.6.2. L'entraînement à la vapeur d'eau .....	30
II.6.3. L'hydrodiffusion .....	31
II.6.4.Extraction par du CO <sub>2</sub> supercritique .....	32
II.6.5.Extraction par un solvant organique volatil .....	32
II.6.6.Extraction assistée par micro-onde .....	33
II.6.7.L'expression à froid .....	34
II.7.Le citron .....	34
II.7.1.Introduction .....	34
II.7.2. Description botanique .....	35
II.7.3.Classification et caractéristiques .....	36
II.7.4.Propriétés.....	37
Références Bibliographiques .....	38

### ***CHAPITRE III : Condition et Méthode Expérimental***

III.1. Introduction.....	41
III.2. Conditions expérimentales .....	41
III.2.1. Matériau utilisé .....	41
III.2.2. Préparation des échantillons .....	42
III.2.3. Milieu d'étude .....	43
III.2.4. Extraction de l'huile essentielle .....	44
III.2.4.1. Méthode hydro-distillation .....	44
III.2.4.2. Extraction liquide- liquide.....	44
III.3. Méthode expérimental .....	48
III.3.1. La gravimétrie .....	48
Références Bibliographique.....	50

### ***CHPITRE IV : Résultat et Discussion***

IV.1. Introduction.....	51
IV.2. Extraction d'huile de zeste de citron .....	51
IV.2.1. Propriétés organoleptiques de l'huile essentielle .....	51
IV.2.2. Détermination du rendement de l'huile essentielle.....	51
IV.3. Etude gravimétrique.....	51
IV.3.1. Effet de la concentration .....	51
IV. 3. 2. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.....	54

IV.4. Isothermes d'adsorption..... 57

***Conclusion générale***

Conclusion générale..... 59

## Liste des figures

---

### Chapitres I :

<u>Figure I.1</u> : Corrosion uniforme .....	06
<u>Figure I.2</u> : Corrosion localisée .....	07
<u>Figure I.3</u> : corrosion galvanique de l'aluminium par couplage avec le bronze.....	07
<u>Figure I.4</u> : Exemple de corrosion par piqûre sur un produit en acier inoxydable.....	08
<u>Figure I.5</u> : Corrosion inter granulaire d'un inox par HCl.....	08
<u>Figure I.6</u> : Corrosion-érosion dans une zone turbulente .....	09
<u>Figure I.7</u> : Corrosion caverneuse.....	09
<u>Figure I.8</u> : Corrosion sous contrainte.....	10
<u>Figure I.9</u> : Corrosion sélective.....	10
<u>Figure I.10</u> : Corrosion de fer en milieux aqueux.....	12

### Chapitre II :

<u>Figure II.1</u> : Classement des inhibiteurs de corrosion .....	22
<u>Figure II.2</u> : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	23
<u>Figure II.3</u> : Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentielle de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte .....	25
<u>Figure II.4</u> : Représente les différentes molécules pour une seule essence.....	26
<u>Figure II.5</u> : Les étapes de l'obtention d'une huile essentielle.....	29
<u>Figure II.6</u> : Dispositif de l'hydro-distillation.....	29
<u>Figure II.7</u> : L'entraînement à la vapeur d'eau .....	30
<u>Figure II.8</u> : L'hydro-diffusion.....	31
<u>Figure II.9</u> : montage d'extraction par le CO <sub>2</sub> supercritique .....	31
<u>Figure II.10</u> : appareil de Soxhlet et appareil de Lickens-Nickerson.....	32
<u>Figure II.11</u> : Extraction assistée par micro-onde.....	33
<u>Figure II.12</u> : Photo du dispositif de l'expression à froid .....	33
<u>Figure II.13</u> : Feuilles, fleurs et fruits de citron .....	34
<u>Figure II.14</u> : Caractéristiques morphologiques d'un citrus .....	35

### Chapitre III:

<u>Figure III.1</u> : Dispositif de Dégraissage électrolytique.....	41
<u>Figure III.2</u> : Photographie des échantillons avant le polissage .....	42
<u>Figure III.3</u> : Photographie des échantillons après le dégraissage électrolytique .....	43
<u>Figure III.4</u> : Dispositif d'extraction par hydro distillation.....	44

<u>Figure III.5</u> : Extraction liquide-liquide .....	45
<u>Figure III.6</u> : Dispositif d'évaporateur rotatif (ou rotavap).....	46
<u>Figure III.7</u> : protocole expérimentale de la méthode hydro-distillation. ....	47

## **CHAPITRE IV**

<u>Figure IV.1</u> : Variation de la vitesse de corrosion de l'aluminium dans l'acide $H_3PO_4$ 1M sans et avec addition d'huile de zeste de citron à différentes concentrations à 24h.....	53
<u>Figure IV. 2</u> : Evolution du taux d'inhibition de l'aluminium dans l'acide $H_3PO_4$ 1M sans et avec addition d'huile de zeste de citron à différentes concentrations à 24h.....	53
<u>Figure IV.3</u> : Variation de la perte de masse de l'aluminium en fonction du temps d'immersion en absence et présence d'huile de zeste de citron dans $H_3PO_4$ (1M).....	55
<u>Figure IV.4</u> : Variation de la vitesse de corrosion de l'aluminium en fonction du temps d'immersion en absence et présence d'huile de zeste de citron dans $H_3PO_4$ (1M).....	56
<u>Figure IV.5</u> : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de temps.....	56
<u>Figure IV.6</u> : Variation de $C/\theta$ en fonction de la concentration C d'huile de zeste de citron.....	58

---

## *Liste des Tableaux*

---

Tableau. I.1: Facteur de corrosion .....	13
Tableaux.III.1 : Montre les données physiques et les propriétés de l'aluminium.....	43
Tableaux.IV.1 : les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations d'huile de zeste de citron.....	52
Tableaux.IV.2 : Evolution des Perte de masse, des Vitesses de Corrosion et Efficacités Inhibitrices de l'aluminium dans l'acide $H_3PO_4$ 1M sans et avec addition d'huile de zeste de citron à différentes concentrations.....	54

---

## *Liste des abréviations*

---

O<sub>2</sub> : Le dioxygène.

H<sub>2</sub>S : Le sulfure d'hydrogène.

CO<sub>2</sub> : Le dioxyde de carbone.

Ox : Oxydation

Red : Réduction

Ph : Le potentiel hydrogène

HCl : acide chlorhydrique.

Cl<sup>-</sup> : L'ion chlorure

OH<sup>-</sup> : Hydroxyde

Fe<sup>+2</sup> : L'ion de fer (II)

NH<sub>3</sub> : L'ammoniac.

PVD : Dépôt en phase vapeur.

CVD : Dépôt en phase chimique.

(-NH<sub>2</sub>) : Le radical amine.

(-SH) : Le radical mercapto.

(-OH) : Le radical hydroxyle.

(-COOH) : Le radical carboxyle.

HE : Huile Essentielle.

l'AFNOR : Association française de normalisation.

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : Carbonate de sodium

Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : Phosphate de sodium

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : L'acide phosphorique

NaCl : Chlorure de Sodium

MgSO<sub>4</sub> : Sulfate de Magnésium

RHE : Rendement en huile essentielle

V<sub>corr</sub> : Vitesse de corrosion.

m : la masse.

S : la surface.

t : le temps.

V<sub>inh</sub> : La vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

E% : efficacité inhibitrice.

---

## *Liste des équations*

- 
- $M \longrightarrow M^{+n} + n e^{-}$ ..... (eq 01)
  - $Ox + né \longrightarrow Red$ ..... (eq 02)
  - $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2 e^{-}$ ..... (eq 03)
  - $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4 (OH^{-})$ ..... (eq 04)
  - $RHE (\%) = [M'/M] \times 100$ ..... (eq 05)
  - $V = \Delta MS.t$ ..... (eq 06)
  - $\Delta M = M1 - M2$ ..... (eq 07)
  - $E(\%) = [(V - V_{inh}) / V] \times 100\%$ ..... (eq 08)
  - $\theta = 1 - \frac{V_{inh}}{V}$ ..... (eq 09)
-



# *Introduction Générale*

---

## *Introduction générale*

Le terme corrosion provient du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer. La corrosion, au sens large, peut s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve. Elle résulte d'interactions physico-chimiques entre le matériau métallique et son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc.). Observé depuis toujours, ce phénomène n'est étudié scientifiquement que depuis 1830. [1].

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Les inhibiteurs peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs [2]. Les inhibiteurs 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.

Sachant que les inhibiteurs verts font l'objet d'une grande attention dans le monde de l'industrie et vue leurs non toxicité et efficacité dans le domaine de la corrosion. Un grand nombre, de composés organiques, a été étudié pour examiner leur potentiel d'inhibition de la corrosion. Toutes ces recherches révèlent que les composés organiques, en particulier ceux qui contiennent les atomes N, S et O, ont montré une efficacité d'inhibition significative, la plupart de ces composés sont non seulement couteux mais aussi toxiques pour les êtres vivants. Ces effets toxiques ont conduit à envisager l'utilisation de produits naturels écologiques et inoffensifs comme des agents anticorrosifs. De nombreuses substances écologiques inhibitrices de la corrosion ont été développées, allant des terres rares [3,4] aux composés organiques [5].

A ce jour, plus de 4000 articles ont traité des extraits naturels de différentes parties de plantes (tiges, feuilles et graines), comme inhibiteurs de corrosion, des métaux et leurs alliages, dans différents milieux corrosifs [6].

Dans le cadre de ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'aluminium. L'aluminium et ses alliages trouvent une large variété d'applications conduisant à la combinaison des propriétés physiques, mécaniques et chimiques telles que les conductivités électrique et thermique, la densité basse, la ductilité élevée, la stabilité pour les traitements de surface, la bonne résistance à la corrosion, la facilité de recyclage. Les données sur la corrosion générale et localisée rencontrées couramment dans des conditions telles que les métaux exposés à l'atmosphère, les environnements marins, les sols et les fluides internes (fluides de refroidissement) peuvent être utilisées pour prédire la durée de vie de la structure soumise à la corrosion. Avec l'évolution de la technologie de surveillance et d'inspection, de telles données sont de plus en plus disponibles. [7]

L'objectif de notre travail est d'étudier l'interaction entre l'extrait de zeste de citron et la surface de l'aluminium dans un milieu acide ( $H_3PO_4$  1M) à température ambiante.

Notre travail sera donc réparti en deux parties :

- La première partie c'est la partie bibliographique est subdivisée en deux chapitres : dans le premier chapitre une généralité sur la corrosion et dans le deuxième chapitre on décrit l'inhibiteur, Généralité sur les huiles essentielles et Les méthodes d'extractions des huiles essentielles.

- La deuxième partie c'est la partie expérimentale est subdivisée en deux chapitres: Dans le troisième chapitre nous développerons le matériel et les méthodes électrochimiques utilisées pour ce travail (Extraction, inhibition la corrosion de l'aluminium par l'huile essentielle de zeste de citron). Enfin le quatrième chapitre consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenus.

Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives à entreprendre pour approfondir l'étude.

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

## *Références Bibliographiques*

- [1] [LAM 1994] J.J. Lamoureux, Précis de Corrosion, MASSON, (1994).
- [2] F. Khoukhi, « étude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasique (eau, huile et gaz) », Mémoire de magister, Université de Boumerdes, Algérie (2008).
- [3] M. Bethencourt, F.J.Botana, J.J.Calvino, M. Marcos, M. A.Rodriguez et Chacon, «Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminum alloys:a review,» Corrosion science, vol. 40, n° 111, pp. 1803-1819, 1998.
- [4] M. Areas, A. Conde et J. Damborenea, «Cerium a suitable green corrosion inhibitor for tinplate,» Corrosion science, vol. 44, p. 511–520, 2002.
- [5] E. Cano, P.pinilla, J.polo et P. Bastidas, «Copper a suitable green corrosion inhibition by fast green ;fuchsin acid and basic compound in citric acid solution,» Material corrosion, vol. 54, p. 222–228, 2003.
- [6] P. Raja et M. Sethuraman, «Natural product as corrosion inhibitor for metals in media,» Materials letters, vol. 62, p. 113, 2008.
- [7] Clinton Chinogurei Memoire De Master En Génie Chimique Propriétés Inhibitrices De L'huile De Cade Sur La Corrosion De L'aluminium Universite Badji Mokhtar-Annaba 2018

*Chapitre I*  
*La Corrosion*

---

## I.1. Introduction

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites: production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc [1]. La corrosion est un grand problème mondiale touche tous les secteurs sur tous dans l'industrie pétrolière, dans ce chapitre on peut présenter quelques notions principaux sur la corrosion, ces types, ces formes et les facteurs qui dues de cette problèmes [2].

## I.2. Définition

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même. Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliage à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation. Selon le milieu, la corrosion est dite sèche quand elle apparaît dans les environnements gazeux et humide, lorsqu'elle a lieu dans les électrolytes liquides [3,4].

### I.2.1.L'origine de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement. Les différents paramètres qui favorisent la corrosion d'un matériau sont :

- Composition chimique et microstructure du métal.
- Composition chimique de l'environnement.
- Paramètres physiques (température, irradiation, etc.)
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.) [5].

Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant [6].

### **I.2.2. Impact économique de la corrosion des métaux**

La corrosion est un domaine bien plus vaste qui touche toutes sortes de matériaux (métaux, céramiques, polymères) dans des environnements variables (milieu aqueux, atmosphère, hautes températures). La corrosion des équipements et des matériaux causent de grands dégâts dans tous les secteurs : bâtiment, génie civil, transport, communication, industries chimique et pétrolière [7]. On évalue le coût de la corrosion à 4% environ du produit national brut [8].

### **I.3. Les types de corrosion**

Selon la nature de l'environnement et le comportement du métal, on peut définir le type de corrosion. En général, on peut résumer les différents processus de la corrosion comme suit :

#### **I.3.1. 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 action des gazeux ( $O_2$ ,  $H_2S$  et  $CO_2$ ). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température [6,9].

#### **I.3.2. 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].

#### **I.3.3. Corrosion électrochimique (humide)**

Le milieu ici est conducteur du courant électrique, on rencontre cette corrosion en milieu naturel (eau douce, eau de mer, pluie) et en milieu artificiel (installation de produits chimiques, d'engrais, de produits alimentaires). Dans la corrosion

électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables, Elles se produisent simultanément [11].

#### I.4. Les formes de 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.

##### I.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon (figure I.1). Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [12]. Cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.

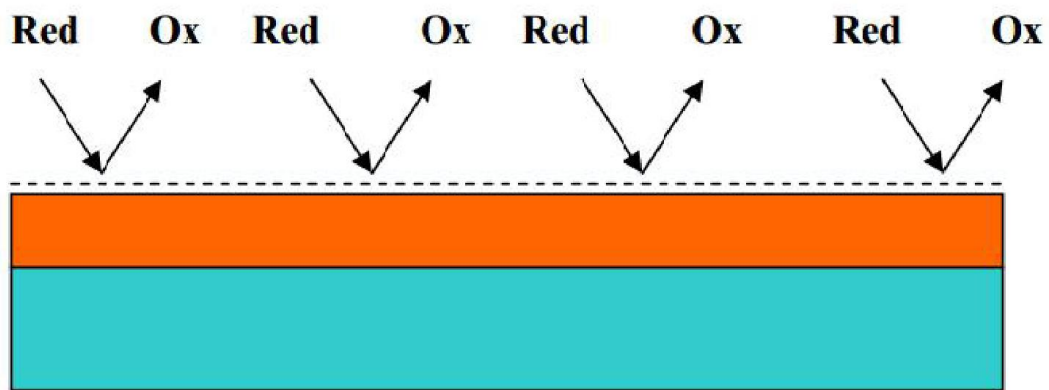


Figure I.1 : Corrosion uniforme [13]

##### I.4.2. La corrosion localisée

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétéro phase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [14].



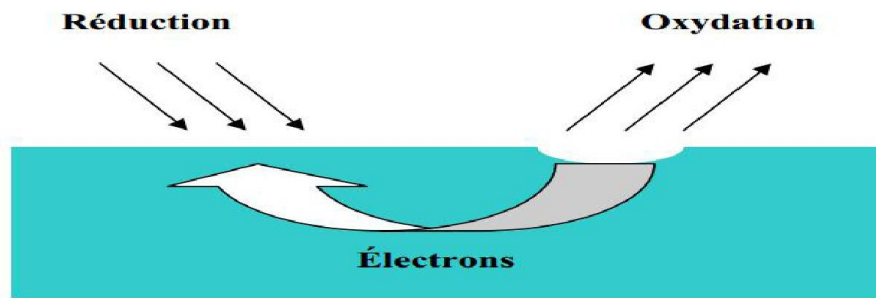


Figure I.2 Corrosion localisée [13].

#### I.4.3. La Corrosion galvanique (contact)

La corrosion galvanique se réfère à des dommages de corrosion où deux métaux différents ont une connexion électriquement conductrice et sont en contact avec un électrolyte corrosif commun. Dans le modèle de corrosion électrochimique, une des deux réactions partielles (dissolution anodique du métal et réduction cathodique de l'oxygène) a lieu presque exclusivement sur un métal [13].

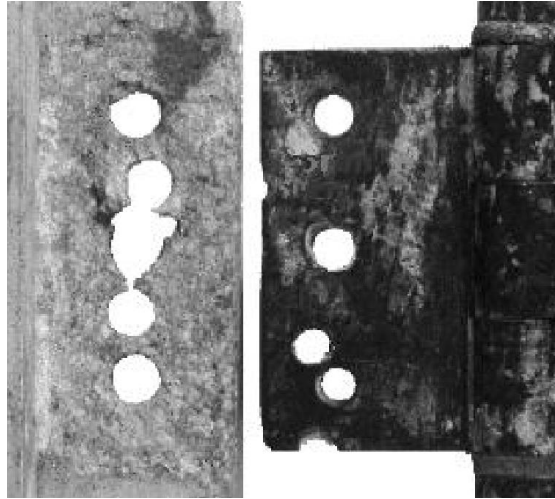


Figure I.3 : corrosion galvanique de l'aluminium par couplage avec le bronze [14]

#### I.4.4. Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûres est une forme localisée de corrosion qui conduit à la création de petits trous ou « puits » dans le métal (voir Figure I.4). Cette forme de corrosion se trouve principalement sur les métaux passifs. Les métaux et alliages passifs, tels qu'aluminium, titane et acier inoxydable [15].



**Figure I.4 :** Exemple de corrosion par piqûre sur un produit en acier inoxydable [15]

#### **I.4.5. Corrosion inter-granulaire**

La corrosion se développe aux points de jonction des grains du métal, détruisant progressivement la cohésion du matériau. Cette manifestation est quasiment invisible à l'œil nu mais affecte considérablement la résistance mécanique du métal. Elle se rencontre dans les aciers inoxydables [16].



**Figure I.5:** Corrosion inter granulaire d'un inox par HCl [14].

#### **I.4.6. Corrosion érosion**

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide [17].



Figure I.6 : Corrosion-érosion dans une zone turbulente [14].

#### I.4.7. Corrosion cavernieuse

Tous les types d'aciers inoxydables sont susceptibles de subir une corrosion cavernieuse (Joints, replis,...) . Cette forme d'attaque est liée à des phénomènes d'hydrolyse et, en conséquence, à une diminution locale du pH, les ions  $\text{Cl}^-$  jouant un rôle important . Dans la figure (I.7), on observe une cavité de corrosion formée sous calorifuge à la surface d'un acier inoxydable [18].

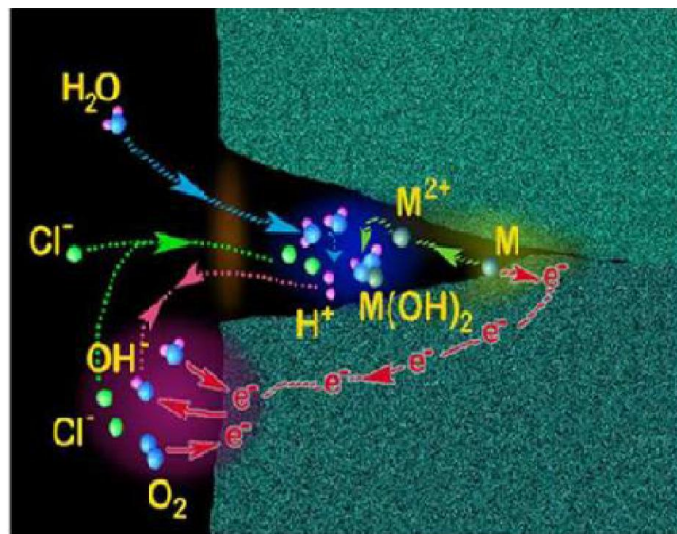


Figure I.7 : Corrosion cavernieuse [13].

#### I.4.8. Corrosion-fatigue

La corrosion-fatigue est observée lorsque l'effet est alterné, par conséquent l'attaque est en général transgranulaire [5].

#### I.4.9. Corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes [18].



Figure I.8 : Corrosion sous contrainte [15].

#### I.4.10. La corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [17].

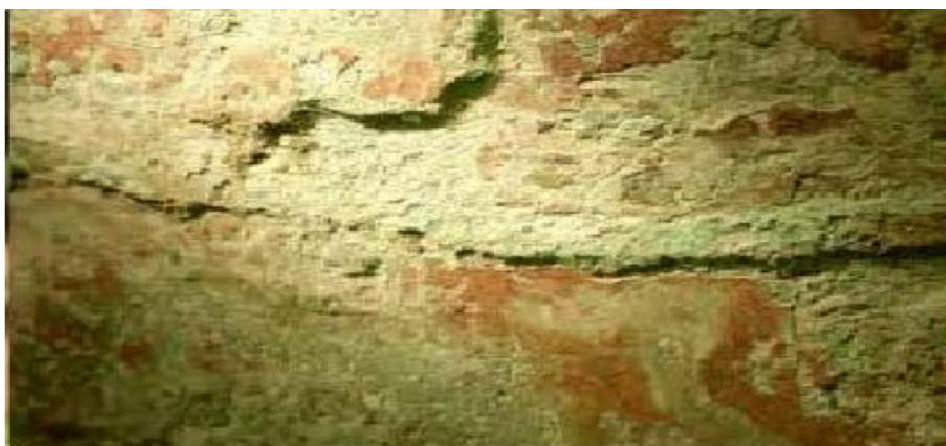


Figure I.9 : Corrosion sélective [19].

#### I.4.11. Corrosion frottement (tribocorrosion)

La corrosion frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression. Ce mouvement relatif peut être très faible ("petits débattements" de l'ordre de quelques micromètres) [19].

#### I.4.12. Corrosion par l'hydrogène

L'hydrogène peut pénétrer dans le métal quand il est produit à l'interface métal/film d'oxyde lors d'une réduction liée à la corrosion. En fond de fissure, le métal est nu. Il réagit avec l'eau et libère de l'hydrogène naissant qui se concentre aux joints de grains et facilite une décohésion inter cristalline [20].

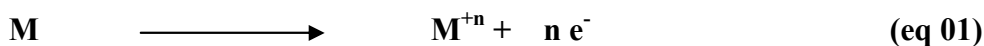
#### I.4.13. la corrosion feuilletant

La corrosion feuilletant est caractérisée par une déformation locale de feuillets métalliques et fait apparaître des cloques sur la surface du matériau [21].

### I.5. Aspect électrochimique de la corrosion

Bien que les formes de corrosion soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux sont au départ de nature électrochimique. Ils résultent d'un ensemble de réactions se produisant à l'interface métal-solution et mettant en jeu des électrons et des espèces chimiques [22]. Les réactions électrochimiques simplifiées peuvent être décrites de la façon suivante:

a)- Réaction anodique de dissolution du métal (M)[23]



b)- Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte (Ox)[23]



Lorsqu'un métal M (par exemple Fe) est mis en contact avec un milieu aqueux

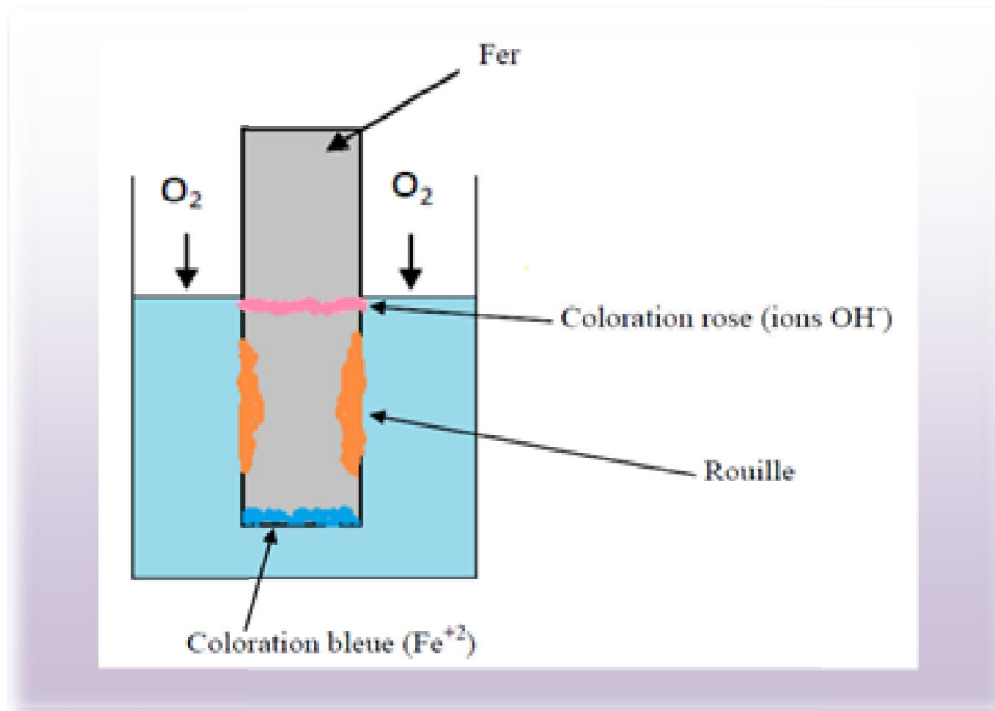
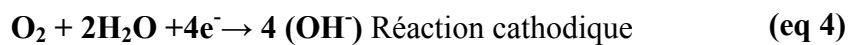
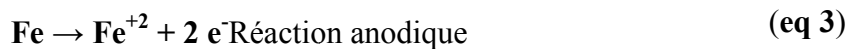


Figure I.10 : Corrosion de fer en milieux aqueux [13].

Les réactions pour solution neutre ou alcalin s'écrivent :



### I.6. Facteurs de corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs généralement en relation les uns avec les autres de manière complexe pouvant réagir avec un effet de synergie. Ces facteurs sont de deux types : externe et interne et sont résumés dans le **tableau I.1**



Tableau I.1 : Facteur de corrosion [24].

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentration du réactif.</li> <li>• Teneur en Oxygène, en impuretés en gaz dissous (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, ...)</li> <li>• Acidité du milieu, salinité, résistivité.</li> <li>• Température, pression.</li> <li>• Présence de bactérie.</li> </ul>
Facteurs Métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>• composition d'alliage, hétérogénéités cristallines.</li> <li>• Procédés d'élaboration.</li> <li>• Impuretés dans l'alliage, inclusions.</li> <li>• Traitements thermiques, mécaniques.</li> <li>• Additions protectrices.</li> </ul>
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Etat de surface, défauts de fabrication.</li> <li>• Formes de pièces.</li> <li>• Sollicitations mécaniques.</li> <li>• Emploi d'inhibiteurs.</li> <li>• Procédés d'assemblage (couples galvaniques, soudures, etc.).</li> <li>• Croûte d'oxydes superficiels.</li> <li>• Force électromotrice extérieure (électrolyse).</li> </ul>
facteurs dépendants du temps	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vieillessement.</li> <li>• Tensions mécaniques internes ou externes.</li> <li>• Température- modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissout.</li> <li>• Modification des revêtements protecteurs.</li> <li>• Apparition d'un dépôt (calcique ou autre).</li> </ul>

### **I.6.1. Influence du pH**

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif. L'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons a tendance à déstabiliser ce film. Un milieu très acide freine la déprotéinisation à laquelle la formation du film passif conduit peu même provoquer la dissolution d'un film déjà formé [25].

### **I.6.2. Effet de la température**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [26].

### **I.6.3. Régime hydrodynamique**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte a modifié la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche de limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion au laboratoire [27].

### **I.6.4. La salinité**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu [26].

## **I.7. Protection contre la corrosion**

Parmi les moyens employés pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée



sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion [28].

### **I.7.1. Mesures préventives**

Des mesures préventives prises au bon moment, permettant d'éviter de nombreux problèmes de corrosion et cela sans frais supplémentaires [18]

- 1) par un choix judicieux des matériaux
- 2) par une forme adaptée des pièces.

#### **I.7.1.1. Prévention par un choix judicieux des matériaux**

Il sera possible de lutter contre les risques de corrosion en agissant sur le choix judicieux du matériau. Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants :

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

#### **I.7.1.2. Protection par une forme adaptée des pièces**

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter.

##### **a) Corrosion en zone humide**

La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients. Cet aspect est particulièrement important en génie civil et en architecture où des éléments métalliques sont périodiquement exposés aux eaux de pluie.

Dans certains cas, une bonne aération suffit à éviter les phénomènes de condensation. Par exemple, la corrosion des carrosseries d'automobiles commence souvent aux portières en se développant de l'intérieur, où l'humidité s'accumule, vers l'extérieur. Des

trous d'aération évitent alors cette accumulation et diminuent ainsi le risque de corrosion [14].

### **b) Corrosion galvanique [14]**

On peut éviter cette corrosion soit :

- par un choix adapté des matériaux
- en séparant les différents métaux par des pièces sacrificielles peu coûteuses et facilement remplaçables
- en noyant les métaux qui se touchent dans un polymère isolant (c'est la solution adoptée par les électroniciens).

### **c) Corrosion –érosion et corrosion – cavitation**

Le risque d'apparition de ces phénomènes peut être diminué par une conception appropriée de l'écoulement des fluides, on évitera en particulier les variations brusques, les dissections et les changements de directions de l'écoulement [14].

### **d) Corrosion sous contrainte [18]**

Une intervention doit être entreprise sur la géométrie des structures. En effet, pour une même sollicitation globale appliquée, la distribution des contraintes dans une pièce peut dépendre de sa géométrie. On adoptera dans la mesure du possible des formes permettant de réduire une concentration de contraintes.

## **I.8. Autre Moyens de lutte contre la corrosion**

Compte tenu, en particulier, des impératifs de sécurité et d'économie, les problèmes de la corrosion sont souvent délicats à résoudre. Le choix des moyens de protection doit être soigneusement analysé. Nous ne citons ici que les principaux procédés applicables à l'anticorrosion. Il sera possible de lutter contre ces effets par [30].

- protection par revêtements.
- protection électrochimique.
- protection par inhibiteurs de corrosion.

**I.8. 1. Protection par revêtements****A- Revêtements non métalliques**

- Peintures.
- Matières plastiques.

**B- Revêtements métalliques**

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

**I.8. 2. Protection électrochimique**

- Protection anodique.
- Protection cathodique.

**I.8. 3. Protection par inhibiteurs de corrosion**

- Les inhibiteurs organiques.
- Les inhibiteurs minéraux.

## *Références Bibliographiques*

- [1] A. Aliouali, Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux. Thèse de doctorat, université de Batna2. (2017).
- [2] A. Habchi, «Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondant dans un milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%», Mémoire de master académique, Université Kasdi Merbah Ouargla. (2013).
- [3] E. Bardal, « corrosion and protection », Engineering materials and processes, Springer (2004).
- [4] B. Normad, B. Balland, «Prévention et lutte contre la corrosion une approche scientifique et technique »; presses polytechniques. (2004).
- [5] H. Elbakouri, « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique », Mémoire de DES, Université Mohammed 1 Oujda (Maroc), (2000).
- [6] R. Mehibil. «Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium », Mémoire de magister, Université de Skikda, (2008).
- [7] M. ALLAM, «L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique », Mémoire de magister, Université de Saida, (2017).
- [8] D. Landot, « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », Vol 12, presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, (1993).
- [9] D. Nadir ; R. Rabah. «Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion », (2004).
- [10] K. Rouibah, «Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle », Mémoire de magister, USTHB, (2003).
- [11] H. MAHFOUD, «Inhibition de la corrosion de l'acier (A 516 -70) de la plante *Lamium flexuosum* dans l'acide chlorhydrique », Mémoire de master, Université de Tébessa, (2016).
- [12] S. KHERRAF, « comportement électrochimique de l'acier A105 dans différents milieux. Influence de quelques inhibiteurs », Mémoire de magister. Université de Skikda, (2008).

- [13] B. Houria, «Etude et caractérisation de la protection du cuivre et de l'alliage cuivre-zinc par des couches minces auto assemblées d'alcane-thiols. Effet des espèces sulfurées», mémoire de Magister, université de M'sila, (2013).
- [14] M. Helie, « Matériaux métalliques - Phénomènes de corrosion », Thèse doctorat Université d'Evry – Val d'Essonne, (2000).
- [15] [https://www.hilti.fr/medias/sys\\_master/h90/hba/9156287791134/Manuel\\_Corrosion\\_07\\_2015\\_FR](https://www.hilti.fr/medias/sys_master/h90/hba/9156287791134/Manuel_Corrosion_07_2015_FR).
- [16] Y. Lazhar, « Etude de la corrosion localisée par piqûres des aciers inoxydables 304L et 430 : effet de la déformation à froid par traction et laminage ». Thèse de Doctorat, université de Constantine 1, (2013).
- [17] D. Landolt, «Traité des Matériaux, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux», 1ère Edition, Lausanne, (1993).
- [18] H. Uhlig, «Corrosion et Protection », 2ème Ed. Dunod, Paris, (1970).
- [19] B. Nawe, D. Meriem., « Etude du comportement électrochimique d'un acier au carbone sous l'effet de la température en milieu acide ». Mémoire de Master Académique, université d'EL-OUED, (2014).
- [20] D. Landolt, «Corrosion et Chimie de Surfaces des métaux, Traité des Matériaux 12», Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2003).
- [21] K. R. Cooper, R.G. Kelly, «Sources of variability in cation analysis for a quantitative exfoliation corrosion resistance test». Journal of Chromatography A, 1996, vol. 739, pp. 183-190.
- [22] A. Lehouimel, «Etude du comportement électrochimique de l'acier galvanisé Z275 en milieu salin», Mémoire de master, Université Med Khider de BISKRA. (2017).
- [23] B. GROSGOGEAT, P. COLON, « la corrosion, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires », Université Médicale Virtuelle Francophone, (2010).
- [24] L. Dong, L. Yuanhua, et al., «Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by rice bran extracts» Anti-corrosion Methods and Materials, vol. 58 (2011).

- [25] N. Lebozec, « Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciersinoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion », Thèse Doctorat, Université de Bretagne Occidentale (2000).
- [26] S. Payan, « Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France (2001).
- [27] K. Faiza, «Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans lesmilieux multiphasiques (eau,huile et gaz)», Mémoire de Magister, (2008).
- [28] E. W. Skerray, I. L. Shreir, « corrosion», newnesbutterworth, london, (1976)
- [29] S. SAADOUNE, «Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction», Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif,(2010)

*Chapitre II*  
*Les Inhibiteurs*

---

## II.1. Introduction

Quand on veut utiliser un inhibiteur, on essaye de trouver le meilleur. Cet inhibiteur doit présenter plusieurs caractéristiques: abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physiques, être efficace à faible concentration, être stable en présence des autres constituants du milieu ou aux différentes températures d'utilisation. Comme les normes européennes sont très strictes en ce qui concerne la toxicité, un inhibiteur doit être aussi compatible avec celles-ci et, bien sûr, d'un point de vue économique, son prix est aussi très important. Mais en tous les cas le choix des inhibiteurs de corrosion à des fins pratiques est basé sur la connaissance de leur mécanisme d'action[1].

## II.2. Définition

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 [2].

## II.3. Les propriétés des inhibiteurs

Un inhibiteur doit :

- abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.
- être efficace à faible concentration.
- être stable en présence d'autres constituants.
- être stable dans le domaine de températures utilisé [3].

## II.4. Classification des inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons :

- Par la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).



- Par domaine d'application (la formulation des produits : inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Par les mécanismes d'action électrochimique (ou réaction partielle), (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Par les mécanismes d'interface et principes d'action (mécanisme réactionnel)(adsorption et/ou formation d'un film, élimination de l'agent corrosif, etc.) [4,5].

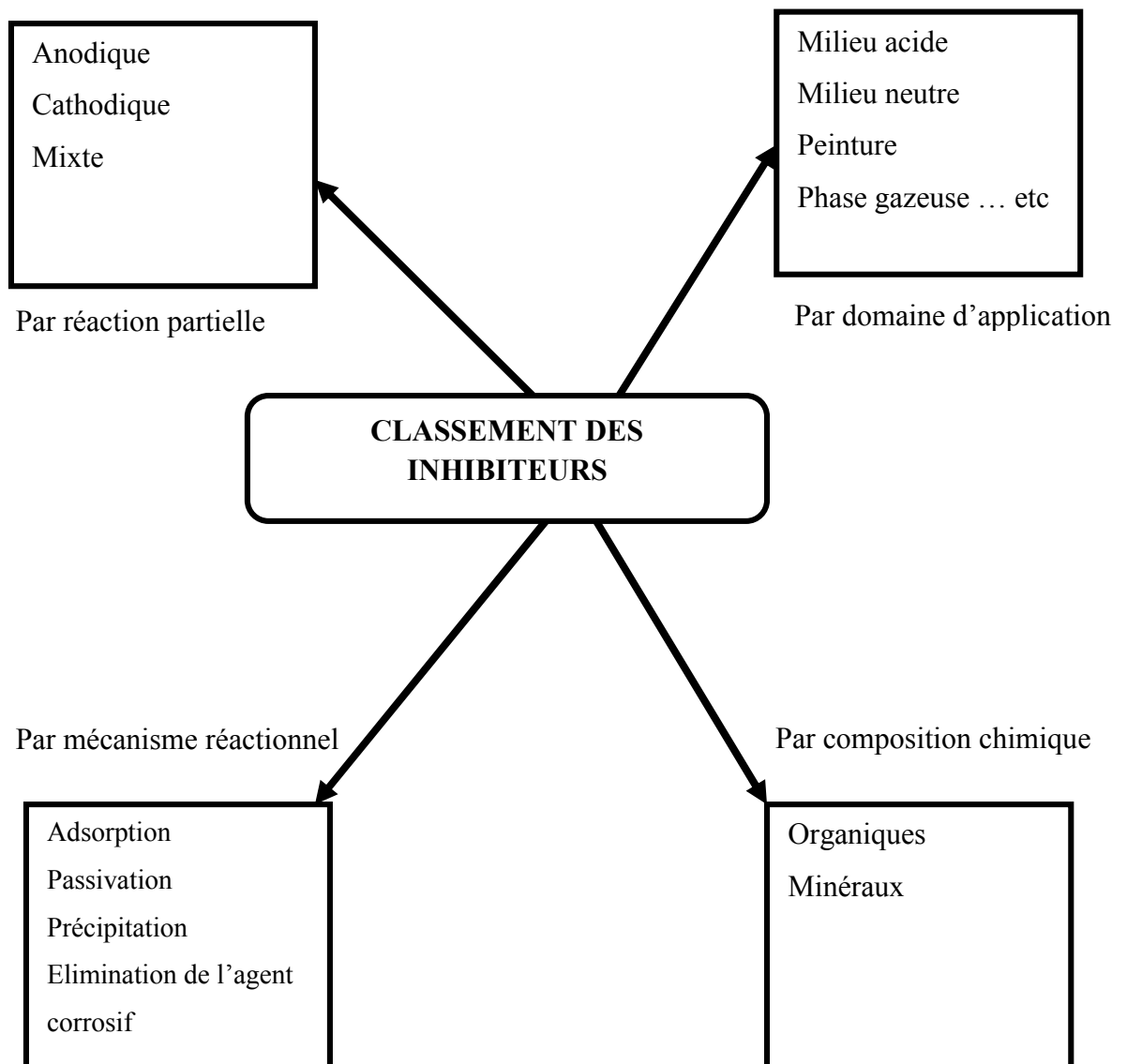


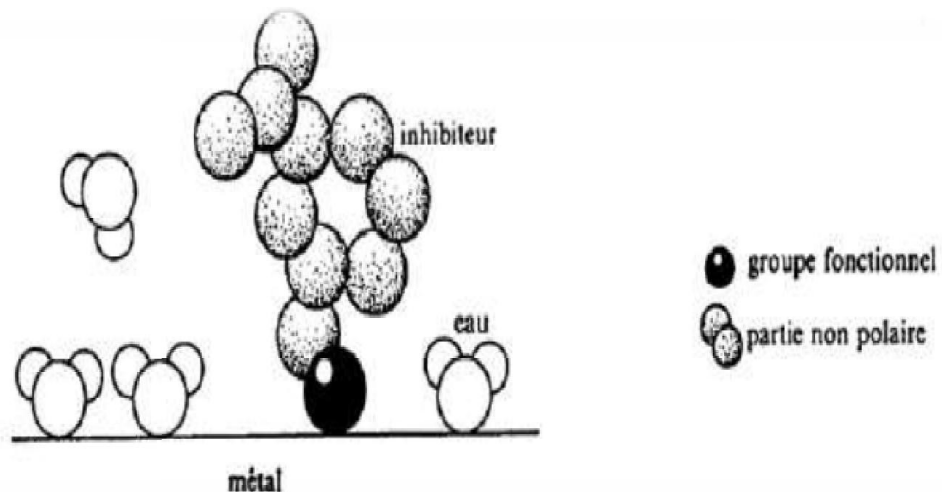
Figure II.1 : Classement des inhibiteurs de corrosion [6]

### II.4.1. Nature des molécules de l'inhibiteur

#### II.4.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [7]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal sont (**Figure II.2**) :

- La radicale amine (-NH<sub>2</sub>).
- Le radical mercapto (-SH).
- Le radical hydroxyle (-OH).
- Le radical carboxyle (-COOH).



**Figure II.2:** Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [5]

#### II.4.1.2. Les inhibiteurs minéraux (inorganiques)

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les anions inhibiteurs, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les cations inhibiteurs on trouve essentiellement les ions et Les inhibiteurs

minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [3,5,8].

#### **II.4.2. Par domaine d'application**

Dans la classification relative au domaine d'application, on peut distinguer : les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement [9].

#### **II.4.3. Par réaction électrochimique partielle**

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

##### **II.4.3.1. Inhibiteurs anodiques ou passivant**

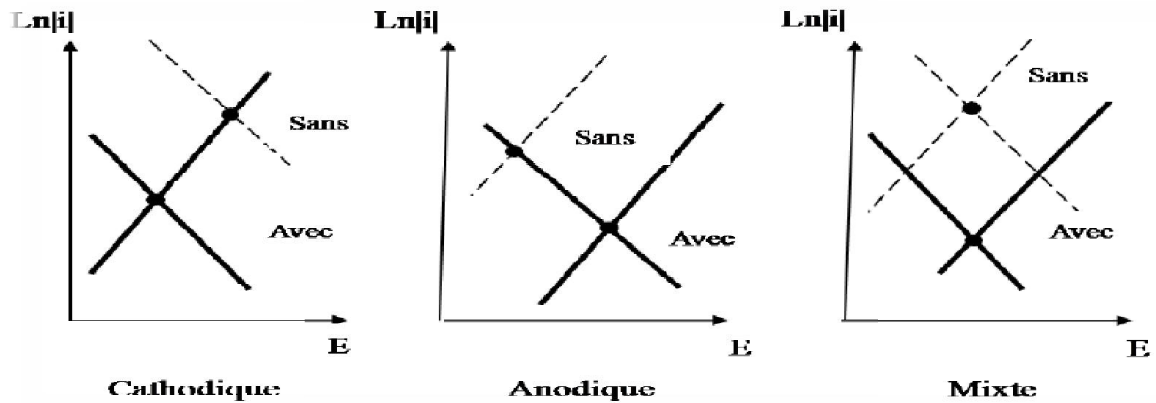
Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur. La concentration en inhibiteur doit être suffisante pour atteindre l'intensité critique de passivation [10].

##### **II.4.3.2. Les inhibiteurs cathodiques**

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles par d'augmenter la surtension cathodique et en diminuant la concentration d'O<sub>2</sub> dans le milieu corrosif [11,12].

##### **II.4.3.3. Les inhibiteurs mixtes**

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des réactions anodiques et cathodiques et par conséquent la vitesse de corrosion par augmentation la résistance de la solution suite à la formation d'un film à la surface du métal. Le déplacement de potentiel de corrosion lié par le sens de la formation de ce film, s'il est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives ou bien le cas contraire, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion [13,14].



**Figure II.3:** Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentielle de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte [9].

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Un inhibiteur cathodique diminue la densité de courant cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions mais il influe peu sur le potentiel de corrosion [9].

#### II.4.4.Par mécanisme réactionnel

##### II.4.4.1.par adsorption

Suite à l'adsorption d'une espèce inhibitrice à la surface du métal, la corrosion peut ralentir. En général, 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 en force la liaison entre le substrat métallique et l'espèce inhibitrice. Pour la chimisorption, la molécule inhibitrice se comporte comme donneur d'électrons et le métal se comporte comme un récepteur de ces mêmes [15].

#### **II.4.4.2.par précipitation d'un film**

Provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formé 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 [16].

#### **II.4.4.3.par passivation**

La passivation est le fait de rendre un métal non-réactif suite à l'application d'un revêtement 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 [17].

#### **II.4.4.4.par élimination de l'agent corrosif**

L'inhibiteur par élimination de l'agent corrosif n'est que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermique [9].

### **II.5. Généralité sur les huiles essentielles**

#### **II.5.1 Définition**

Les essences ou huiles essentielles, connues également sous le nom d'huiles volatiles, de parfums, etc., sont des substances huileuses, volatiles et odorantes sécrétées par les plantes aromatiques que l'on extrait par divers procédés dont l'entraînement à la vapeur d'eau et l'hydro-distillation[18].

Les HE combinent des molécules très variées (en moyenne une centaine de molécules différentes pour une seule essence : terpènes, cétones, alcools, esters, aldéhydes...).



**Figure II.4:** Représente les différentes molécules pour une seule essence [19].

Elles sont obtenues par distillation à la vapeur d'eau ou distillation à sec ou extraction mécanique. Dans ce dernier cas, une certaine ambiguïté existe sur la dénomination d'huile essentielle. Selon l'AFNOR, il faut utiliser le terme d'essence alors que la Pharmacopée française et la Pharmacopée européenne utilisent le terme d'huile essentielle. Le terme d'huile essentielle a été retenu par les spécialistes en pharmacognosie [19].

### II.5.2. Localisation d'une huile essentielle dans la matière végétale

Les huiles essentielles se trouvent dans des glandes minuscules situées dans les différentes parties de la plante aromatique.

- Dans les feuilles comme le basilic.
- Dans les fleurs comme la rose.
- Dans les fruits comme le citron.
- Dans les graines comme la coriandre.
- Dans l'écorce comme la cannelle.
- Dans les racines pour certaines plantes.

Les huiles essentielles sont souvent localisées sur ou à proximité de la surfaces de la plante. Si l'on écrase la feuille (ou partie concernée) d'une plante aromatique, des petites poches vont se briser laissant s'échapper la substance aromatique. C'est pour

cette raison que la récolte se fait au meilleur moment en fonction des substances que l'on veut extraire et des conditions extérieures (climat, période de l'année ...), car la plante ne développe pas les mêmes composants selon la période de l'année [20].

### II.5.3. Propriétés et caractéristiques des huiles essentielles

Les huiles essentielles possèdent en commun un certain nombre de propriétés physiques:

- Elles sont solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les huiles fixes, les émulsifiants et dans la plupart des solvants organiques, et peu solubles dans l'eau à laquelle, toutefois, elles communiquent leur odeur.
- Leur point d'ébullition varie de 160°C à 240°C.
- Leur densité est généralement inférieure à celle de l'eau, elle varie de 0,75 à 0,99 (les huiles essentielles sassafras, de girofle ou cannelle constituent des exceptions).
- Elles ont un indice de réfraction élevé.
- Elles ont dextrogyres ou lévogyres, rarement inactives sur la lumière polarisée.
- Elles dissolvent les graisses, l'iode, le soufre, le phosphore et elles réduisent certains sels.
- Ce sont des parfums, et ont une conservation limitée.
- Sont très altérables et sensibles à l'oxydation (mais ne rancissent pas).
- Ce sont des substances de consistance huileuse, plus ou moins fluides, très odorantes et volatiles.
- A température ambiante, elles sont généralement lipides, incolores.
- Ce sont des produits stimulants, employés à l'intérieur, comme à l'extérieur du corps, quelquefois purs, généralement en dissolution dans l'alcool ou un solvant adapté [21].

### II.6. Extraction des huiles essentielles

Différentes méthodes sont mises en œuvre pour l'extraction des essences végétales. En général le choix de la méthode d'extraction dépendra de la nature du matériel végétal à traiter (graines, feuilles, ...), de la nature des composés (par exemple, les huiles essentielles, huiles lourdes...). Le rendement en huile et la fragilité de certains

constituants des huiles aux températures élevées ; Les principales méthodes d'extraction sont :

- Hydro-distillation.
- Entraînement à la vapeur d'eau.
- Hydro-diffusion.
- Extraction par du CO<sub>2</sub> supercritique.
- L'extraction par solvants organiques volatils.
- Extraction assistée par micro-onde.
- L'expression à froid.

Les étapes de l'extraction des huiles essentielles d'origine végétale restent identiques quel que soit le type d'extraction utilisé. Il est nécessaire dans un premier temps d'extraire de la matière végétale les molécules aromatiques constituant l'huile essentielle, puis dans un second temps de séparer ces molécules du milieu par distillation comme cela est explicité dans (Figure II.5)[22].

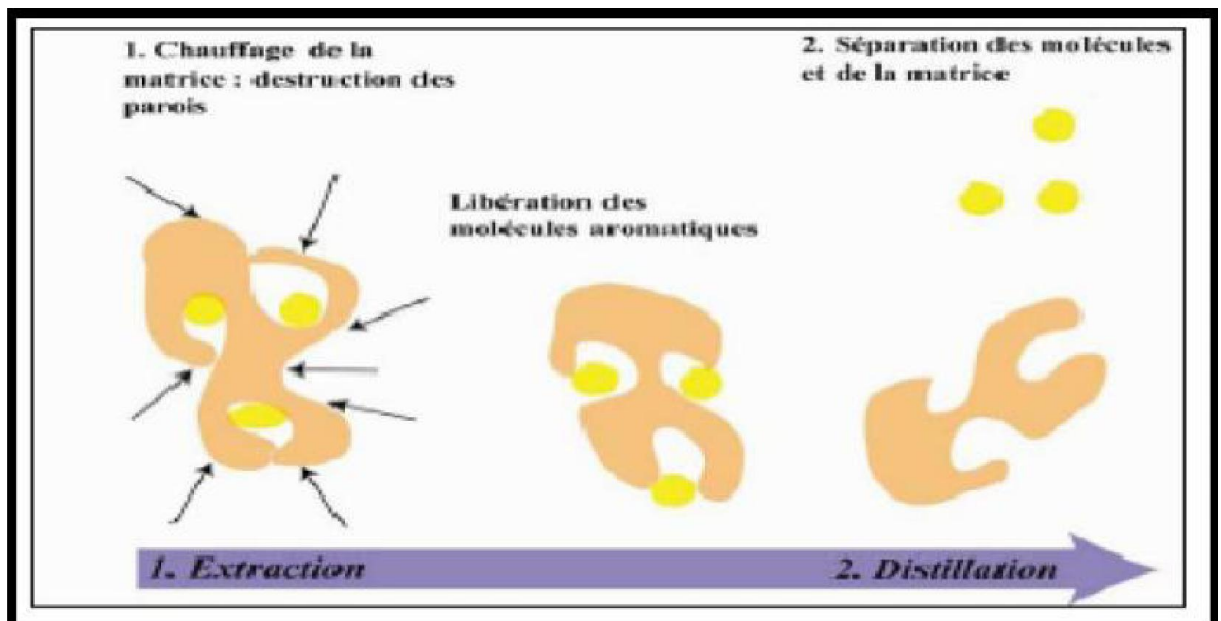


Figure II.5: Les étapes de l'obtention d'une huile essentielle [22].

### II.6.1. Hydro-distillation

L'hydro-distillation est une méthode d'extraction dont les composés volatiles des produits naturels sont également entraînés avec la vapeur d'eau. Le principe de cette



technique consiste à immerger la matière végétale dans un bain d'eau. L'ensemble est porté à ébullition à pression atmosphérique [23].

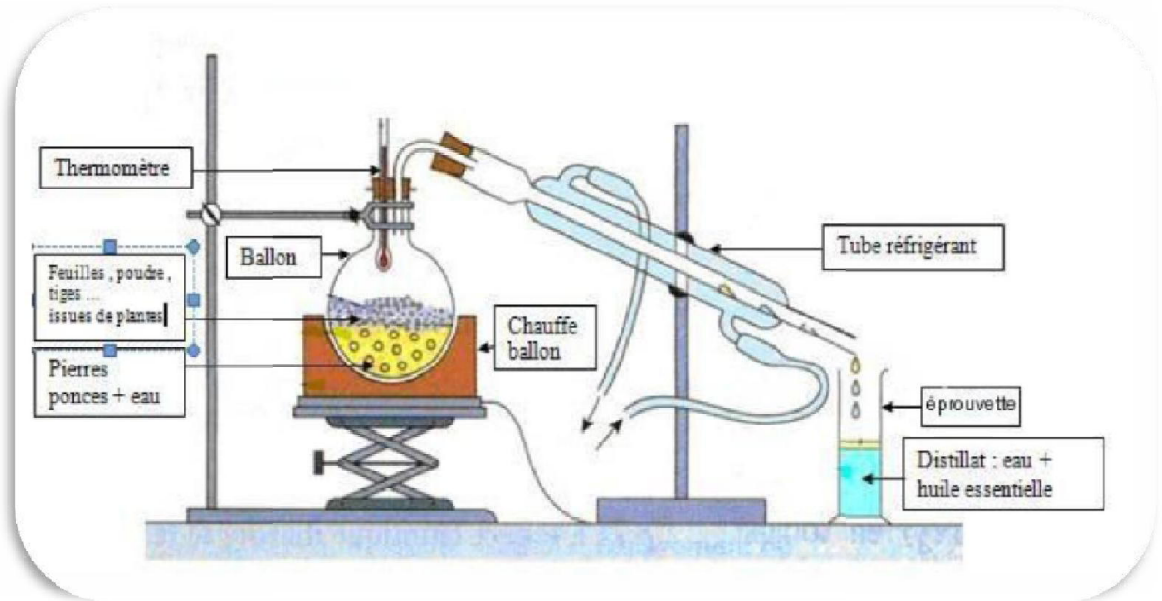


Figure II.6: Dispositif de l'hydro-distillation [24].

### II.6.2. L'entraînement à la vapeur d'eau

Les méthodes d'extraction par l'entraînement à la vapeur d'eau sont basées sur le fait que la plupart des composés volatils contenus dans les végétaux sont entraînés par la vapeur d'eau, du fait de leur point d'ébullition relativement bas et de leur caractère hydrophobe. Sous l'action de la vapeur d'eau introduite ou formée dans l'extracteur, l'essence se libère du tissu végétal et entraînée par la vapeur d'eau. Le mélange de vapeurs est condensé sur une surface froide et l'huile essentielle se sépare par décantation. En fonction de sa densité, elle peut être recueillie à deux niveaux:

- au niveau supérieur du distillat, si elle est plus légère que l'eau, ce qui est fréquent
- au niveau inférieur, si elle est plus dense que l'eau.

Les principales variantes de l'extraction par l'entraînement à la vapeur d'eau sont l'hydro-distillation, la distillation à vapeur saturée et l'hydro-diffusion [25].

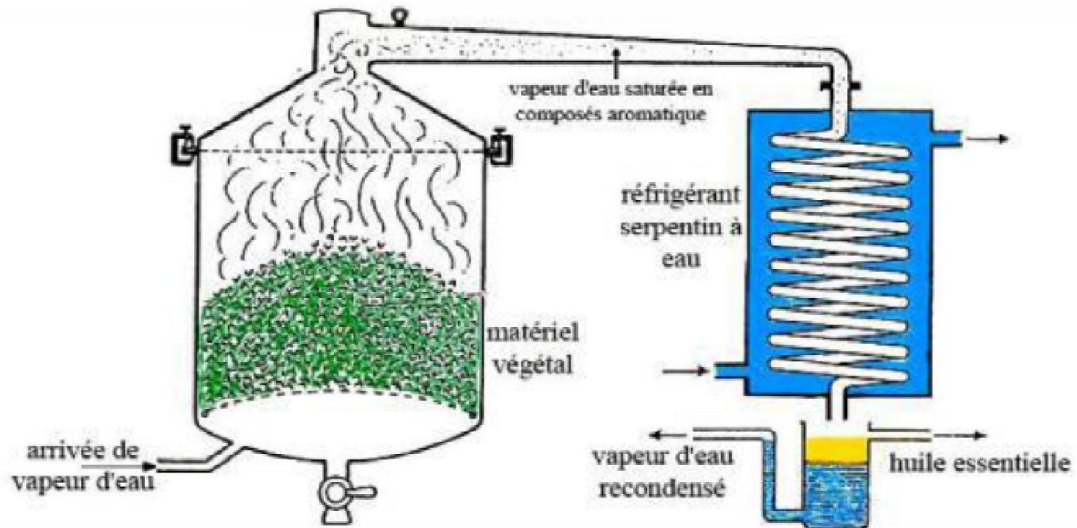


Figure II.7: L'entraînement à la vapeur d'eau [25].

### II.6.3. L'hydro-diffusion

L'hydro-diffusion est une variante de l'entraînement à la vapeur. Cette technique relativement récente et particulière. Elle exploite ainsi l'action osmotique de la vapeur d'eau. Elle consiste à faire passer, du haut vers le bas et à pression réduite, la vapeur d'eau au travers de la matrice végétale. L'avantage de cette méthode est d'être plus rapide donc moins dommageable pour les composés volatils, et de ne pas mettre en contact le matériel végétal et l'eau. De plus, L'hydro-diffusion permet une économie d'énergie due à la réduction de la durée de la distillation et donc à la réduction de la consommation de vapeur [26].

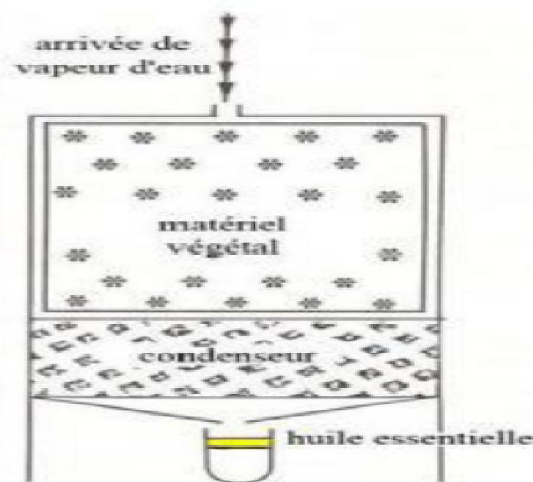
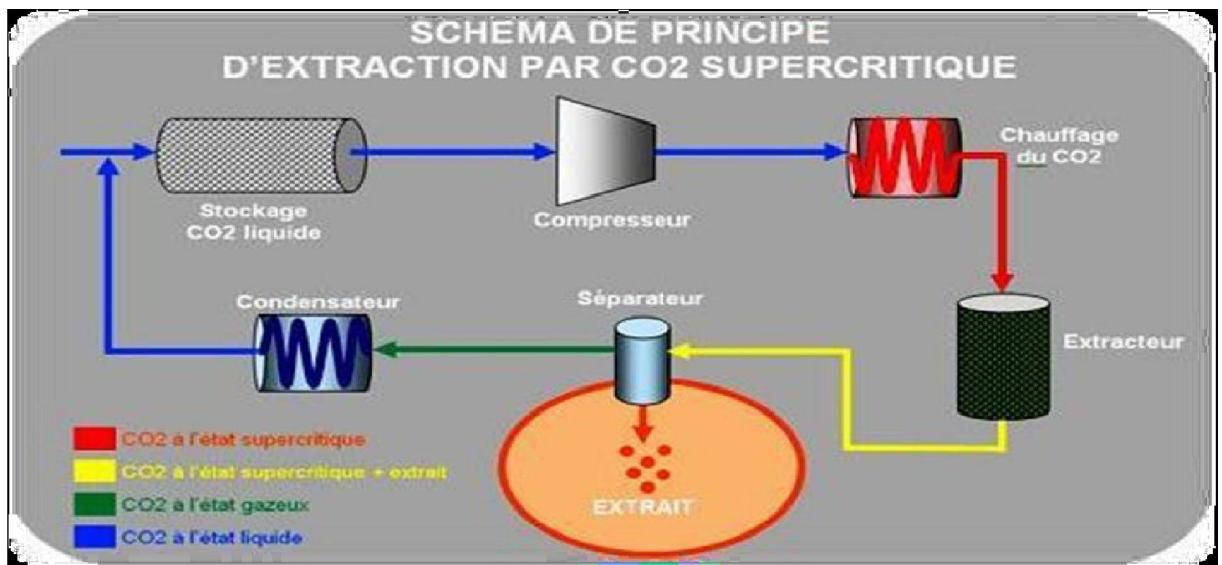


Figure II.8: L'hydro-diffusion [26].

### II.6.4.Extraction par du CO<sub>2</sub> supercritique

La technique est fondée sur la solubilité des constituants dans le dioxyde de carbone à l'état supercritique. Grâce à cette propriété, le dioxyde de carbone permet l'extraction dans le domaine liquide (supercritique) et la séparation dans le domaine gazeux. Le dioxyde de carbone est liquéfié par refroidissement et comprimé à la pression d'extraction choisie. Il est ensuite injecté dans l'extracteur contenant le matériel végétal, puis le liquide se détend pour se convertir à l'état gazeux pour être conduit vers un séparateur où il sera séparé en extrait et en solvant.



**Figure II.9:** montage d'extraction par le CO<sub>2</sub> supercritique

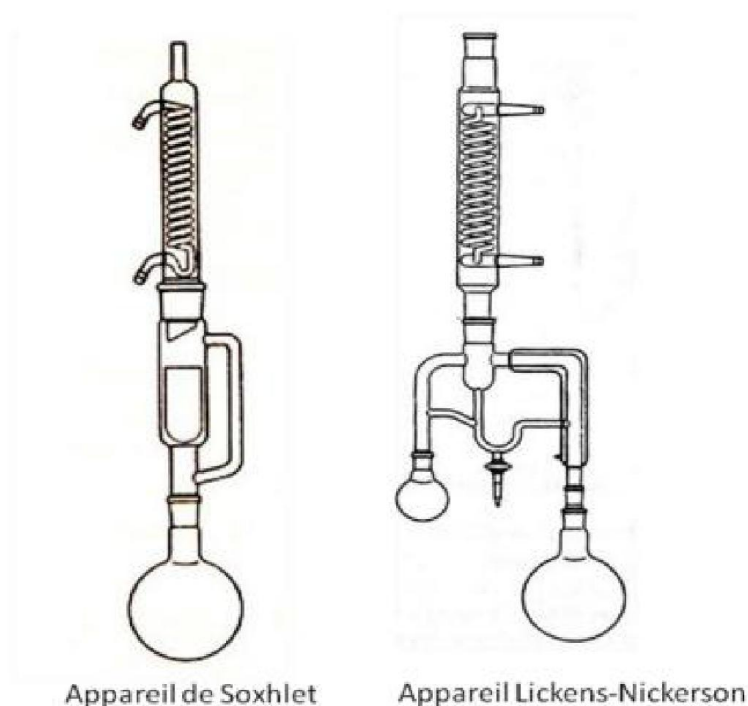
L'avantage de cette méthode est la possibilité d'éliminer et de recycler le solvant par simple compression détente. De plus les températures d'extraction sont basses dans le cas de dioxyde de carbone et non agressives pour les constituants les plus fragiles. Cette technique est utilisable pour les essences difficilement distillables [25].

### II.6.5.Extraction par un solvant organique volatil :

La technique d'extraction « classique » par solvant, consiste à placer dans un extracteur un solvant volatil et la matière végétale à traiter. Grâce à des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules aromatiques, avant d'être envoyé au concentrateur pour y être distillé à pression atmosphérique. L'extraction par solvant organique volatil reste la méthode la plus pratiquée. Les solvants les plus utilisés à l'heure actuelle sont l'hexane, le cyclohexane, l'éthanol, le méthanol, le dichlorométhane

et l'acétone. Le solvant, choisi, en plus d'être autorisé devra posséder une certaine stabilité face à la chaleur, la lumière ou l'oxygène, sa température d'ébullition sera de préférence basse afin de faciliter son élimination, et il ne devra pas réagir chimiquement avec l'extrait. L'extraction est réalisée avec un appareil de Soxhlet ou un appareil de Lickens-Nickerson (**Figure II.10**).

Ces solvants ont un pouvoir d'extraction plus élevé que l'eau si bien que les extraits ne contiennent pas uniquement des composés volatils mais également bon nombre de composés non volatils tels que des cires, des pigments, des acides gras et bien d'autres substances [25].



**Figure II.10** : appareil de Soxhlet et appareil de Lickens-Nickerson [25].

#### II.6.6.Extraction assistée par micro-onde

Cette technique d'extraction a été développée au cours des dernières décennies à des fins analytiques. Le procédé consiste à irradier par micro-ondes de la matière végétale broyée en présence d'un solvant absorbant fortement les micro-ondes (le méthanol). Il permet l'extraction de composés polaires ou bien en présence d'un solvant n'absorbant pas les microondes (hexane) pour l'extraction de composés apolaires [27].

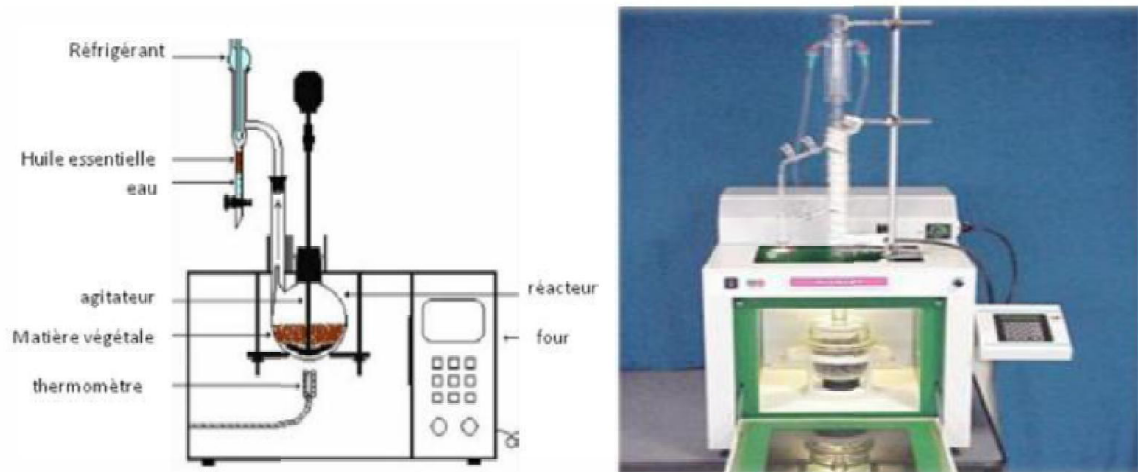


Figure II.11 : Extraction assistée par micro-onde [27].

### II.6.7.L'expression à froid

Elle constitue le plus simple des procédés, mais ne s'applique qu'aux agrumes dont l'encore des fruits comporte des poches sécrétrices d'essences. Ce procédé consiste à broyer, à l'aide de presses, les zestes frais pour détruire les poches afin de libérer l'essence. Le produit ainsi obtenu porte le nom d'essence, car il n'a subi aucune modification chimique [25].



Figure II.12 : Photo du dispositif de l'expression à froid [25].

## II.7.Le citron

### II.7.1.Introduction

Citrus limon est un arbuste de taille moyenne qui atteindra, en pleine terre entre 3 et 6 m de haut. En culture, il est souvent taillé, d'une part pour limiter son encombrement, d'autre part optimiser son branchage.



Ses feuilles sont persistantes, vert profond et luisantes, plus pâles sur leur revers. Elles ont une forme en fuseau, de 6 à 11 cm de long. Les feuilles sont alternes, dentelées et leur pétiole est parfois ailé. Les feuilles sont odorantes.

Les fleurs sont plutôt de petites tailles, à 5 pétales blancs. Légèrement cireuse d'aspect, elle dégage un parfum très agréable. Leurs fruits, les citrons jaunes sont plus ou moins acides en fonction de la variété. Les racines sont relativement superficielles et supportent mal la concurrence de plantes voisines[28].



**Figure II.13:** Feuilles, fleurs et fruits de citron[28].

### II.7.2. Description botanique[28,29]

**Nom latin :** Citrus limon

**Nom binomial :** Citrus Limon (L) Burmf

**Origine :** sud-est asiatique

**Famille :** Rutacées

**Floraison :** étalée

**Couleur des fleurs :** blanc

**Type :** agrume

**Végétation :** vivace

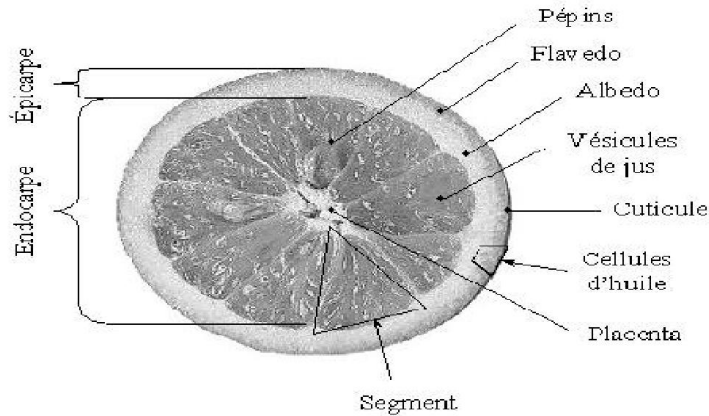
**Classe :** Magnoliopsida **Ordre :** Sapindales

**Division :** Magnoliophyta **Genre :** Citrus

**Feuillage :** persistant au-dessus de 2°C **Hauteur :** 6 m maxi en pleine de terre

**Structure :** Tous les fruits des citrus cultivés présentent la même structure anatomique présentée sur **la figure II.14.**

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).



**Figure II.14:** Caractéristiques morphologiques d'un citrus[30]

### II.7.3. Classification et caractéristiques

Le citronnier appartient à la famille des Rutaceae, ordre des Térébenthales. Les Térébenthales ont des fleurs à disque nectarifère intra-staminal (Disciflores). Les Rutaceae s'identifient par la présence, sur leurs organes aériens, de poches sécrétrices de type schizolysigène. Certaines Rutaceae sont des herbacées à petites baies et au goût poivré dont la plupart sont des arbres odoriférants, à fruits juteux comme le citron. Ils constituent la sous-famille des Aurantioideae. Le caractère distinctif de la sous-tribu des Citrinae ou Hespéridées est le fruit appelé hespéridie : les parois de ses loges sont garnies de poils vésiculaires, se développant dans la cavité ovarienne en sacs remplis de grosses cellules à paroi mince et contenant le jus. Ce nom est issu de la mythologie grecque où les trois nymphes du couchant aux voix claires, appelées Hespérides, veillaient sur les "pommes d'or" du verger des Dieux. Les trois genres *Citrus*, *Fortunella* et *Poncirus* regroupent les plantes fruitières exotiques couramment appelées Agrumes[31].

**II.7.4. Propriétés**

Le Citron est essentiellement riche en vitamine C, mais contient aussi du potassium, du calcium et du phosphore en assez bonne quantité. ... Le Citron produit aussi sa propre huile essentielle qui joue également un rôle majeur dans ses propriétés médicinales, et contient également des caroténoïdes et des coumarines.

Le citron est un fruit riche en vitamine B avec des quantités considérables de flavonoïdes. La teneur en glucides et en protéines est faible, il est riches en substances minéral (le potassium est le minéral le plus abondant) [32].



## *Références Bibliographiques*

- [1] A. Habchi, «Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier XC52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondant dans un milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% », Mémoire de master académique, Université KasdiMerbah Ouargla. (2013).
- [2] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebere, «Inhibiteur de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle) », Mécanique et ingénierie des matériaux, Lavoisier, Paris, Hermès Science Publication, (2002).
- [3] K. Rahmouni, « Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine : étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie CURIE, (2005).
- [4] N. ABEKHTI, A. BENDAHIR, « Corrosion dans les installations pétrolières de surface causes, effets et remèdes »,Mémoire de master, Université d'Adrar, (2019).
- [5] D. Landot, « Corrosion et Chimie de Surface des Métaux », Vol12, presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne,(1993).
- [6] C. Ogretir, G. Bereket, J.Mol. « Inhibiteur de corrosion, In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle) Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium »,Struct. (THEOCHEM), 488,223p (1999).
- [7] A. Zelinski, E. Renaud, Puiggali et Al, «Effects of Tempers on Environmental-Assisted Failure on an Al-Zn-Mg-Cu Alloy», Journal of MaterialsProcessingTechnology, (1995).
- [8] G. TrabANELLI, V. Carassiti, «Mechanism and Phenomenology of OrganicInhibitors »Corrosion Science and Technology, Plenum Press, NewYork, (1997).
- [9] H. BENSABRA, «Cours de Corrosion et Protection des Métaux»,presses polytechniques et universitaires, Université de JIJEL, (2016).
- [10] M.Helie, « Matériauxmétalliques - Phenomenes de corrosion », Thèse doctorat Université d'Evry – Val d'Essonne, (2000).
- [11] H. Elbakouri, « Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique », Mémoire de DES, Université Mohammed 1 Oujda (Maroc), (2000).

- [12] D. Nadir ; R. Rabah, « Introduction à la corrosion et aux inhibiteurs de corrosion », mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif 1,(2004).
- [13] Smail-Saadoun, N.,Types stomatiques du genre Pistacia: PistaciaatlanticaDesf.ssp. Atlantica et Pistacialentiscus L. (2002)
- [14] S. Belhadj, « Les pistacheraies algériennes: Etat actuel et dégradation», CentreUniversitaire de Djelfa, Algérie, (2000).
- [15] A.J. Coleman, H.N. McMurr, et al.,« Corrosion Behaviour of Aluminium in the Presence of an AqueousExtract of Hibiscus Rosa-sinensis». Sci. Forum, 519 – 521 (2006).
- [16] A. Popova, E. Sokolova, et al., « AC and DC study of the temperatureeffect on mildsteel corrosion in acid media in the presence of benzimidazolederivatives » Corros. Sci. (2003).
- [17] A.R. Mendoza, « Corrosion of ReinforcingSteel in LoadedCrackedConcreteexposed to de-icingSalts» ; University of Waterloo,Ontario, Canada, (2000).
- [18] P. Iserin, « Encyclopédie des plantes médicinales : Identification, préparation,soins », Larousse, Paris. (2001).
- [19] J. BRUNETON, « Pharmacognosie - Phytochimie, plantes médicinales », (5° Edition). Lavoisier, (2016).
- [20] A. Keksi; «étude des propriétés physicochimique et évaluation l'activité biologique des huiles essentielles d'eucalyptus globulus dans la régiond'Ouargla ». Mémoire de master, Université kasdimarbahOuargla, (2011).
- [21] A. BOUDERHEM, « Effet des huiles essentielles de la plante Laurusnobilis sur l'aspect Toxicologique et morphométrique des larves des moustiques (Culex pipiens et Culiseta longiareolata) », Mémoire de master, Université d'Eloued, (2014/2015).
- [22] MARIE ELISABETH LUCCHESI, « Extraction Sans Solvant Assistée par Micro-ondes Conception et Application à l'extraction des huiles essentielles », Thèse de doctorat, Université de la Réunion, France, (2005).
- [23] J. Bruneton, « pharmacognosie-photochimie-plantes médicinales », 3.Ed.Tec &Doc, Paris, (1999).

[24] K.Djaballah,« Extraction et caractérisation des huiles essentielles de trois plantes Aromatique Provenant de la région des Aurès », Mémoire de master, Université Med KhiderBiskra.(2017).

[25] F. Belkhiri, «Etude de l'activité antibactérienne des huiles essentielles de rosmarinusofficinalis»,Mémoire de master, UniversiteMohamed Khider Biskra, (2015).

[26] A. Abbes ; « Evaluation de l'activité antioxydant des huiles essentielles d'ammoidesverticillata « noukha » de la région de Tlemcen »,Mémoire de master ;Université aboubekrblkaid, (2014).

[27] H. Belkhodja ;« Effet des biomolécules extraites à partir de différentes plantes de la région de mascara : évaluation biochimique des marqueurs d'ostéoraticulation et de l'activité biologique », Thèse de doctorat, Université de Mustapha StambouliMascara, (2016).

[28] Iris MAKOTO, Isabelle CABRITCitronnier (Citron), Limonier  
<https://www.aujardin.info/plantes/citrus-limon.php>

[29] J. Ecornier, «Les arbres fruitiers, le grand tamarinier, Azalées. Ed». Sainte-Marie,(2001).

[30] F. HAMA, H. ASLOUNE,« Effet d'association d'extrait de pulpe d'orange et citron sur l'activitéAntioxydante », Mémoire de master,Université Abderrahmane Mira de Bejaia(2017).

[31] Le site officiel du Dr. Med Faouzi Kasraoui. <https://mr-ginseng.com/citron/>

[32] J. Valnet, « La santé par les fruits, légumes et les céréales». Ed Vigot. Pp : 207-281,(2001).

# *Chapitre III*

## **Conditions et Méthodes Expérimentales**

---

### III.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de décrire les matériaux, les électrolytes et les dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette étude, permettant, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation des méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion, et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la détérioration d'un métal. Les méthodes électrochimiques présentent une sensibilité et une précision remarquables, pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion. Les méthodes d'analyse chimique et de topographie de surface utilisées permettent à leur tour d'apporter des informations souvent complémentaires à l'interprétation des résultats issus des caractérisations électrochimiques.

### III.2. Conditions expérimentales

#### III.2.1. Matériau utilisé

Le matériau utilisé dans cette étude c'est L'aluminium est extrêmement fonctionnel en tant que matière d'emballage alimentaire car il tolère différentes températures.

L'aluminium est l'élément métallique le plus abondant dans la nature, en quantité. La production annuelle mondiale de ce métal représente 25 millions de tonnes. Son abondance dans la croûte terrestre vient au troisième rang, derrière l'oxygène et le silicium (éléments non métalliques) et au premier rang des métaux. Le principal minerai d'où est extrait l'aluminium est la bauxite.

L'aluminium élément chimique, appartient au groupe III A (colonne 13) du tableau périodique. Sa position de premier métal non ferreux repose bien évidemment sur ses propriétés particulières.

A l'heure actuelle, l'aluminium est utilisé dans de nombreux secteurs comme les transports, l'emballage, la construction ou encore les biens de consommation. Sa généralisation vient des propriétés remarquables du métal mais aussi de la variété de ses alliages. Les principaux atouts de l'aluminium sont [1] :

- sa légèreté (le plus léger des matériaux usuels :  $\rho_{Al}=2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).
- sa conductivité thermique (environ 60% de celle du cuivre)  $237 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ .
- sa conductivité électrique  $0,0265 \mu\Omega \cdot \text{m}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

- sa facilité de mise en œuvre,
- son recyclage (entre 65% et 85% de l'aluminium est recyclé),
- son aptitude aux traitements de surface,
- sa résistance à la corrosion.

### III.2.2. Préparation des échantillons

Pour obtenir une bonne reproductibilité des expériences, les échantillons suivent les étapes de préparation suivantes :

- Polissage par un papier abrasif (de grade 400 - 1200).
- Dégraissage électrolytique avec une solution contenant 150g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et 50g/l  $\text{Na}_3\text{PO}_4$   $t= 10$  min .
- Rinçage avec l'eau distillé et séchage à l'air chaud.

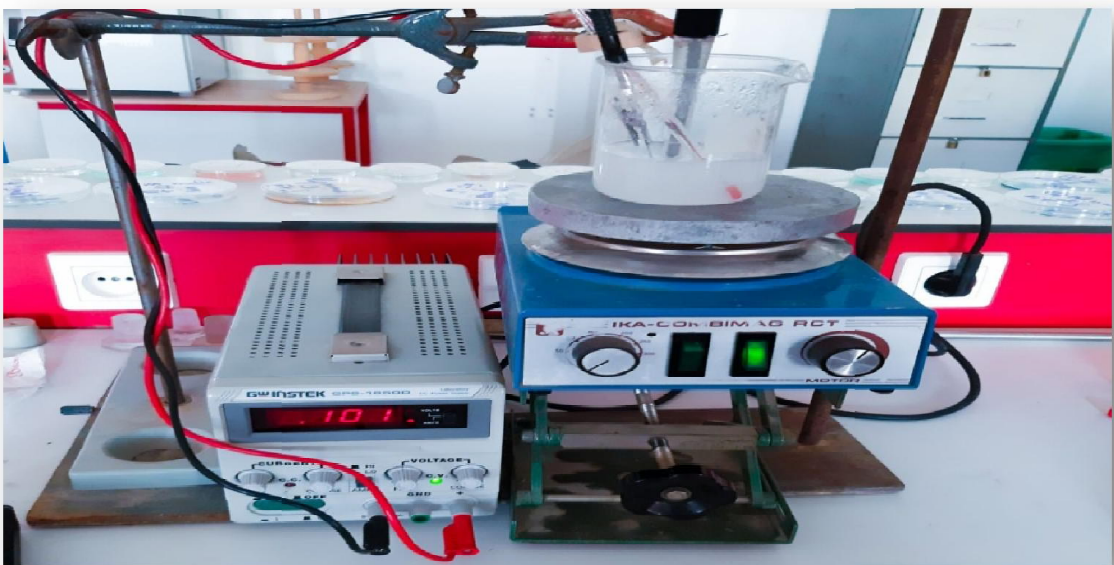


Figure III.1 : Dispositif de Dégraissage électrolytique



Figure III.2. Photographie des échantillons avant le polissage



Figure III.3. Photographie des échantillons après le dégraissage électrolytique

### III.2.3. Milieu d'étude

Le milieu agressif utilisé dans cette étude est constitué principalement de l'acide ortho phosphorique.

Les propriétés de l'acide Phosphorique utilisé sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Les propriétés physico-chimiques l'acide Phosphorique.

Forme brute	$H_3PO_4$
Densité	1,69 g/cm <sup>3</sup>
Masse molaire	98 g/mol
Pureté	85%

### III.2.4. Extraction de l'huile essentielle

#### III.2.4.1. Méthode hydro-distillation

- ✓ Dans un ballon à quatre cols de 1000 ml, on verse 100 g de zeste de citron et 500 ml d'eau distillé, de temps en temps on ajout l'eau distillé jusqu'à 100 ml, ainsi que quelques grains de pierre ponce.
- ✓ On place un ballon à fond plat à la sortie du montage.
- ✓ On ouvre les robinets pour faire circuler l'eau dans le montage et dans l'évier.
- ✓ On allume le chauffe-ballon à température maximum puis on baisse lorsque les vapeurs commencent à se voir et on fait chauffer le mélange pendant environ 2h.
- ✓ On récupère le distillat dans un ballon.



**Figure III.4 :** Dispositif d'extraction par hydro-distillation.



### III.2.4.2. Extraction liquide- liquide

L'extraction liquide- liquide est une méthode physico-chimique de séparation et de concentration d'éléments chimiques. Elle basée sur la distribution d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles dont l'une est aqueuse et l'autre organique.

#### a- Le relargage

On effectue un relargage en saturant le distillat avec le chlorure de sodium (NaCl), on ajoute jusqu'à la saturation, l'on dissout par l'agitation. Après le relargage on observe une couche fine d'Huile essentielle à la surface de distillat.

#### b- Décantation

On verse le distillat obtenu dans une ampoule à décanter, puis on ajoute 200 ml de cyclohexane (3 fois). Après l'agitation et la décantation, on observe deux phases (phase organique et phase aqueuse) ; la phase organique est supérieure et la phase aqueuse est inférieure on récupère la phase organique (cyclohexane et l'huile essentielle).

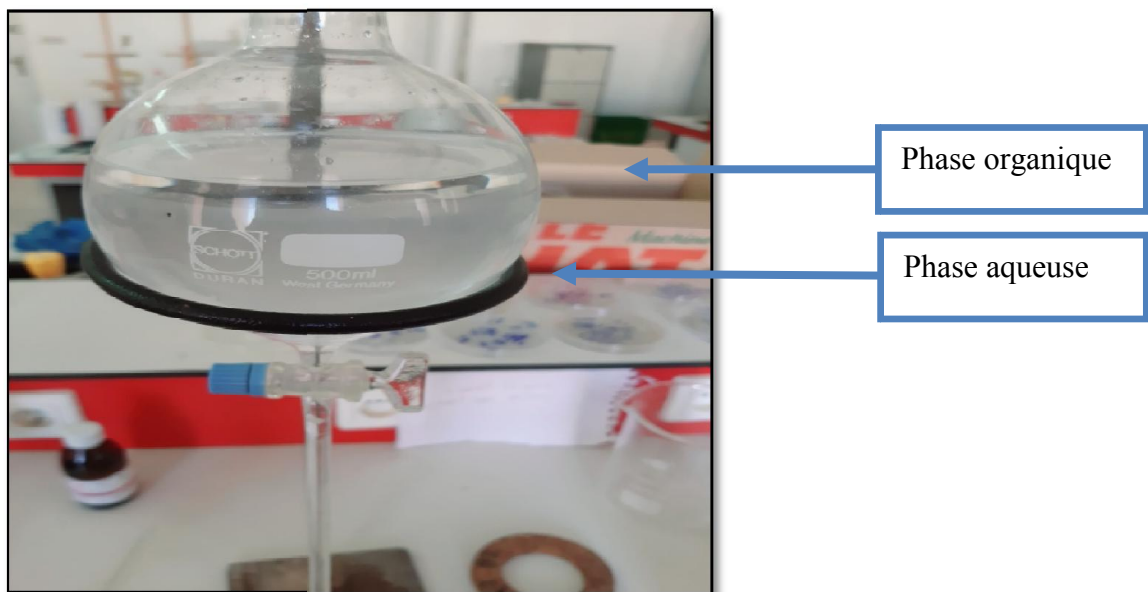


Figure III.5: Extraction liquide-liquide.

**C-Séchage de la phase organique et filtration**

On ajoute à la phase organique récupérée dans un bécher, un peu de sulfate de magnésium anhydre ( $\text{MgSO}_4$ ) : le sulfate de magnésium anhydre capte les traces d'eau qui pourraient encore rester dans la phase organique. En fin on filtre pour enlever le desséchant, puis on recueille le filtrat dans un ballon propre et sec.

**d-Evaporation**

Après la filtration on obtient une solution, on a fait évaporer le solvant dans un évaporateur rotatif. L'HE récupérée après l'évaporation est quantifiée (pesée).



**Figure III.6** : Dispositif d'évaporateur rotatif (ou rotavap).

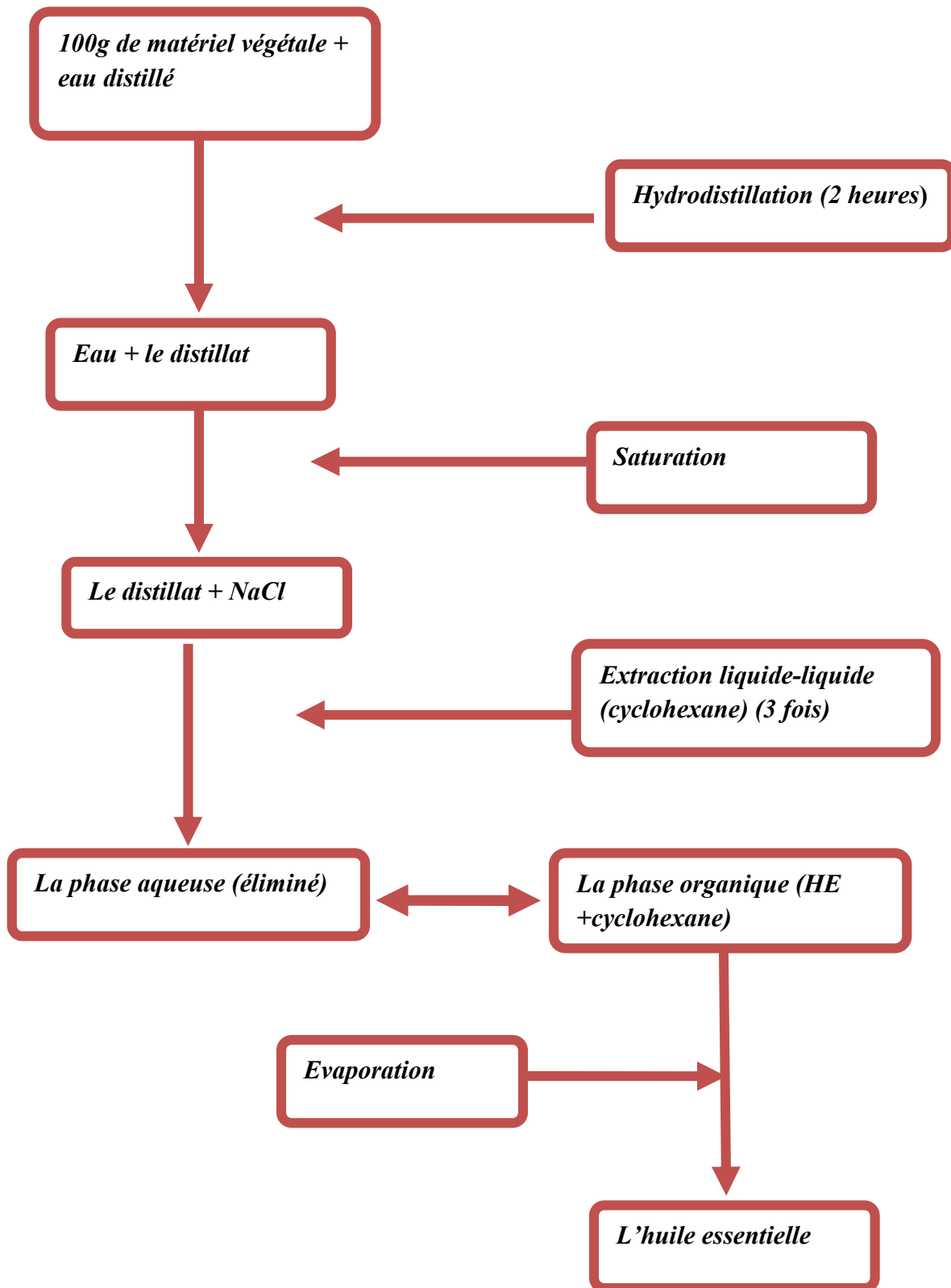


Figure III.7 : Protocole expérimentale de la méthode hydro-distillation.

### III.3. Méthode expérimental

#### III.3.1. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, elle nécessite tout simplement une balance électronique sensible aux faibles mesures de la perte de masse, bien qu'elle représente une méthode directe pour la détermination de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur.

Le principe de cette méthode repose sur la mesure de la perte de masse ( $\Delta m$ ) subie par un échantillon de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive maintenue à une température constante. La vitesse de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ) est définie comme une perte de masse par unité de surface et de temps, exprimée en ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) par la relation suivante [2,3]:

$$V = \Delta M / S.t \quad (\text{eq 06})$$

$$\Delta M = M_1 - M_2 \quad (\text{eq 07})$$

Où :

$m_1$  : masse de l'échantillon avant l'essai en g.

$m_2$  : masse de l'échantillon après l'essai en g.

S : surface totale de l'échantillon en  $\text{cm}^2$ .

t : temps d'immersion d'échantillon dans la solution en h.

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$E(\%) = [(V - V_{\text{inh}}) / V] \times 100\% \quad (\text{eq 08})$$

V: La vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

$V_{\text{inh}}$ : La vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

Avant toutes mesure, les échantillons subissent un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 1200 suivi d'une mesure des dimensions à savoir l'épaisseur et le diamètre à l'aide d'un pied à coulisse. Après, suivi d'un lavage à l'eau distillée, un dégraissage par l'acétone, et d'un séchage à l'aide d'un séchoir électrique.

Une fois la préparation de l'état de surface est achevé, l'échantillon est pesé et introduit immédiatement dans des petites bécques contenant du  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de concentration 1M, sans et avec addition à différentes concentrations (0,1 ; 0,2 et 0,3g/L) de L'huile essentielle de zeste citron.

Après une durée d'immersion bien déterminée (2,4 ,6 et 24 heures) la pièce est lavée, séchée et enfin pesée.

## *Références Bibliographiques*

- [1] G. Murry, «Généralité sur L'aluminium et ses alliages, Aide-mémoire Métallurgie», Deuxièmes édition, Dunod, Paris, (2004).
- [2] M.M. Solomon, S.A. Umoren, et al., «Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mildsteel corrosion in sulphuric acid solution», Corros. Sci, 52, (2010).
- [3] P.C. Okafor, M.E. Ikpi, et al., «Inhibition of aluminium corrosion using Opuntia extract». Corros. Sci, 50, (2008).

*Chapitre IV*  
*Résultat et Discussion*

---

## IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la caractérisation électrochimique de l'efficacité de l'huile de zeste de citron, obtenu par la méthode de hydro-distillation, en vue de l'inhibition de la corrosion d'aluminium en milieu acide ortho phosphorique ( $H_3PO_4$ ). Nous avons choisi la méthode de hydro-distillation.

## IV.2. Extraction d'huile de zeste de citron

### IV.2.1. Propriétés organoleptiques de l'huile essentielle

Nous rappelons que l'extraction d'huile essentielle de zeste de citron a été effectuée par hydro-distillation, nous avons obtenu une huile de couleur jaune pâle, d'odeur propre à la matière végétale, avec une saveur forte.

### IV.2.2. Détermination du rendement de l'huile essentielle

Le rendement en huile essentielle (RHE) est défini comme étant le rapport entre la masse d'huile essentielle obtenue après l'extraction ( $M'$ ) et la masse de la matière végétale utilisée ( $M$ ). Le rendement est exprimé en pourcentage, il est exprimé par la formule suivante :

$$\text{RHE (\%)} = [M'/M] \times 100 \quad (\text{eq 05})$$

RHE : Rendement en huile essentielle en %.

$M'$  : Masse d'huile essentielle en gramme.

$M$  : Masse de la matière végétale utilisée en gramme.

Le rendement en HE de zeste de citron est calculé d'après la relation :

$$\text{RHE \%} = 0.9 / 100 \times 100 = \mathbf{0.9 \%}$$

Le rendement en HE de zeste de citron égale à **0.9 %**.

## IV.3. Etude gravimétrique

### IV.3.1. Effet de la concentration

L'étude de l'effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteurs d'huile de zeste de citron testé est réalisée en utilisant des échantillons d'aluminium. Ces échantillons ont



été immergés dans une solution de 1M de  $H_3PO_4$ , sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs.

La vitesse de corrosion est déterminée après 24h d'immersion à température ambiante.

Elle est calculée par la formule suivante :  $V = \Delta M / S \cdot t$  (mg/h.cm<sup>2</sup>) (eq 06)

$$\Delta M = M_1 - M_2 \quad (\text{eq 07})$$

$\Delta M$  représente la différence entre la masse initiale  $M_1$  et la masse finale  $M_2$  après un temps  $t$  égal à 24h.  $S$  est la surface du métal exposée à la solution d'étude.

Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante :

$$E(\%) = [(V - V_{inh}) / V] \times 100\% \quad (\text{eq 08})$$

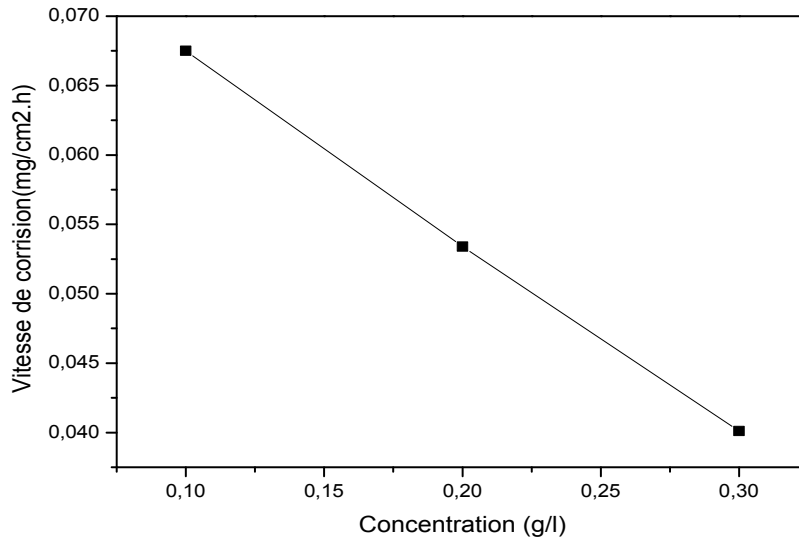
Où,  $V$  et  $V_{inh}$  représentent respectivement les vitesses de corrosion sans inhibiteur et en présence d'inhibiteur.

Le tableau. IV. 1 donne les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice calculées par gravimétrie pour différentes concentrations d'huile de zeste de citron en milieu  $H_3PO_4$  1M.

**Le tableau. IV. 1** les valeurs de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations d'huile de zeste de citron.

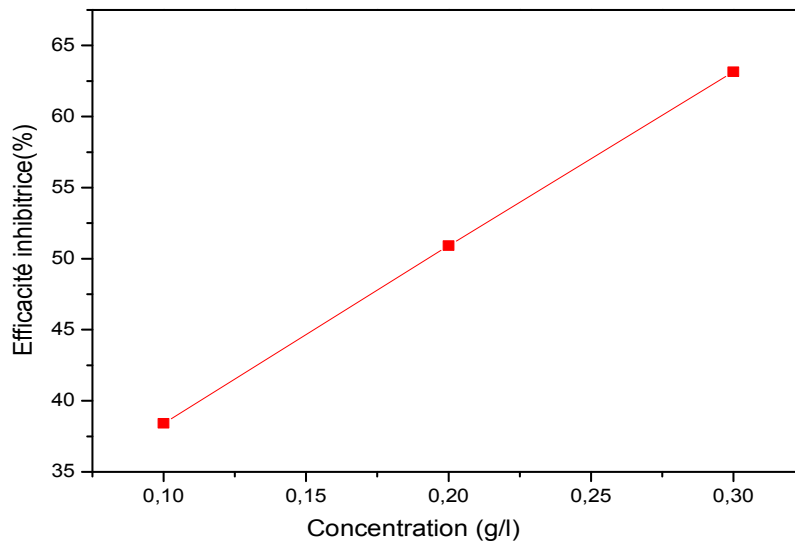
Concentration du HE (g/l)	V (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E %
<b>Blanc</b>	<b>0,1088</b>	/
<b>0,1</b>	<b>0,0675</b>	<b>38,42</b>
<b>0,2</b>	<b>0,0534</b>	<b>50,92</b>
<b>0,3</b>	<b>0,0401</b>	<b>63,14</b>

La figure. IV. 1, représente l'évolution de la vitesse de corrosion de l'aluminium immergé dans l'acide  $H_3PO_4$  1M en fonction de la concentration de l'inhibiteur. La courbe révèle que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de notre inhibiteur.



**Figure. IV. 1.** Variation de la vitesse de corrosion de l'aluminium dans l'acide H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M sans et avec addition d'huile de zeste citron à différentes concentrations à 24h.

La Figure. IV.2 indique l'évolution du pouvoir inhibiteur en fonction de différentes concentration en inhibiteur à partir du quelle nous remarquons une augmentation de l'efficacité d'inhibition avec la concentration pour atteindre une valeur au voisinage de (63.14%) à C = 0,3 g/l.



**Figure. IV. 2.** Evolution du taux d'inhibition de l'aluminium dans l'acide H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M sans et avec addition d'huile de zeste de citron à différentes concentrations à 24h.

Ces résultats montrent la performance de cette inhibiteur vis-à-vis de la corrosion de l'aluminium dans l'acide  $H_3PO_4$  1M.

#### IV. 3. 2. Influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion.

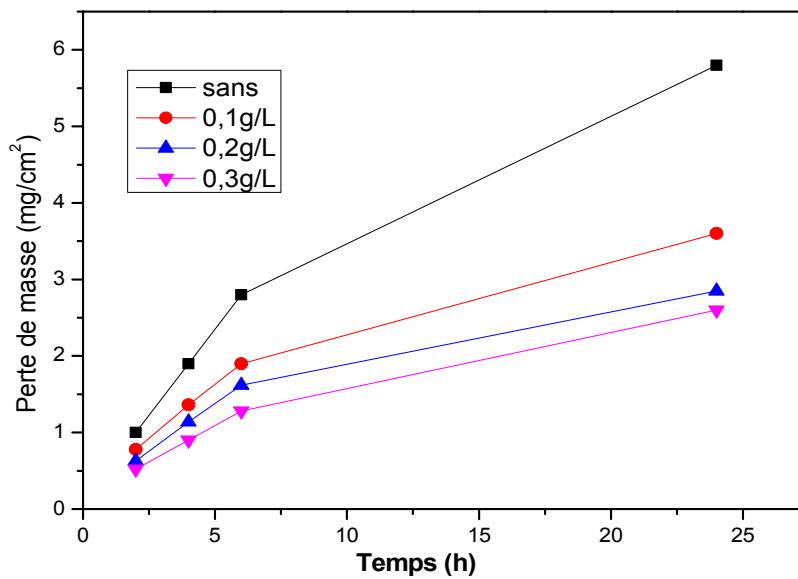
Dans le but de vérifier les effets de la concentration de l'acide ortho-phosphorique et la durée d'immersion sur la corrosion d'aluminium, une série d'expériences a été menée en utilisant trois concentrations de notre inhibiteur (huile de zeste de citron) dans la solution de  $H_3PO_4$  1M.

L'évolution des vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices en fonction des concentrations en inhibiteurs est illustrée pour chaque milieu dans le Tableau IV.2.

**Tableau IV.2.** Evolution des Perte de masse, des Vitesses de Corrosion et Efficacités Inhibitrices de l'aluminium dans l'acide  $H_3PO_4$  1M sans et avec addition d'huile de zeste de citron à différentes concentrations.

Concentration du HE dans $H_3PO_4$ 1M	Temps d'immersion (h)	$\Delta m$ (mg)	V (mg.cm <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	E %
sans	2	1	0,2251	/
	4	1,9	0,2138	/
	6	2,8	0,2101	/
	24	5,8	0,1088	/
0,1 g/L	2	0,78	0,1756	21,99
	4	1,36	0,1531	28,39
	6	1,9	0,1425	32,17
	24	3,6	0,0675	38,42
0,2 g/L	2	0,63	0,1413	37,22
	4	1,14	0,1283	39,99
	6	1,62	0,1215	42,17
	24	2,85	0,0534	50,92
0,3 g/L	2	0,52	0,1170	48,02
	4	0,9	0,1013	53,54
	6	1,28	0,0935	55,49
	24	2,6	0,0401	63,14

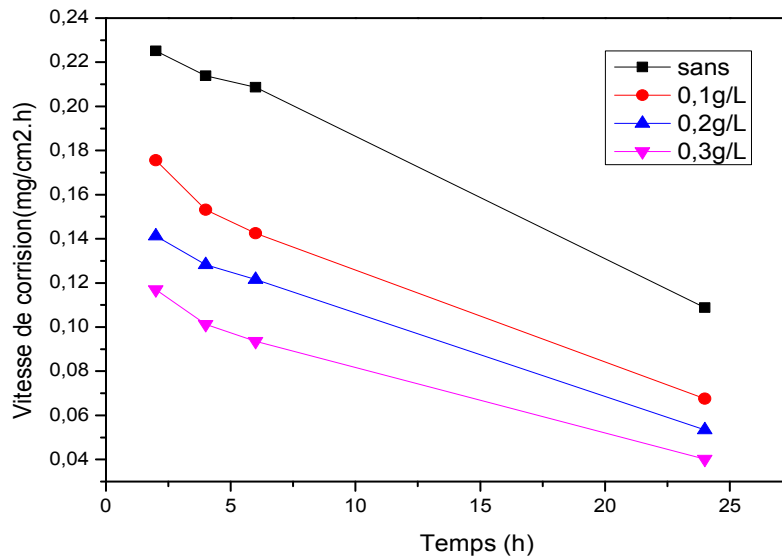
La figure. IV.3 représente la variation de la perte de masse avec le temps d'immersion, pour une concentration optimale 0,3 g/l en inhibiteur. Nous constatons que, la perte de masse moyenne de l'aluminium dans  $H_3PO_4$  (1M) croit également avec le temps d'immersion. Ceci est dû à la dissolution continue du métal dans le milieu corrosif. Par ailleurs, la présence d'huile de zeste de citron dans le milieu  $H_3PO_4$  entraîne une diminution considérable de la perte de masse et ralentit son évolution avec le temps d'immersion.



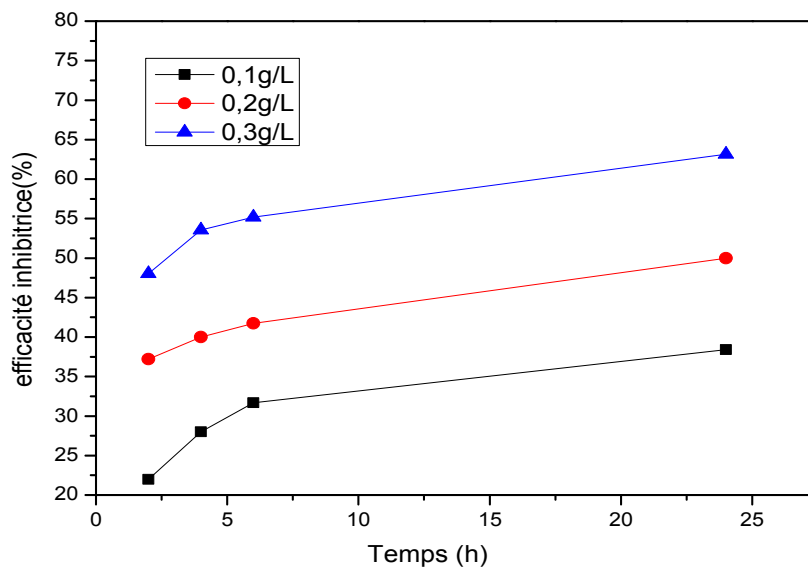
**Figure. IV. 3.** Variation de la perte de masse de l'aluminium en fonction du temps d'immersion en absence et présence d'huile de zeste de citron dans  $H_3PO_4$  (1M).

La Figure IV. 4. Représente la variation de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion en l'absence et la présence d'huile de zeste de citron dans  $H_3PO_4$  (1M).

Les résultats montrent que la vitesse de corrosion diminue progressivement suivant l'augmentation de la concentration en inhibiteur.



**Figure. IV.4.** Variation de la vitesse de corrosion de l'aluminium en fonction du temps d'immersion en absence et présence d'huile de zeste de citron dans  $H_3PO_4$  (1M).



**Figure IV.5.** Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de temps.

La figure IV.5 illustre la variation des valeurs de l'efficacité inhibitrice d'huile de zeste de citron en fonction du temps. Les résultats montrent que, le pouvoir protecteur de notre inhibiteur est augmenté avec le temps d'immersion. Cette augmentation de l'effet

inhibitrice se traduit par la forte adsorption de la molécule sur la surface de l'aluminium pour former une couche plus protectrice. A partir de ces observations, nous pouvons constater que l'huile essentielle de zeste de citron présente une excellente propriété inhibitrice contre la corrosion de l'aluminium dans l'acide ortho-phosphorique 1 M.

#### IV.4. Isothermes d'adsorption

La relation entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et l'activité de cette espèce dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec le matériau s'appelle l'isotherme d'adsorption. Quand un inhibiteur de corrosion est ajouté à un milieu corrosif, son adsorption à l'interface métal – solution se produit selon différents isothermes d'adsorption, le plus connu étant l'isotherme d'adsorption de Langmuir. En supposant que l'inhibiteur agit par simple adsorption en bloquant les sites actifs du métal, la vitesse de corrosion apparente est proportionnelle au rapport de la surface couverte  $\theta$ , et de celle non couverte  $(1-\theta)$  par l'inhibiteur.

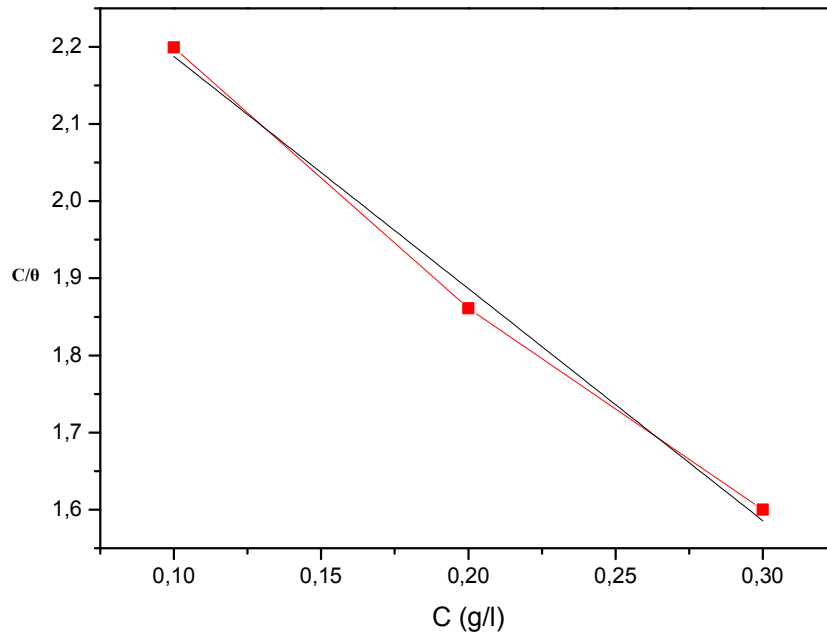
L'efficacité d'inhibition dépend :

- Du taux de recouvrement de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur.
- De la fixation de la molécule d'inhibiteur au métal.
- De la stabilité du complexe.

Le modèle d'adsorption de Langmuir suppose l'existence à la surface d'un nombre fixe de sites énergiquement identiques. Chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables.

Le taux de recouvrement  $\theta$  pour différentes concentrations est déterminé à partir des mesures gravimétriques par l'équation suivante : 
$$\theta = 1 - \frac{V_{inh}}{V} \quad (\text{eq 09})$$

La Figure IV.6 représente la variation de  $C/\theta$  en fonction de la concentration de notre inhibiteur dans l'acide  $H_3PO_4$  (1M), le temps d'immersion d'aluminium est 2h.



**Figure IV.6.** Variation de  $C/\theta$  en fonction de la concentration  $C$  d'huile de zeste de citron.

Ce résultat montre que la courbe est linéaire, ce qui confirme que l'adsorption de ce inhibiteur de corrosion à la surface de l'aluminium suit le modèle de l'isotherme de Langmuir dans le milieu d'acide ortho-phosphorique milieu d'étude en formant un film monocouche qui contribue à l'inhibition de la corrosion de l'aluminium.

Ces tests doivent être complétés par des essais électrochimiques afin d'évaluer la cinétique de corrosion pour les différents concentrations testés. L'avantage de cette méthode est de déterminer rapidement l'efficacité du produit en question et sa fiabilité en préparation à une étude approfondie de la corrosion dans les milieux d'études désirés.

# *Conclusion Générale*

---



### *Conclusion Générale*

L'objet de notre travail est porté sur l'utilisation des extraits zeste du citron afin d'offrir des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'Aluminium en milieu acide ortho-phosphorique 1M .L'obtention de l'huile essentielle de zeste du citron a été accomplie par hydro-distillation.

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de masse. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

Les résultats obtenus par cette méthode ont permis de tirer les points suivants :

- ✓ L'extraction de l'huile essentielle a été réalisée par hydro-distillation. La valeur du rendement en huile essentielle de zeste de citron était de 0.9 %.
- ✓ L'utilisation d'huile de zeste de citron comme inhibiteur de la corrosion en milieu  $H_3PO_4$  1M nous a permis d'obtenir des résultats satisfaisants. Cependant, nous avons trouvé une efficacité inhibitrice de l'ordre de 63,14 % à concentration 0,3 g/l en inhibiteur pendant un temps d'immersion de 24 heures.
- ✓ Les résultats obtenus en présence de l'huile de zeste de citron montrent clairement la meilleure performance de ce composé. En effet les taux d'inhibition augmentent avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur dans le  $H_3PO_4$  1M à différents temps d'immersion.
- ✓ L'action de cet inhibiteur est basée sur un mécanisme d'action par simple adsorption à la surface du métal, bloquant ainsi les sites actifs et par conséquent, diminuant la vitesse de corrosion de l'aluminium dans le milieu corrosif considéré. Leur adsorption à la surface métallique a conduit à la formation d'un film adhérent et stable.

- ✓ L'adsorption de l'huile de zeste de citron sur la surface de l'aluminium se fait selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'adsorption est mono-moléculaire et que les interactions entre particules absorbées sont négligeables.

Ces tests doivent être complétés par des mesures électrochimiques afin d'évaluer les différents paramètres de corrosion ainsi que le mécanisme d'évolution pour les différents produits testés.

En fin nous souhaiterions que cette étude contribue d'une manière ou d'une autre à la valorisation des produits naturels en tant qu'inhibiteurs biodégradables, ces derniers présentent un intérêt économique important à l'heure où les inhibiteurs organiques synthétiques sont toxiques et très coûteux.

## Résumé

L'utilisation d'inhibiteurs est l'une des méthodes les plus usuelles pour protéger les métaux contre la corrosion. Or, la plupart de ces inhibiteurs sont toxiques ou cancérigènes et nuisibles à l'environnement. Plusieurs chercheurs se sont intéressés à la recherche de nouvelles voies d'inhibition de la corrosion basées sur les extraits de plantes (huile essentielle de plante) plus respectueuses de l'environnement pour la protection des métaux.

Ce travail décrit un ensemble d'études que nous avons développé dans le domaine de l'inhibition de la corrosion Aluminium par l'extrait de zeste de citron. Il traite de la mise au point d'une méthode d'extraction des composés zeste de citron, de leur utilisation comme inhibiteur de corrosion en milieu acide et leur mode de fonctionnement. La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'extrait zeste de citron est basée sur : l'étude gravimétrique, Les résultats obtenus ont montré que cet extrait inhibe de manière satisfaisante la vitesse de dissolution de Aluminium.

**Mots clés :** Aluminium, corrosion, inhibiteurs de corrosion, extraits de plantes, citron, acide Phosphorique, huile essentielle.

## abstract

The use of inhibitors is one of the most common methods of protecting metals against corrosion. However, most of these inhibitors are toxic or carcinogenic and harmful to the environment. Several researchers have been interested in finding new ways of inhibiting corrosion based on plant extracts (essential plant oil) more environmentally friendly for the protection of metals.

This work describes a set of studies that we have developed in the field of Aluminum corrosion inhibition by lemon peel extract. It deals with the development of a method for extracting lemon peel compounds, their use as a corrosion inhibitor in acidic media and how they work. The approach to study the inhibitory properties of lemon zest extract is based on the use of several methods such as: gravimetric study, stationary (chronopotentiometry,) and transient (electrochemical impedance spectroscopy) electrochemical techniques. The results obtained have shown that this extract satisfactorily inhibits the rate of dissolution of aluminum.

Key words: Aluminum, corrosion, corrosion inhibitors, plant extracts, lemon, phosphoric acid, essential oil.

## ملخص

يعد استخدام المثبطات أحد أكثر الطرق شيوعاً لحماية المعادن من التآكل. ومع ذلك ، فإن معظم هذه المثبطات سامة أو مسرطنة ومضرة بالبيئة. اهتم العديد من الباحثين بإيجاد طرق جديدة لمنع التآكل استناداً إلى المستخلصات النباتية (زيت نباتي أساسي) أكثر ملاءمة للبيئة لحماية المعادن.

يصف هذا العمل مجموعة من الدراسات التي قمنا بتطويرها في مجال يمنع تآكل الألومنيوم بمستخلص قشر الليمون. يتعامل مع تطوير طريقة لاستخراج مركبات قشر الليمون ، واستخدامها كمثبط للتآكل في الوسط الحمضي وكيفية عملها. يعتمد نهج دراسة الخصائص المثبطة لمستخلص قشر الليمون على استخدام عدة طرق مثل: دراسة الجاذبية ، والتقنيات الكهروكيميائية العابرة (القياس الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن هذا المستخلص يثبط بشكل مقبول معدل انحلال الألومنيوم.

الكلمات المفتاحية: الألومنيوم ، التآكل ، مثبطات التآكل ، مستخلصات نباتية ، ليمون ، حمض الفوسفوريك ، زيت عطري.