

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi Bordj
Bou Arreridj
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Génie de l'environnement



جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريريج »
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم : هندسة المحيط

Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU

DIPLOME DE :(Master)

Filière : Génie Des procédés

Option : Génie des procédés de l'environnement

THÈME :

**Effet des inhibiteurs verts sur
la corrosion des aciers**

Préparé par :

- Mlle. OUALI Kamla
- Mlle. CHERGUI Hadjer

Présidente	MARGHRAOUI Nadjah	MAA	Université de B.B. ARRERIDJ
Rapporteur	HELLATI Abdelhak	MCA	Université de B.B. ARRERIDJ
Examineur	KARCE HOUSSAM Eddine	MCB	Université de B.B. ARRERIDJ

Année universitaire 2020-2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Nous remercions tout d'abord DIEU , le tout puissant qui nous a donné le courage, la santé et la volonté pour réaliser ce travail.

Ce mémoire, avant d'être déposé, c'est plusieurs mois de travail et de réflexion . . . etc. le tout passant par toutes les phases possibles en ce qui concerne le moral, l'enthousiasme et la détermination. Il nous faut donc aujourd'hui revenir sur ces mois et sur les personnes qui nous ont aidées et accompagnées dans le travail mais aussi dans la « vraie vie ».

Toutes nos gratitudes vont

À nos très chers parents pour leur soutien et leurs encouragements

À nos adorables frères et soeurs

Nos chaleureux remerciements à notre promoteur : Mr Hellati pour son aide, soutien et pour ces précieux conseils et orientations qu'elle nous a prodigués tout le long de ce travail de recherche.

Nous adressons nos sincères remerciements spécialement à Mme Nadjah Maghraoui, qui a pris le temps de nous aider à discuter et réaliser notre sujet, par ses conseils et ses critiques durant ce travail.

À nos enseignants depuis le primaire jusqu'à l'université. Tout particulièrement les enseignants de notre spécialité Génie des procédés, pour leurs efforts à nous garantir la continuité et l'aboutissement de ce programme de master.

Nous tenons à témoigner notre reconnaissance, notre affection pour nos chers amis, Et a tous les étudiants de notre promotion "Génie de l'environnement"

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de ce travail.

Trouve ici nos vifs remerciements

Dédicace

Je dédie ce mémoire à

Mes parents

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

A MON FRERE Hakim رحمه الله - qui attendait avec impatience que ce jour soit mon soutien et joie pour ma joie, merci pour tout

A mes sœurs et mes frères pour leur patience ; leur amour ; leur soutien et leurs encouragements

A mes amies et mes camarades

Sans oublier tout les professeurs que ce soit du primaire ; de moyen ; du secondaire ou de l'enseignement supérieur.

Merci

Hadjer

Dédicace

Je dédie ce travail a

Mon père qui a fait de moi ce qui je suis maintenant

A ma belle mère et mes sœurs et mes frères et mes amies

*A tout la famille Ouali et la famille Akroum pour leur patience, leur
amour, leurs soutien et leurs encouragements*

A tout mes amies et mes camarades

kamla

Liste des figures

Figure I-1: Corrosion localisée (a) et Corrosion uniforme (b) d'un métal	4
Figure I-2 : Les différentes formes de la corrosion localisée	5
Figure I-3 : Représentation schématique de fissures de CSC Observées au microscope	5
Figure I-4 : Corrosion par piqûres	6
Figure I-5 : Corrosion inter granulaire d'un acier inoxydable	7
Figure I-6 : Corrosion localisée : a) Par piqures, b) caverneuse,c)inter-granulaire, d) érosion	7
Figure II-1 : Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide	13
Figure II-2 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	14
Figure II-3: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique	15
Figure II-4: Différents classes des inhibiteurs verts de corrosion	17
Figure II-5: La plante d'Opuntia ficus indica	20
Figure III.1 : Courbe de polarisation : principe de construction	26
Figure III.2 : Détermination de l'intensité du courant de corrosion	27
Figure III.3 : Détermination de la résistance de polarisation	27
Figure III.4: Détermination du potentiel et de l'intensité du courant de couplage galvanique	28
Figure III.6: Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement	31
Figure III.7 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist et de Bode	31
Figure IV.1 : la plante de figue de barbarie	34
Figure IV.2 : Photographie du montage expérimental	36
Figure IV.3: courbes du potentiel à l'abondant de l'acierX48 dans une solution	40

H₂SO₄ (1M) avec différentes concentrations du figue de barbarie

Figure IV.4 : courbes $\log(i) = f(E)$ relatives à l'acier dans H₂SO₄(1M) en présence de l'huile de figue de barbarie différentes concentrations à une vitesse de 1mV /S **40**

Figure (IV.5) : tracés des impédances électrochimiques de l'acier dans le H₂S0₄1M en présence du l'huile de figue de barbarienavec différentes concentrations à 100KHz -10mHz **41**

Liste des tableaux

Tableau IV-1- Les paramètres des essais électrochimiques	38
Tableau IV-2- Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier XC48 dans H ₂ SO ₄ 1M en blanc et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteurs	40
Tableau IV-3- Paramètres impédancemétriques de la corrosion de l'acier XC48 dans le H ₂ SO ₄ 1M avec addition de différentes concentrations d'inhibiteur	42

Sommaire

Remerciement

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Chapitre I : Etude bibliographique sur la corrosion

I.1. Introduction	1
I.2. Définition de la corrosion	1
I.3. Les différents modes de la corrosion	2
I.3.1. Corrosion sèche	2
I.3.2. Corrosion humide	2
I.3.2.1. La corrosion électrochimique de fer	2
I.3.2.2. Corrosion chimique	3
I.3.2.3. La corrosion bactérienne	3
I.4. Les formes de corrosion	4
I.4.1. Corrosion uniforme (généralisée)	4
I.4.2. Corrosion localisée	4
I.4.2.1. Corrosion galvanique	5
I.4.2.2. Corrosion sous contrainte	5
I.4.2.3. Corrosion cavernueuse	6
I.4.2.4. Corrosion par piqûres	6
I.4.2.5. Corrosion intergranulaire	6
I.4.2.6. Corrosion érosion	7
I.5. Les facteurs de la corrosion	7-8

Chapitre II : L'inhibiteur de corrosion

Partie 1 : Les inhibiteurs

II.1.1. Introduction	9
II.1.2. Définition	9
II.1.3. Propriétés de l'inhibiteur	10
II.1.4. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion	10
II.1.5. Classification des inhibiteurs	11
II.1.5.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur	11
II.1.5.2. Classement selon le mécanisme d'action	12
II.1.5.3. Classement selon le domaine d'application	15
II.1.6. Inhibiteur de corrosion en milieu acide	16

Partie 2 : Les inhibiteurs verts

II.2.1. Introduction	17
II.2.2. Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide	18
II.2.2.1. Composés organiques azotés	18
II.2.2.2. Composés organiques soufrés	19
II.2.2.3. Figue de barbarie	20
II.2.2.3.1. Composition histologique et chimique de fruit de figue de barbarie	21
II.2.2.3.2. Les différents modes d'extraction de l'huile de figue de barbarie	21
II.2.2.3.3. Composition chimique de l'huile de figue de barbarie	22
II.2.2.3.4. Intérêts de l'huile de figue de barbarie	23

Chapitre III :Materiel et méthodes	
III.1.Introduction	24
III.2.Méthodes d'étude électrochimiques	24
III .2.1.Méthode stationnaire (Polarisation potentiodynamique)	24
III.2.1.1. Potentiel de corrosion	25
III.2.1.2.Courbes intensité-potentiel appelées aussi courbes de polarisation globale ou courbes potentiodynamiques	25-26
III.2.1.3.Résistance de polarisation	26-27
III.2.2.Méthode transitoire	27
III.2.2.1.Principe	27
III.2.2.2.Application aux études sur l'inhibition de la corrosion	28
III.2.2.3.Spectroscopie d'impédance électrochimique	28
ChapitreIV:Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier	
IV-1-Introduction	30
IV-2-Présentation de figues de barbaries	30
IV-3-Dispositif et protocoles expérimentaux	31
IV-3-1-Cellule électrochimique	31
IV -3-2-Un Potentiostat/Galvanostat	31
IV -3-3- Un micro-ordinateur	31
IV -4-Préparation des échantillons	32
IV-4-1- Préparation des solutions	32
IV-4-2- Elaboration de l'électrode de travail	33
IV-4-3-Characterisation de l'huile de graine de figue de barbarie	33
3-1-Caractères chimiques	33
3-1-1-Détermination de l'indice d'acide	33
3-1-2-Potentiel hydrogène	34
IV -5-Protocole et paramètres des essais électrochimiques	34
IV-6- Etude des extraits de l'huile de figue de barbarie, résultats et discussions	34
IV-6- 1- Potentiel à l'abondant	35
IV-6- 2-Droites de Tafel	35-36
IV-6- 3-Spectroscopie d'impédance électrochimique	37-39
Conclusion générale	40
Références bibliographique	



**Introduction
générale**

Introduction générale

Introduction générale

Tous les aciers ordinaires tendent à se dégrader superficiellement lorsqu'ils sont soumis à des milieux corrosifs et spécialement des milieux acides qui sont largement utilisés. La corrosion est la détérioration des matériaux par des interactions physico-chimiques avec leur environnement, entraînant des modifications de propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques,.....etc.). Les mécanismes mis en jeu sont divers et conduisent à des formes différentes de corrosion. Les aciers ordinaires sont utilisés dans l'industrie pétrolière pour les pipelines en premier lieu et d'autres installations industrielles, d'où l'ampleur des dégâts[1].

Selon la thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si on emploie des techniques de protection adéquates, ils peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue pour une réalisation technique [1].

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité, au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné à une protection permanente de la pièce, ou provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion). 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, notre travail c'est basé sur l'utilisation d'un extrait de plante, c'est à base de huile de figuier de barbarie connu en botanique sous le nom d'Opuntia Ficus Indica (O.F.I). Le figuier de barbarie est très répandu en Algérie, souvent sous forme de clôtures limitant les parcelles des vergers. Les meilleures plantations se trouvent plutôt sur les zones côtières [1].

Cette plante grasse, a été largement ignorée par les scientifiques jusqu'au début des années 80, où l'intérêt, à son multifonctionnalité, attire leurs attention. L'O.F.I, devient de plus en plus visé pour son intérêt écologique, environnemental et socioéconomique, sans oublier le domaine industriel, médicinal, pharmaceutique et cosmétique [1]

Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donné jusque-là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine

Introduction générale

de recherche est principalement lié au fait que les produits naturels peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques écologiquement inacceptables [2].

L'efficacité des inhibiteurs de corrosion dépend de plusieurs facteurs : du point de vue macroscopique, elle dépend de la vitesse d'écoulement, la chimie de la solution, la température et la pression. A l'échelle moléculaire, elle dépend du nombre de sites d'adsorption, de la densité de charge de l'inhibiteur, de la taille des molécules inhibitrices, du mode d'interaction avec la surface du métal et de la structure électronique des molécules [3].

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

Le premier chapitre : est consacré à une présentation générale relative à la corrosion

Le second chapitre : rapporte une étude bibliographique présentant des éléments globaux sur la protection par les inhibiteurs, avec une mise au point théorique sur les différents inhibiteurs de corrosion organique, et naturels utilisés en milieu acide.

Le troisième chapitre : une mise au point bibliographique des méthodes d'étude électrochimiques

Le quatrième chapitre: représente le matériau étudié et le milieu d'essais utilisés dans notre travail, le dispositif expérimental et le protocole retenu pour les mesures électrochimiques sont également précisés, ainsi que les résultats expérimentaux et les discussions présentant le comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion dans l'acide sulfurique. Nous avons conduit nos essais en absence et en présence des inhibiteurs.

Une conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus et des perspectives d'étude.

Chapitre I

**Etude bibliographique
sur la corrosion**

I-1-Introduction

Le phénomène de corrosion est connu depuis longtemps, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de De La Rive, à l'université de Grenoble, et ceux de Faraday (1791-1867) sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique. Cependant, cette explication ne s'applique pas à toutes les formes de corrosion, ni à la compréhension de la corrosion humide. Par exemple, la corrosion sèche fait intervenir la réaction chimique du milieu extérieur directement sur le matériau [4].

I-2-Définition de la corrosion

Evans puis Wagner et Traud sont les premiers à avoir défini la corrosion en présence d'une phase liquide, comme un processus d'électrochimique. La corrosion d'un matériau est la dégradation de celui-ci ou de ses propriétés mécanique sous l'effet de l'environnement immédiat qui peut être le sol, l'atmosphère, l'eau ou d'autres fluides.

Compte tenu du nombre important de paramètres intervenant dans le processus électrochimique, la corrosion est un phénomène très complexe. La corrosion peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal/environnement. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif.

Nous nous intéresserons essentiellement dans ce chapitre à la corrosion aqueuse (corrosion électrochimique) car c'est l'un des phénomènes les plus importants qui correspond en outre au processus de corrosion de l'acier X48. Son existence est conditionnée par la présence simultanée en surface du métal de zones cathodiques et anodiques. Ces zones peuvent subir des réactions d'oxydation et de réduction lorsqu'elles sont en contact avec une solution électrolytique conductrice d'ions. Cette forme de corrosion est due à la formation de micro-piles à l'intérieur du métal lui-même. Il existe deux types de réaction électrochimique (réaction d'oxydo-réduction) :

- Réaction chimique directe : métal plongé dans une solution.

-Pile électrochimique : apparition d'un courant entre deux électrodes lorsqu'on les

Réunit [5].

I.3. Différents mode de corrosion

La corrosion est une branche de la chimie, car elle traite de la réaction entre un métal et un réactif. Si ce dernier est gazeux il s'agit de corrosion sèche, s'il est liquide on parle de corrosion humide (en solution).

I.3.1. Corrosion sèche

La corrosion sèche est l'attaque d'un métal par un gaz, conduisant à la formation d'un troisième composé. La plus connue est celle qui est provoquée par l'attaque des métaux ou des alliages par l'oxygène. C'est un processus d'oxydation très complexe.

Lorsque le métal est placé dans une atmosphère gazeuse, sa surface adsorbe les particules de gaz par un processus physique ou chimique selon la température. La vitesse de corrosion dépend ainsi de la température du métal.

I.3.2. Corrosion humide

Le terme « corrosion humide » couvre tous les cas de corrosion par un milieu liquide conducteur. Cela peut être de l'eau, toute solution acide, basique ou d'autres[6].

Elle peut être de différentes natures :

- Corrosion électrochimique ;
- Corrosion chimique ;
- Corrosion biologique.

I.3.2.1. Corrosion électrochimique du fer

L'état métallique n'est pas thermodynamiquement stable, dans des conditions naturelles d'utilisation, contrairement aux oxydes de fer Fe_2O_3 qui sont thermodynamiquement plus stables que le métal Fe. Le risque de corrosion est donc « naturel ».

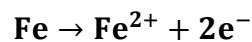
Le processus de corrosion aqueuse est un processus électrochimique car il se traduit par une réaction à laquelle des espèces chimiques et des charges électriques prennent part. Il est à la fois réaction chimique et transfert d'électrons figure (I-1).

La corrosion électrochimique résulte de l'établissement de courants locaux dus à l'existence de piles locales, la réduction cathodique et l'oxydation anodique étant localisées en deux zones distinctes. Il se crée ainsi une différence de potentiel entre ces deux zones.

La corrosion correspond à la formation, à partir de l'état métallique, d'ions passant en solution donc à une oxydation.

A température ambiante, la corrosion des matériaux métalliques est exclusivement due à l'eau, même si d'autres facteurs peuvent intervenir.

La réaction anodique correspond à la dissolution du fer[5].



I.3.2.2. La corrosion chimique

La corrosion chimique est une réaction hétérogène, elle se fait à la présence d'une phase liquide ou gazeuse avec un solide sans catalyseur. Il existe très peu de cas de corrosion chimique pure, elle est souvent liée à une corrosion électrochimique, elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides.

I.3.2.3. Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne est l'attaque des métaux par des bactéries. Il peut y avoir alors formation de composés, tels que le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux, ou des acides organiques qui détériorent le métal. La corrosion biologique intervient en particulier dans les canalisations enterrées et les coques de bateau [6].

I.4. Les formes de corrosion

I.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée

Elle affecte l'ensemble de la surface du métal en contact avec l'électrolyte [7].

On parle de corrosion uniforme lorsque toute la surface du métal en contact avec la solution est attaquée de la même façon. Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif [8].

Cette forme de corrosion du Matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins.

I.4.2. 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).

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelques points de la surface d'un matériau[9] :

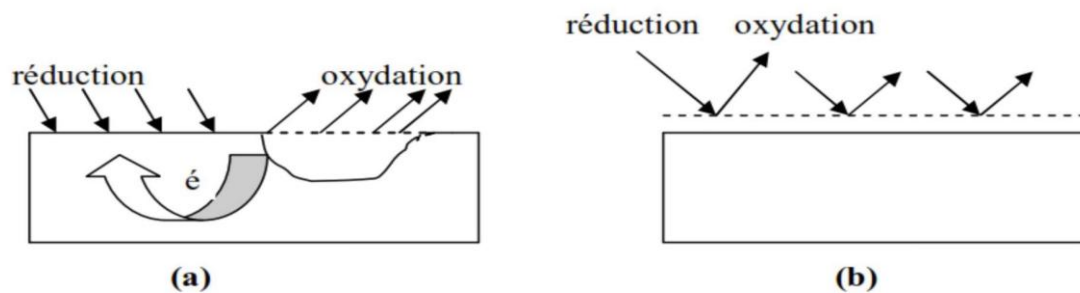


Figure I.1: Corrosion localisée (a) et Corrosion uniforme (b) d'un métal

Nous distinguons plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser comme suit :

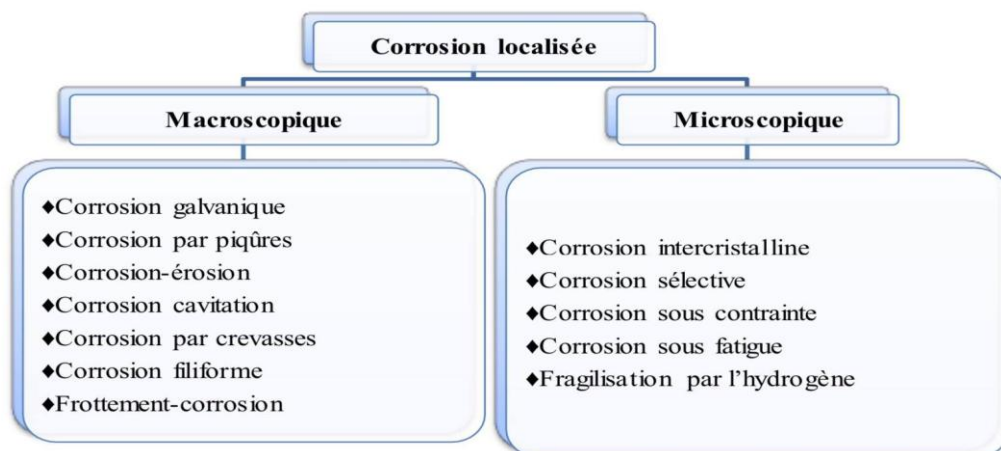


Figure I.2 : Les différentes formes de la corrosion localisée

I.4.2.1. Corrosion galvanique

Le processus de corrosion galvanique s'initie lorsque deux matériaux ayant des Potentiels électro- chimiques différents sont en contact dans un électrolyte. Un équilibre s'établit et confère au plus noble des deux un rôle de cathode tandis que le second constitue l'anode[10].

I.4.2.2. Corrosion sous-contrainte

Attaque ou rupture localisée due à l'effet d'un facteur mécanique et d'une corrosion. Action conjointe de la corrosion et d'un facteur mécanique [11].

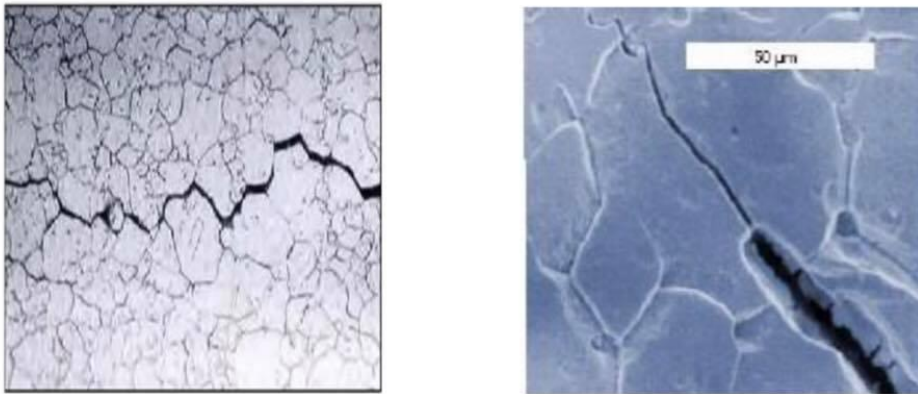


Figure I.3 : Représentation schématique de fissures de CSC Observées au microscope

I.4.2.3. Corrosion caverneuse

Ce type de corrosion est généralement associé à la présence de petits volumes de Solution stagnants dans les trous, sous les dépôts, à l'interface des brides et joints, à L'interface d'un objet tombé dans le fond d'un récipient, etc. C'est une attaque Electrochimique par « aération différentielle » qui se prolonge par une des réactions secondaires[12].

I.4.2.4. Corrosion par piqures

Il s'agit d'attaques très ponctuelles généralement liées à la création d'anodes peu étendues à côté d'une large cathode, en une dissolution rapide du métal sur des sites discrets de la surface, alors que le reste de cette surface n'est pas attaquée[13].

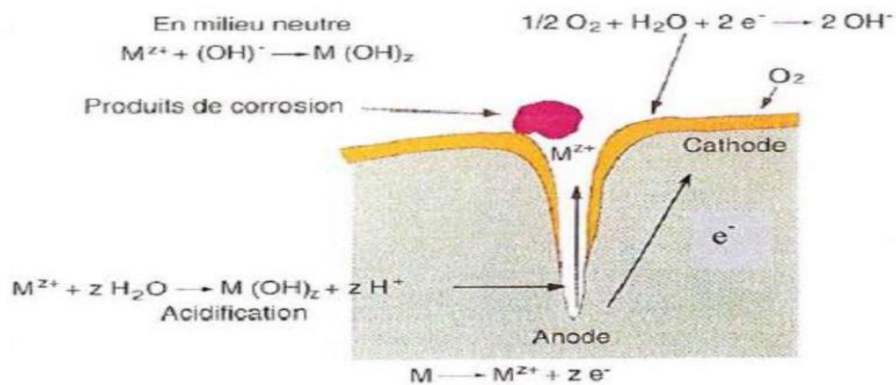


Figure I.4 : Corrosion par piqures

I.4.2.5. Corrosion intergranulaire

C'est une attaque localisée aux joints de grains d'un métal, le joint de grains agit comme anode et de grandes surfaces de grains se comportent comme des cathodes.

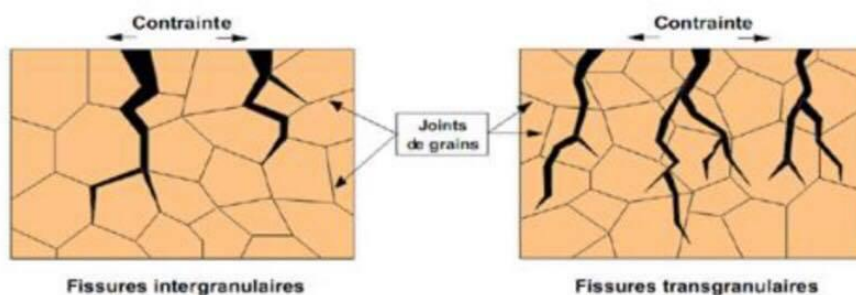


Figure I.5 : Corrosion inter granulaire d'un acier inoxydable.

I.4.2.6. Corrosion érosion :

Cette corrosion est produite par le mouvement relatif d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. Il y a apparition de sillons, vallées, surfaces ondulées, trous... ayant un aspect directionnel caractérisé (figure I.6) [14] .

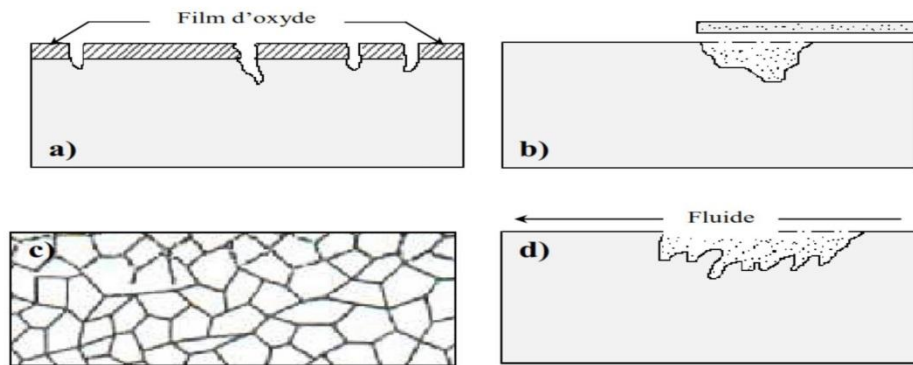


Figure I.6: Corrosion localisée : a) Par piqures, b) caverneuse, c) inter-granulaire, d) érosion

I.4. Les facteurs de la corrosion :

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux.

- Facteurs du milieu corrosif (concentration du réactif, teneur en oxygène, pH du milieu, température, pression).

- Facteurs métallurgiques (composition de l'alliage, procédés d'élaboration, impuretés, traitement thermique, traitement mécanique).

Ils concernent le métal (ou alliage) lui-même. C'est sur la composition des alliages, les gammes de transformation et les traitements thermiques que les métallurgistes et les spécialistes en corrosion essaient d'obtenir la meilleure résistance à la corrosion possible.

- Facteurs définissant les conditions d'emploi (état de surface, forme des pièces, emploi d'inhibiteur, procédés d'assemblage).

➤ Facteurs dépendant du temps (vieillessement, tensions mécanique, modification du revêtement protecteur)[5].

Chapitre II

Inhibiteur de corrosion

Partie1 : les inhibiteurs

II.1.1. Introduction

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion). L'utilisation des inhibiteurs pour protéger les métaux et les alliages contre la corrosion est une pratique courante. Les composés organiques ont montré une efficacité d'inhibition significative. Néanmoins, leur utilisation est limitée à cause de leurs effets polluants, leur coût et parce qu'ils sont non biodégradables, ces soucis ont orienté les recherches vers l'utilisation des composés naturels comme agents anticorrosion qui sont écologiques et inoffensifs [15].

II.1.2. Définition

La protection de la surface du matériau par un inhibiteur de corrosion peut être, une protection permanente ou temporaire (pendant le stockage par exemple). Ainsi, l'inhibiteur doit obéir à plusieurs exigences telles que la diminution de la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecté les caractéristiques physiques ; une bonne efficacité inhibitrice à faible concentration et une stabilité en présence des autres constituants du milieu ou aux différentes températures d'utilisation [16].

➤ Selon la norme ISO 8044 (Organisation internationale de normalisation) :

Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [17].

➤ Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers):

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [18].

II.1.3. Propriétés de l'inhibiteur

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu.

Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,... [19]

II.1.4. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Il n'existe pas de mode d'action unique pour les inhibiteurs de corrosion. Un même composé, peut avoir différents mécanismes d'action. Ces derniers sont imposés par le milieu corrosif et la nature du métal à protéger. Quel que soit le mécanisme par lequel l'inhibiteur de corrosion agit, il existe néanmoins un certain nombre de considérations qui sont valables pour tous les inhibiteurs de corrosion :

– La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides et transfert de charges électroniques).

– L'intervention de l'inhibiteur de corrosion dans le processus de transport des espèces électro actives (oxygène, protons, produits de réactions) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface du métal (au contact du métal) [21].

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur de corrosion comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif ; c'est le cas de milieux acides.
- Le renforcement d'une barrière préexistante, en général la couche d'oxyde d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin.

- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur de corrosion avec une ou plusieurs espèces du milieu corrosif, ce type de mécanisme est également spécifique aux milieux alcalins ou neutres [20].

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- Un aspect mécanistique (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion).
- Un aspect morphologique (intervention de la molécule de l'inhibiteur de corrosion dans la structure interfaciale).

Il est clair que le mécanisme d'action va se différencier fortement en fonction du pH de milieux [20,21].

II.1.5. Classification des inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [22] :

- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).
- Soit à partir du domaine d'application.

II.1.5.1. Classement selon la nature de l'inhibiteur

➤ Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée, en dépit des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température

d'ébullition,...). Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est souvent donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière [23].

➤ **Les inhibiteurs minéraux**

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, [24,25].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} etc...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [26].

II.1.5.2. Classement selon le mécanisme d'action

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal/solution) en présence duquel il se trouvera. Toutefois, et quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs. La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques) données dans la figure 1.

L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électro actives (dioxygène, proton, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est donc le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface métallique. Toutefois, en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment

élevée. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Ils jouent le rôle d'agent chélatant (formation de pseudo-complexes avec les ions ferreux de la couche d'oxyde) formant une couche épaisse à la surface du matériau, capable de bloquer le processus de réduction de l'oxygène dissous.

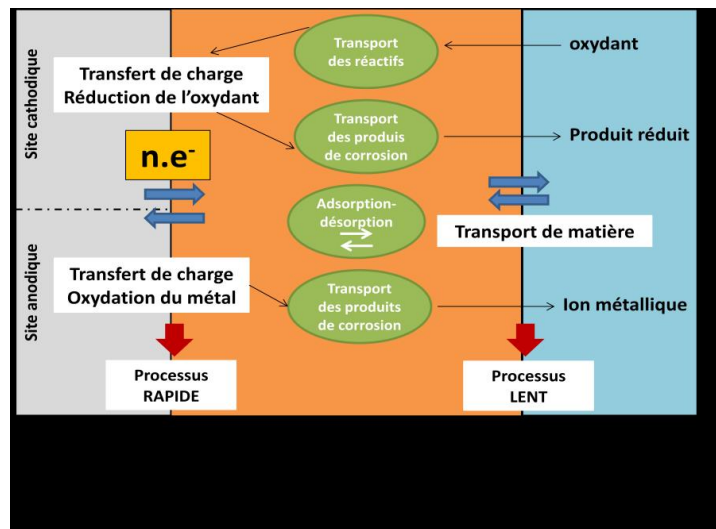
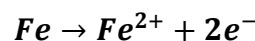


Figure II.1: Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

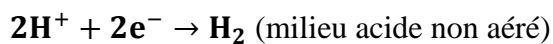
➤ **Mécanisme d'action électrochimique**

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

-Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



-Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



ou :



Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé **inhibiteur anodique**. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H+ en milieu acide), il est appelé **inhibiteur cathodique**.

En effet, dans la pratique, la réduction du dioxygène dissous existe en milieu aéré quelque soit le pH. Mais, en milieu acide, la réduction du proton est prépondérante et on néglige souvent la réaction du dioxygène dissous. Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (figure 2).

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas, des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial ;

- Le renforcement d'une barrière préexistante : en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde : ces sels étant des produits de corrosion (réactions avec les cations métalliques) ;

- La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

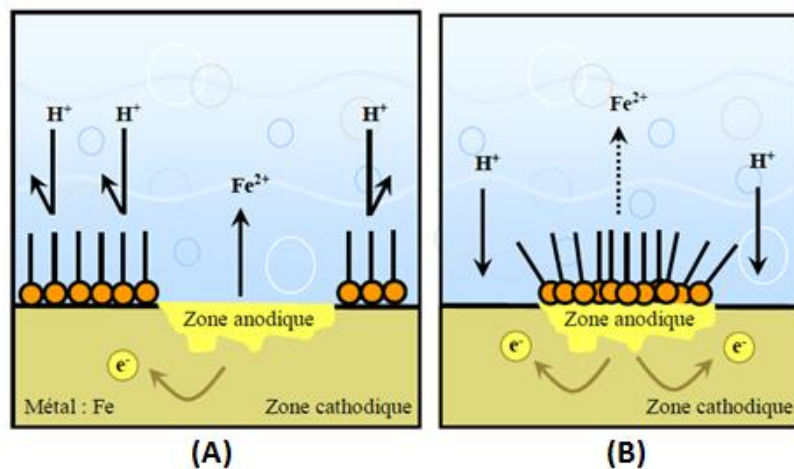


Figure II.2 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [27].

Il apparaît clairement, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect « mécanisme » (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect « morphologie » (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure inter faciale).

➤ Mécanismes d'action inter faciale

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

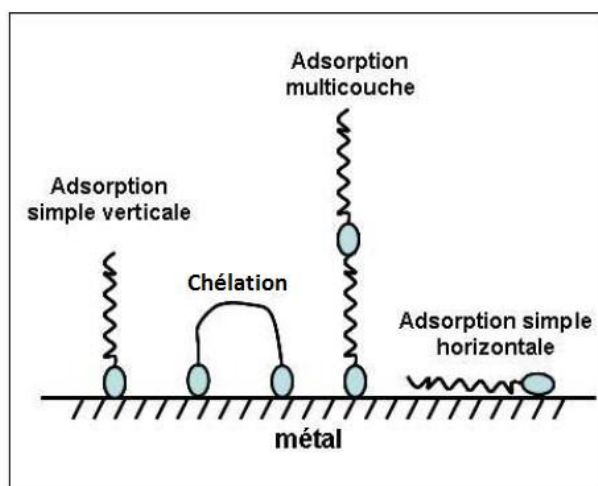


Figure II. 3: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [28]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure 3.

II.1.5.3. Classement selon le domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les

ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement et les peintures base aqueuse.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines. Le milieu étudié dans le présent travail est un milieu acide.

I.1.6. Inhibiteur de corrosion en milieu acide

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

L'inhibiteur de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par :

- ✓ L'étude des isothermes d'adsorption.
- ✓ L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : La microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photoélectrons. [29].

PARTIE 2 : les inhibiteur verts

II.2.1.Introduction :

Les inhibiteurs verts de corrosion présentent un intérêt, car la prise de conscience Environnementale a augmenté et une modification de la réglementation limitant les Inhibiteurs de corrosion habituels en raison de leur toxicité. Les produits naturels sont une Bonne source d'inhibiteurs de corrosion écologiques, la plupart de leurs extraits contenant les éléments nécessaires tels que O, C, N et S, qui sont actifs dans les composés organiques, facilitant l'adsorption de ces composés sur des métaux ou des alliages pour former un film qui protège la surface et empêche la corrosion. Le développement de la chimie verte et des technologies de la chimie verte offre de nouvelles méthodes de synthèse différentes substances (polymère, extrait de plante, acide aminé, liquide ionique...), considérées comme de nouveaux inhibiteurs de corrosion (Figure 4).

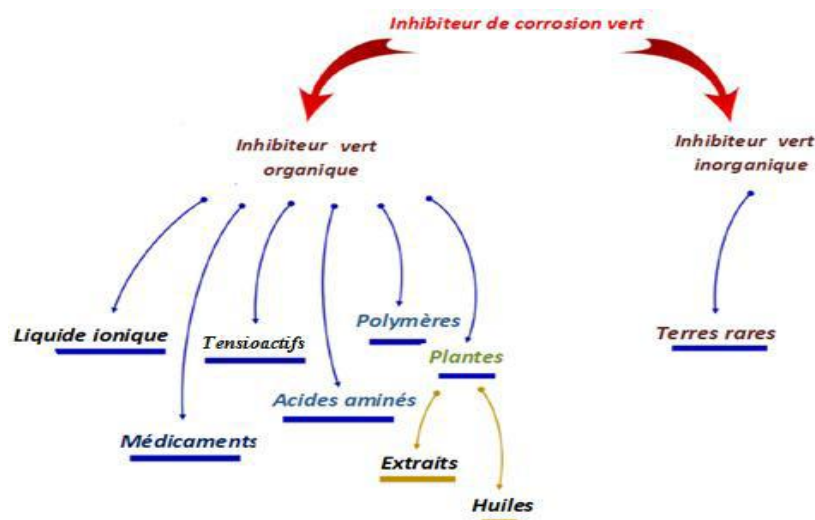


Figure II.4 : Différents classes des inhibiteurs verts de corrosion

Les inhibiteurs verts agissent lorsqu'ils sont ajoutés à de très faibles concentrations Pour traiter la surface de métaux ou d'alliages dans un environnement corrosif

Les extraits de plantes sont réputés être des composés chimiques de synthèse Naturelle [30] riches qui affectent le taux de corrosion par adsorption d'espèces efficaces sur des surfaces métalliques lorsqu'ils sont ajoutés à de nombreux systèmes industriels.

II.2.2.Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide

II.2.2.1.Composés organiques azotés

Les principaux composés azotés, des molécules organiques contenant un ou plusieurs atomes d'azote, sont particulièrement utilisés pour éviter la dissolution de l'acier en milieu acide chlorhydrique. On peut citer[31] :

✓ Amines primaires (RNH_2)

Les amines primaires utilisées pour le décapage acide des métaux sont de nature très diverse :

- Alkyl amines (avec des squelettes a 10-12 carbones)
- Arylamines (aniline et ses dérivés nitres, chlorés, etc.)
- Diamines (avec des squelettes 6 à 12 carbones)

✓ Amines secondaires ($\text{R}_1 \text{R}_2 \text{NH}$)

Dans cette classe, les amines éthoxylées, saturées ou insaturées, sont plus particulièrement utilisées ($\text{R}_1 = \text{C}_{10}$ a C_{22} et $\text{R}_2 = \text{H}$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$) $_n$)

✓ Amines tertiaires ($\text{R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3 \text{N}$)

La plus connue est l'hexaméthylénetétramine (CH_2) $_6\text{N}_4$, dont les produits de réaction avec HCl (chlorodiméthyléther) ont cependant des propriétés cancérogènes.

✓ Ammoniums quaternaires

Il s'agit en général de dérivés halogénés de sels d'ammonium : ($\text{R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3 \text{R}_4 \text{N}$) $^+(\text{X})^-$.

✓ Hétérocycles azotés aromatiques

Ce sont des composés dérivés de la pyridine et de la quinoléine. Ils sont utilisés sous forme de sels du type N^+RA^- . La série des triazoles est également d'une utilisation très courante dans le domaine de l'inhibition de l'acier, du cuivre et de ses alliages. Le benzotriazole ($\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_5$) est le prototype des inhibiteurs de ce type. Il est universellement utilisé pour la protection des matériaux à base de cuivre. Une molécule de structure très voisine, le tolyltriazole ($\text{C}_7\text{N}_3\text{H}_8$), peut lui être préférée dans certains cas. L'utilisation principale de ces produits concerne les milieux aqueux naturels, même s'ils présentent une certaine efficacité en milieu acide.

✓ Autres composés

Les autres fonctions azotées ayant des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux utilisés en milieu acide sont les oximes ($\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{N-OH}$ par exemple) , les nitriles ($\text{RC}=\text{N}$) , les composés nitrés (RNO_2). Enfin, il faut citer des composés mixtes résultant de la condensation d'une amine et d'autres fonctions organiques :

- Bases de Mannich : amine primaire + aldéhyde + cétone
- Amines alkynoxyméthylées : amine primaire + aldéhyde + alcool acétylénique.

II.2.2.2. Composés organiques soufrés

L'utilisation de composés contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique. L'utilisation de composés contenant des atomes de soufre dans l'inhibition de la corrosion en milieu sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice, qui est de l'ordre de 90% pour des concentrations égales à $10^{-3}M$ [31].

Un composé contenant de l'azote et du soufre serait meilleur qu'un composé contenant seulement de l'azote ou du soufre. Généralement, les composés soufrés sont d'une utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier. Presque toutes les molécules inhibitrices contenant du soufre s'adsorbent chimiquement plutôt que physiquement : on constate que lorsque la température du milieu corrosif s'élève, le taux de recouvrement par l'inhibiteur augmente, dans la limite de stabilité du composé. Les domaines d'utilisation de ce type de composés sont les mêmes que pour les composés azotés : décapage des métaux, industrie pétrolière. Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée ($H_2N-CS-NH_2$).

Sont également utilisés :

- Les mercaptans (RSR') ;
- Les composés sulfonium ($RR'R''S$) ;
- Les sulfoxydes ($RR'SO$) ;
- Les thiocyanates ($RSCN$) ;
- Les thiazoles (C_3H_3Ns).

L'addition de formaldéhyde est classique dans le but de minimiser les risques de pénétration de l'hydrogène. Il faut faire une place particulière au mercapto benzothiazole (C_6S_2NH), qui, au même titre que le benzotriazole et, plus récemment, le tolyltriazole, est couramment utilisé pour la protection du cuivre et de ses alliages en milieu aqueux. Le choix de l'un plutôt que de l'autre de ces trois composés (auquel il

faudrait ajouter le benzimidazole), est fonction de critères de prix d'achat et de stabilité vis-à-vis de certains biocides (chlore et dérivés chlorés) [31].

II.2.2.3.Figuier de barbarie

Le figuier de Barbarie est une plante arborescente robuste de 3 à 5 m de haut, possède un tronc épais et ligneux et une organisation en articles aplatis, de forme elliptique ou ovoïdale de couleur vert-mat, ayant une longueur de 30 à 50 cm, une largeur de 15 à 30 cm et une épaisseur de 1.5 à 3 cm appelés cladodes ou raquettes (fig I.1).

Les cladodes assurent la fonction chlorophyllienne et sont recouvertes d'une cuticule cireuse (la cutine) qui limite la transpiration et les protège contre les prédateurs. Les feuilles sont de forme conique et ont quelques millimètres de long, éphémères, apparaissant sur les cladodes jeunes. A leur base, se trouvent les aréoles (environ 150 par cladodes) qui sont des bourgeons axillaires modifiés, typiques des Cactacées. Leurs méristèmes produisent des épines, des glochides, des racines adventives, de nouvelles cladodes ou des fleurs.

Les épines sont blanchâtres, sclérifiées, solidement implantées et longues de 1 à 2 cm. Il y a deux variétés, la variété inerme et l'épineuse. Les glochides sont de fines épines de quelques millimètres de couleur brunâtre, se décrochent facilement, munies de minuscules écailles en forme d'hameçons s'implantant solidement dans la peau. Ils sont présents même chez la variété inerme.

Les fleurs marginales sur le sommet des cladodes âgés d'un an, et le plus souvent sur les aréoles situés au sommet des cladodes ou sur la face la plus exposée au soleil, sont hermaphrodites, de couleur jaunâtre et deviennent rougeâtres à l'approche de la sénescence de la plante. En principe, un cladode peut porter jusqu'à trentaine de fleurs.

Ses fruits sont des baies charnues ovoïdes ou piriformes, uniloculaires et Polyspermiques[32].



Figure II.5. La plante d'*Opuntia ficus indica*

II.2.2.3.1. Composition histologique et chimique du fruit de figuier de barbarie

1. Composition histologique

- **Les épiluchures** : la figue de barbarie constitue environ 35% à 40% du poids total du fruit [33].

L'observation permet de différencier de l'extérieur vers l'intérieur trois types de tissus :

- L'épiderme
- Le collenchyme
- Le parenchyme

- **Le jus pulpeux** : Le jus pulpeux représente environ 43 à 57% du poids total du fruit [34].
- **La graine** : représentent 10 à 15% de la pulpe comestible. La quantité des graines est importante car elle varie de 20 à 40 % par poids sec du fruit entier, selon les cultivars[32].

L'huile des graines constitue 7-15% de poids entier de graine, caractérisée par un niveau important des acides gras insaturés ou l'acide linoléique est l'acide gras principal[35].

2. Composition chimique

- Les vitamines
- Les phytostérols
- Les composées phénoliques[35].
- Les acides gras[37] [38].

II.2.2.3.2. Les différents modes d'extraction de l'huile de figue de barbarie

Plusieurs facteurs contribuent à l'altération de la qualité des fruits de cactus qui sont considérés comme une ressource agrobiologique et ceci par plusieurs phénomènes microbiologiques, chimique et physique. Cette altération est due à la période estivale de Récolte avec une température très élevée. Ainsi, la localisation des lieux de production, qui se trouvent éloignés de lieux de vente, engendre d'énormes pertes pour les producteurs. La quantité d'huile extraite des graines dépend de la taille des graines. L'huile végétale issue de cactus et principalement obtenue par pression à froid suivie d'une extraction par solvant. Il ne faut pas la confondre avec une huile essentielle car l'huile végétale contient des corps gras et possède une texture huileuse, contrairement à une huile essentielle, cette dernière résultant de

l'extraction de l'essence des composées aromatiques volatiles contenues dans différents organes d'une plante. D'après, [39] les fractions volatiles des graines broyées sont extraites par hydro distillation suivie d'une extraction liquide-liquide avec trois types de solvants : éther, dichlorométhane et hexane. Cette méthode ne donne pas lieu à une huile végétale car seules les substances aromatiques sont obtenues.

Le processus d'écrasement des graines oléagineuses pour en extraire l'huile qu'elles contiennent est divisé en deux types de pressage mécanique (continu et discontinu) et le pressage par solvant.

Le pressage continu utilise des appareils à immersion, à percolation, etc. Par contre le pressage discontinu utilise de presses hydrauliques (extracteurs fixes). Le second type de pressage fait appel à des solvants et à des propriétés thermodynamiques tel que la miscibilité, la solubilisation, la saturation, les changements d'états...

II.2.2.3.3. Composition chimique de l'huile de figue de barbarie

La composition de l'huile de graine de figue de cactus contient plusieurs fractions de molécules ce qu'il lui confère un aspect très riche et nutritif. Au niveau des acides gras, elle contient une teneur très élevée en C18 :2 n-6, allant de 49.7 à 56.1% , et en C18 :3n-3 entre 15.6 à 62.1% .

Certains composés volatiles ont été identifiés comme l'acide hexadécanolique avec une teneur de 28.5 à 65.7mg/100mg. La composition phénolique s'avère très riche en feruloyl-sucrose isomère 3 sa concentration s'exprime par rapport à une échelle standard d'acide gallique, (une teneur qui peut aller de 105 à 717mg d'acide gallique/100g), et la teneur moyenne des dérivés du feruloyl se situe de 51.7 à 233mg d'acide gallique/100g. d'autres composés phénoliques ont été cités dans la littérature comme les flavonoïdes et les tanins[40]. Sa composition minérale est très riche en potassium, phosphore, sodium et magnésium[41][42] , ses compositions en fibres et en sucres peuvent atteindre jusqu'à 9.23% et 51.11% respectivement[40]. Quatre types de polysaccharides sont rencontrés comme l'arabisane et les résidus α -(1/5)-linked arabinofuranosyl, arabinose, rhamnogalacturonane[43]. la vitamine K représente 0.525g/kg, la vitamine E 0.403 g/kg et en particulier le γ -tocophérol avec 0.330g/kg[44][45] . Au niveau des phytostérols[45] on montre la présence d'une teneur très élevée en β -sitostérol et en campe stérol avec respectivement 6.75 et 1.66g/kg. Des études ont montré que l'huile de graine de cactus contient cinq fois plus de stérol que l'huile d'argan. Certaines études ont rapporté que l'extrait de chloroforme contenant la fraction de stérol issues de l'huile de graine de cactus représentent une teneur très élevée en phytostérols totaux par rapport à l'huile d'argan et

l'huile d'olive marocaine, le fait intéressant, c'est que l'huile d'argan contient principalement deux phytosterols et qui sont majoritaire, le schottenol (56.97%) et le spin stérol (43.03%). Cependant, pour l'huile d'argan, l'origine et le procédé d'extraction peuvent influencer sur les caractéristiques physico-chimiques de l'analyse en composantes. En outre, le campe stérol a été trouvé en faible teneur dans les huiles d'olive et de cactus. Pour les acides aminés, leur teneur peut atteindre jusqu'à 106.23 g/protéine avec l'acide glutamique comme acide aminé le plus représenté (15.73-20.27%) et avec une teneur moyenne de la leucine et l'acide aspartique [46].

II.2.2.3.4. Intérêts de l'huile de figue de barbarie

La composition de l'huile de graine de cactus lui confère plusieurs propriétés intéressantes, vu qu'elle contient de grande quantité d'acide gras polyinsaturée, sa teneur en tocophérol est bien plus supérieure aux autres huiles car elle peut atteindre jusqu'à (850mg/kg) et plus au moins proche de l'huile d'argan (946mg/kg)[47]. Elle est moins résistante à l'oxydation par rapport à l'huile de sésame [48]. Elle est très utile dans la gestion du diabète sucré [40]. L'étude comparative entre la graine et l'huile réalisée in vivo sur les souris par à montre que l'enrichissement de l'alimentation avec les graines du fruit de cactus avait un effet hypolipémies très marquée par rapport à l'alimentation par l'huile de graine. Il pourrait Réduire de manière significative les niveaux de triglycérides dans le sérum et les lipides totaux dans le foie. Il a été rapporté que l'huile de graine de la figue de barbarie a des effets hypocholestérolémiantes et hypoglycémique. Une étude in vivo menée sur des souris ayant reçu l'Alexane a montré que le traitement avec cette huile provenant de l'espèce *Opuntia ficus* indiqua à une concentration de (2ml/kg) donne un effet antidiabétique. En ce qui concerne la graine du fruit, ont montré que les extraits de graine de cactus contenant la plus grande teneur phénoliques, tanins et flavonoïdes et qu'ils présentent les activités antioxydants. Dans la littérature, plusieurs auteurs ont confirmés que les extraits de graine de couleur vert et jaune Provenant de variété mexicaine, ont la meilleure activité anti-radicalaire par rapport au fruit de couleur rouge [46].



Chapitre III
Matériel et
méthodes

III-1-Introduction

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

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

Les méthodes électrochimiques présentent une sensibilité et une précision remarquables, pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion. Tandis que, les méthodes gravimétriques reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il se présente à l'état réel [49].

La première partie du présent chapitre est consacrée à la présentation des méthodes électrochimiques utilisées.

III-2-Méthodes d'étude électrochimique

L'étude électrochimique du comportement des aciers dans un milieu corrosif en absence ou en présence d'inhibiteur, est basée essentiellement sur les tracés des courbes de polarisation $i = f(E)$ et les droites de Tafel. Les méthodes électrochimiques ont l'avantage d'être assez rapides en termes de temps de mesure et elles peuvent fournir non seulement des informations sur la résistance à la corrosion, mais aussi d'autres données mécaniques qui pourraient aider à la conception d'inhibiteurs de corrosion et de stratégies. Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires [50].

III -2-1-Méthode stationnaire (Polarisation potentiodynamique)

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution [51].

III -2-1-1- Potentiel de corrosion

La potentiomètre est une méthode qui consiste à suivre l'évolution du potentiel à l'abandon (ou potentiel de corrosion : E_{Corr}) en fonction du temps. C'est la tension d'un métal ou d'un alliage métallique mesurée par rapport à une électrode de référence lorsque aucun courant ne s'écoule de ou vers cet échantillon. L'unité de mesure est le V/réf.

Les courbes potentiel/temps permettant d'apprécier les modifications de la surface de l'échantillon en fonction du temps d'immersion dans le milieu. Les variations de potentiels de corrosion enregistrées renseignent sur la dégradation, la passivation ou l'immunité d'une surface métallique. Cependant, le déplacement du potentiel de corrosion d'un métal vers des valeurs plus nobles n'est pas toujours corrélé avec une augmentation de la résistance à la corrosion. Il est donc indispensable de mesurer parallèlement la valeur de l'intensité de courant de corrosion [52].

III-2-1-2-Courbes intensité-potentiel appelées aussi courbes de polarisation globale, ou courbes potentiodynamiques

Elles sont obtenues en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine cathodique et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante (figure III.1). La vitesse de balayage en potentiel doit impérativement être suffisamment lente pour assurer la réversibilité des réactions. L'allure des courbes renseigne sur les différentes réactions électrochimiques mises en jeu pour des potentiels donnés [52].

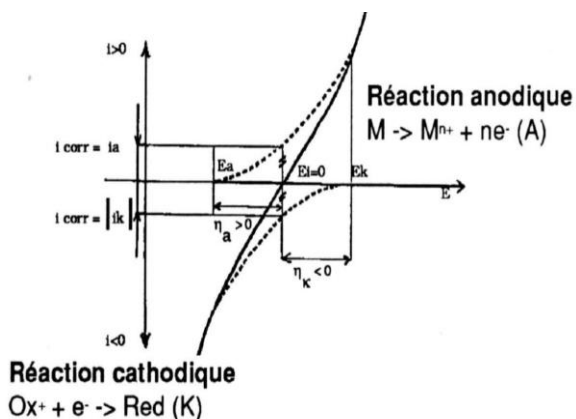


Figure III.1 : Courbe de polarisation : principe de construction

- Courant de corrosion

Il est déterminé graphiquement à partir de la courbe $\log i = f(E)$, il est exprimé en intensité, l'unité de mesure est l'A/cm². Dans la plupart des cas de corrosion, il peut être considéré que la corrosion est contrôlée par le transfert de charge et que les concentrations à l'interface sont voisines de celles au cœur de la solution. La valeur de l'intensité du courant de corrosion i_{corr} peut alors être obtenu en extrapolant la droite de Tafel, cathodique et/ou anodique, jusqu'au potentiel de corrosion E_{Corr} (figure III.3) [52].

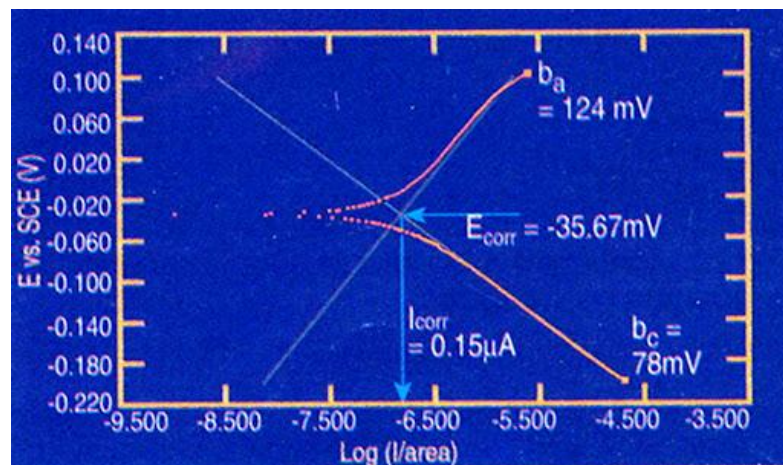


Figure III.2 : Détermination de l'intensité du courant de corrosion

III-2-1-3-Résistance de polarisation

Aucune condition cinétique particulière n'est requise pour déterminer la résistance de polarisation qui est déterminée à partir de la courbe $E=f(i)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion de l'échantillon à + ou - 50mV (figure III.4) [52].

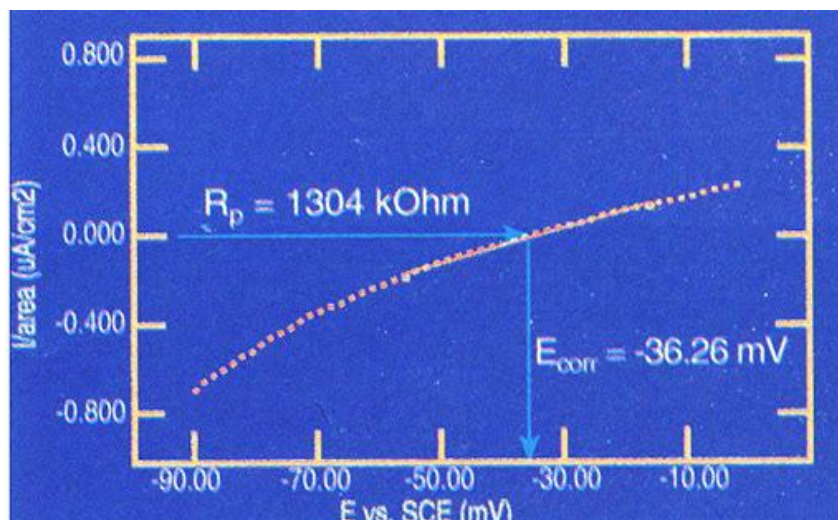


Figure III.3 : Détermination de la résistance de polarisation

La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta i$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est l' Ω/cm^2 . La résistance de polarisation est inversement proportionnelle au courant de corrosion. Plus la valeur de la résistance de polarisation est élevée, plus l'intensité du courant de corrosion est faible.

-Détermination du potentiel et de l'intensité du courant de couplage galvanique

Prenons l'exemple deux alliages A et B avec $E_{\text{corr}} A < E_{\text{corr}} B$. Dans ce cas, l'alliage A est l'anode et l'alliage B est la cathode, traçons la partie anodique de la courbe de polarisation de l'alliage A et la partie cathodique de la courbe de polarisation de l'alliage B (tracé d'Evans), à l'intersection de ces deux courbes (figure III.5) :

*les courants anodiques et cathodiques sont égaux en valeur absolue, le courant obtenu donne la valeur du courant de court circuit ou courant de couplage galvanique

*les deux métaux prennent un potentiel commun, appelé potentiel de couplage galvanique

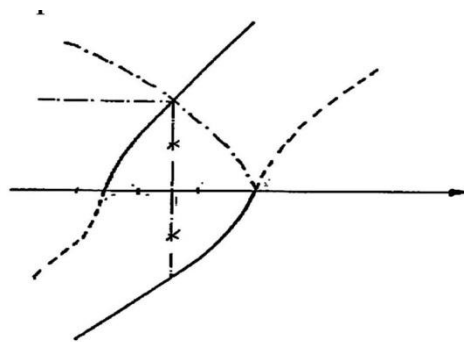


Figure III.4: Détermination du potentiel et de l'intensité du courant de couplage galvanique

La résistance à la corrosion constitue donc un critère de choix aussi important que les propriétés métallurgiques et physiques des alliages [52].

III-2-2-Méthode transitoire

III -2-2-1-Principe

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel $\Delta E(t)$ en fonction de la fréquence f . En effet, les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires et non stationnaires. Leur étude en régime dynamique périodique peut toutefois être effectuée autour d'un point de fonctionnement (E_0, I_0), que l'on suppose quasi stationnaire, en utilisant des signaux de faible amplitude pour lesquels le comportement du système peut

être linéarisé et pendant une durée déterminée au cours de laquelle il n'existe pas d'évolution observable du système.

Dans ces conditions, le comportement du système peut être assimilé à celui d'un Système Linéaire Invariant dans le Temps (SLIT) Figure (III.7)[54]

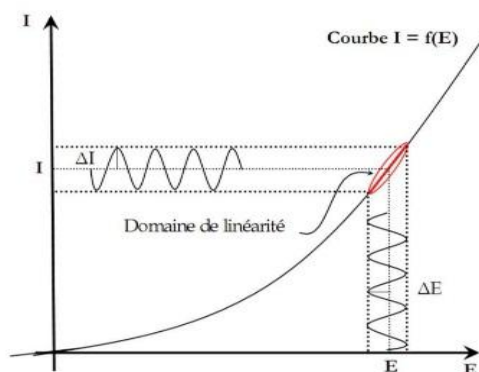


Figure III.6: Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.

III-2-2-2-Application aux études sur l'inhibition de la corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit. Toutefois, le mécanisme réactionnel correspondant au modèle de Randles précédemment cité ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. Un circuit électrique équivalent plus réaliste doit alors être envisagé [51].

III-2-2-3-Spectroscopie d'impédance électrochimique

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

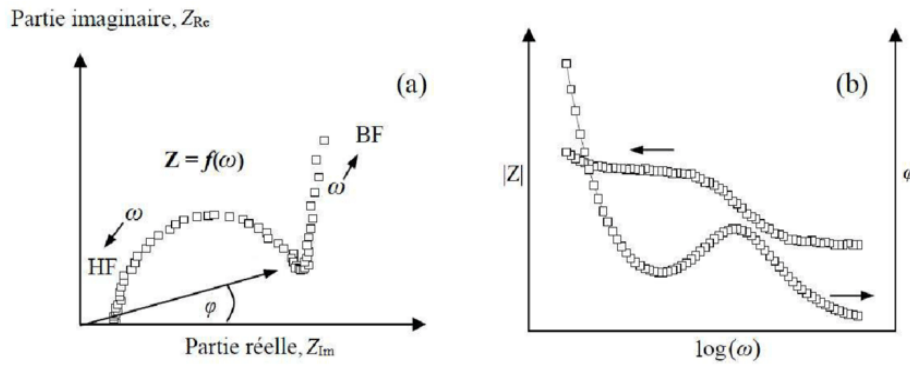


Figure III.7 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist et de Bode

La SIE est la technique électrochimique la plus utilisée pour l'étude des processus de corrosion et de protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtements). C'est une méthode non destructive qui permet de suivre l'évolution d'un système au cours du temps. Elle permet d'identifier les mécanismes se déroulant à l'interface métal/solution et de proposer des modèles cinétiques [54].

Chapitre IV

**Etude de l'inhibition de la
corrosion de l'acier**

IV -1-Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter figures de barbarie objet de la présente étude ,les méthodes expérimentales et électrochimiques (courbes potentiodynamiques et d'impédance électrochimiques) utilisées dans cette étude. Une description du matériau, de l'électrolyte et du montage, permet dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats obtenues.

IV -2-Présentation de figures de barbaries

le figuier de barbarie ou *Opuntia ficus-indica* est une plante grasse de la famille des Cactacées. Il produit un fruit comestible appelé figue de Barbarie. Il est aussi connu pour son aspect décoratif avec ses tiges jaunes. Non seulement cette plante existe en Amérique latine, mais elle se répand sur la côte méditerranéenne. Elle est aussi connue sous les noms de nopal ou figuier d'Inde.

Les fruits ovoïdes sont la plupart du temps rouges. Les figues de barbarie se récoltent de fin juillet à septembre, dès qu'elles sont un peu molles.



Figure IV.1- la plante de figue de barbarie

IV -3-Dispositif et protocoles expérimentaux

Le dispositif utilisé pour l'étude de l'inhibition de la corrosion de nos échantillons est constitué d'une cellule à trois électrodes et d'un dispositif permettant la caractérisation électrochimique (suivi du potentiel libre et tracé des courbes de polarisation).

IV -3-1-Cellule électrochimique

La cellule utilisée est en verre PYREX, d'une capacité de 25 ml, volume suffisant pour que la concentration en espèce électro active reste constante pendant la manipulation. Cette dernière est munie d'une double paroi et d'un couvercle à 4 orifices pour faire passer les trois électrodes et le tube de dégazage.

➤ Les électrodes

1-L'électrode de travail (ET échantillon élaboré) : est en acierX48 rond sous forme de tige cylindrique de 8mm de diamètre.

2- L'électrode auxiliaire (contre électrode): nous avons utilisé un fil de Platine comme contre électrode.

3- L'électrode de référence: toutes les mesures de potentiel sont prisent par rapport l'électrode au calomel saturée (ECS) en chlorure de potassium KCl, Ag/AgCl) saturé.

IV -3-2-Un Potentiostat/Galvanostat

De type Ec-Lab SP300qui permet d'imposer les potentiels à l'électrode de travail en fournissant un courant entre la surface à étudier et la contre électrode, Le potentiostat permet d'imposer à l'électrode de travail le potentiel ou le courant selon le type de contrôle choisi (potentiostat ou galvanostat) et l'analyseur de fréquence permet de calculer l'impédance électrochimique.

IV -3-3- Un micro-ordinateur

Muni d'un logiciel Ec-Lab qui asservit le Potentiostat et permet les mesures des paramètres potentiocinétiques d'être indiquées et faire l'enregistrement automatique des différentes courbes potentiodynamiques.



Figure IV.2- Photographie du montage expérimental

IV -4-Préparation des échantillons

IV -4-1- Préparation des solutions

D'après notre expérience, nous avons préparé plusieurs solutions avec des concentrations différentes.

Nous avons d'abord pesé 0,1 g d'huile Nous le mélangeons avec 2 ml de Diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'avons bien mélangé. D'autre part, nous avons mesuré 27,5 ml d'acide sulfurique H_2SO_4 1M concentré préparée à partir de pureté de 96-98% et d'eau distillée et mélangé la première solution avec de l'acide et on ajouté 425 ml d'eau distillée et mis la solution($c=200ppm$) sur une plaque d'agitation pendant 15 min.

Une prise d'essais de 25 ml de la solution préparé d'une concentration $c=200ppm$ est mise dans l'enceinte de travail composée de trois électrodes (électrode de référence, auxiliaire, travail (acier XC48), les paramètres mesurés sont le potentiel d'abondant, polarisation et l'impédance.

Dans les deuxièmes essais nous avons pris 18.75ml de solution préparé (200ppm) avec 6.25ml de 1 M H_2SO_4 et les mêmes paramètres comme dans le premier essai ont été mesuré.

La même procédure a été suivie pour les troisièmes essais ou nous avons pris 12.5ml de solution préparé (200ppm) et 12,05ml de 1M H_2SO_4 .

IV -4-2- Elaboration de l'électrode de travail

L'électrode de travail est un acier XC48 rond, elle est Réalisée selon le protocole ci-dessous :

➤ on coupe les tiges en acierXC48 pour obtenir des petites tiges cylindriques de longueur de10 cm et de 8 mm de diamètre.

➤ Ensuite l'échantillon est enrobé d'un film de téflon (matière isolante) sur sa Longueur qui permet de limiter la section cylindrique et qui évite toute infiltration d'électrolyte avant de le passer en expérience.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail (Tige en acierXC48), subit avant chaque essai, un prétraitement qui consiste à :

➤ Un polissage mécanique et manuel de la surface de l'électrode au papier Abrasif à différentes granulométrie (400, 1200) c'est une opération qui consiste à rendre la surface plane, lisse, et brillante.

➤ Un rinçage à l'eau distillée pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique.

➤ Un dégraissage chimique à l'éthanol qui élimine les corps indésirables et rend la Surface hydrophile.

➤ Un rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces de l'éthanol.

➤ Un séchage sous l'air (naturellement) pour éviter toute sorte de réaction entre l'eau Distillée et la surface de l'échantillon avant les mesures.

IV -4-3- Caractérisation de l'huile de graine de figue de barbarie**3-1-Caractères chimiques****3-1-1-Détermination de l'indice d'acide**

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser les acides gras libres présents dans un gramme de corps gras. Cet indice est déterminé expérimentalement selon la norme **(NF EN ISO 660, juillet 1999)**.

La prise d'essai est mise en solution dans un mélange de solvant. La solution ainsi Obtenue est titrée par une solution éthanoïque d'hydroxyde de potassium en présence d'un indicateur

L'indice d'acide (IA) exprime en mg KOH /g d'huile est donne par la formule suivante :

$$IA_v * 5.6 / P$$

Soit :

V : est le volume, en millilitre, de la solution KOH titrée utilisée ;

P : le poids, en gramme, de la prise d'essai.

➤ **Mode opératoire**

Préparer 1,5g d'huile plus 50 ml (20 ml d'alcool éthylique plus 30 ml d'éther), puis Titrer ou neutraliser avec NaOH à 0,1 N plus quelque goutte de phénolphtaléine, L'opération s'arrêtera au virage vers Le rose pâle est le volume trouvé est **v=18ml**

3-1-2-Potentiel hydrogène

le potentiel hydrogène, noté pH, est une mesure de l'activité chimique des hydrols en solution.

Notamment, en solution aqueuse, ces ions sont présents sous la forme de l'ion hydronium. Plus souvent, le ph mesure l'acidité ou la basicité d'une solution.

➤ **Mode opératoire**

On étalonne le pH mètre en utilisant une solution tampon, on prélève comme prise D'essai une quantité de 0.5g de l'huile pour permettre l'immersion de L'électrode. On attend jusqu' à l'équilibre le résultat trouvé est **le pH=2.85**

IV -5-Protocole et paramètres des essais électrochimiques

Les paramètres des essais électrochimiques sont représentés dans le tableau IV.1:

Méthodes utilisées	Paramètres fixés	Valeurs
Mesures de potentiel à l'abandon E_{corr}	Courant imposé	I = 0 circuit ouvert
	Temps d'immersion	30minute
Technique de la résistance de polarisation	Vitesse de balayage du potentiel	1mV/S
Spectroscopie d'impédance Electrochimique	Gamme de fréquence	100kHz – 10mHz
	Potentiel de travail	OCP

IV-6- Etude des extraits de l'huile de figue de barbarie, résultats et discussions

Cette partie est consacrée à la mise au point d'une formulation inhibitrice de Corrosion utilisé pour protéger l'acierXC48 en milieu acide. Dans notre travail nous avons Utilisé les techniques électrochimiques stationnaires : (courbe de polarisation) et transitoires (Impédances).

IV-6- 1-Potentiel à l'abondant

Les courbes de potentiel à l'abondant pour les différentes concentrations sont Représentées dans la figure (IV.3) :

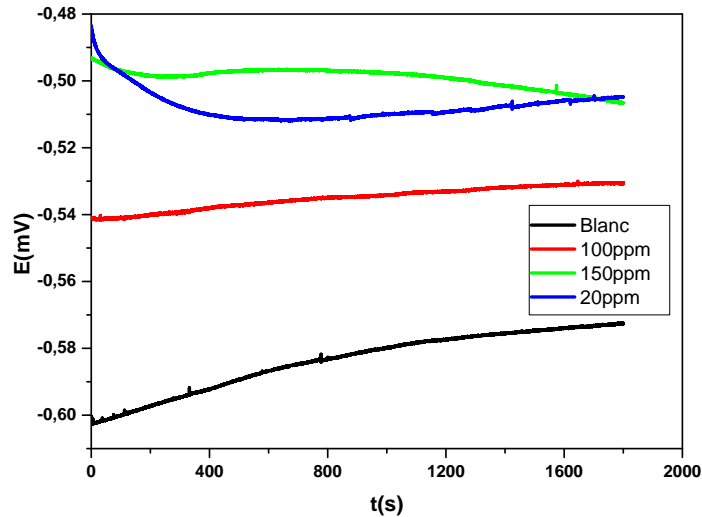


Figure IV.3: courbes du potentiel à l'abondant de l'acierXC48 dans une solution H_2SO_4 (1M) avec différentes concentrations du figue de barbarie

La figure IV -3 présente l'évolution du potentiel de circuit ouvert aux cours de 30 mn D'immersion pour les différentes concentrations en huile. Les courbes ont été comparées à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur (blanc) (H_2SO_4 1M). Le potentiel tend à se stabiliser à une valeur de -0.573 V/ECS après 30min d'immersion.

Lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur, nous observons un Déplacement marqué du potentiel vers des valeurs plus positives.

Toutefois les valeurs obtenues de E sont dépendantes de la concentration.

IV-6- 2-Droites de Tafel

La densité de courant de corrosion i_{corr} , le potentiel de corrosion E_{corr} ont été Obtenus par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion, En se servant du logiciel EC-Lab.

Le pourcentage d'efficacité inhibitrice a été calculé avec l'équation :

$$Efficacité = \frac{i_{corr} - i_{corr}(inh)}{i_{corr}} \times 100 \quad \text{Eq. (IV.1)}$$

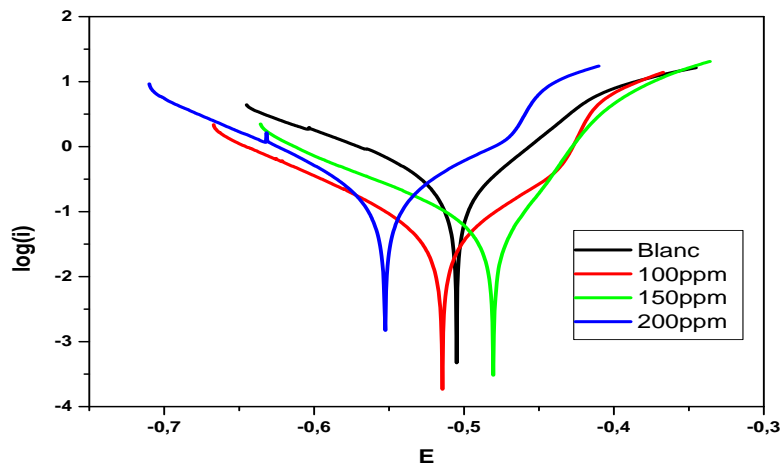


Figure (IV.4) : courbes $\log(i) = f(E)$ relatives à l'acier dans H_2SO_4 (1M) en présence de l'huile de figue de barbarie différentes concentrations à une vitesse de 2mV /S.

Tableau (IV.2) : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de L'acier XC48 dans H_2SO_4 1M en blanc et avec addition de différentes concentrations D'inhibiteurs :

composés	C ppm	$-E_{corr}$ (mv) vs. ECS	i_{corr} (mA /cm ²)	IE (%)
Blanc	0	505.257	121.374	
Huile figue de barbarie	100	514.132	31.111	74.37%
	150	480.190	23.743	80.44%
	200	474.445	20.459	83.14%

D'après les courbes de polarisation, de l'acier XC48 dans 1M H_2SO_4 en absence et en présence de l'huile de l'O.F.I, tracées à une vitesse de balayage de 1 mV/s (Figure IV.4) nous avons observé que l'augmentation de la concentration en inhibiteur tend à déplacer le potentiel de corrosion vers le domaine anodique, et diminue les densités de courant des branches cathodiques et anodiques

Les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation potentiodynamique (Tableau IV.2), confirment nos observations, c'est-à-dire que l'augmentation de la concentration de l'O.F.I fait déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques, diminue les densités de courant des branches anodiques et cathodiques et augmente l'efficacité inhibitrice jusqu'à 83.14 % à 200ppm de l'inhibiteur. Ce dernier se

comporte comme un inhibiteur mixte, puisqu'il agit sur les deux branches anodique et cathodique, avec une prédominance anodique. Cela est confirmé par la variation du potentiel qui ne dépasse pas 50 mV entre le potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur et celui en absence de l'inhibiteur

A partir de tous ces résultats nous pouvons constater que la vitesse de corrosion du Métal a diminué avec l'ajout des différentes concentrations en huile.

L'huile de figue de barbarie présente une bonne efficacité à une concentration de 200ppm.

IV-6- 3-Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les effets des extraits naturels de huile de figue de barbarie sur le comportement des impédances Electrochimiques de l'acier en milieu H_2SO_4 1M sont présentés dans la figure suivante :

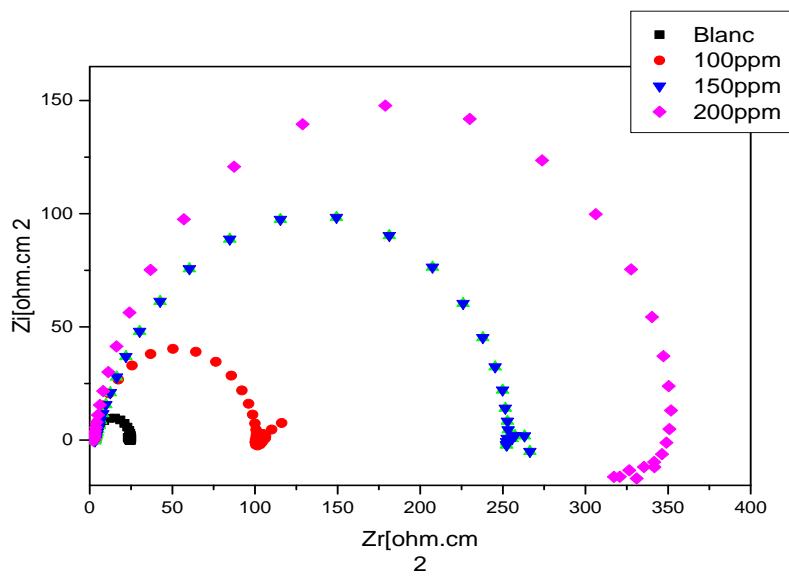


Figure (IV.5) : tracés des impédances électrochimiques de l'acier dans le H_2SO_4 1M en Présence de l'huile de figue de barbarie avec différentes concentrations à 100KHz-10mHz.

Tableau (IV.3) : Paramètres impédancemétriques de la corrosion de l'acier XC48 dans le H₂SO₄ 1M avec addition de différentes concentrations d'inhibiteur :

Composés	C ppm	R _t (Ω/cm ²)	f _{max}	Cdl (F) calculée par la formule théorique	IE(%)
Blanc	0	23.28	15.27	44,75.10 ⁻⁵	
Huile figue de barbarie	100	97.81	57.06	28,53.10 ⁻⁶	76.19%
	150	249.08	7.98	80,11.10 ⁻⁶	90.65%
	200	348.47	11.83	38,62.10 ⁻⁶	93.31%

la capacité est calculée par la formule :

$$Cdl = \frac{1}{2\pi f_{max} \cdot R_t}$$

Les fréquences max sont déduites à partir des courbes d'impédance.

L'efficacité inhibitrice a été calculée par l'équation :

$$Efficacité(\%) = \frac{R_{t(inh)} - R_{t(0)}}{R_{t(inh)}} \times 100 \quad \text{Eq.(IV -2)}$$

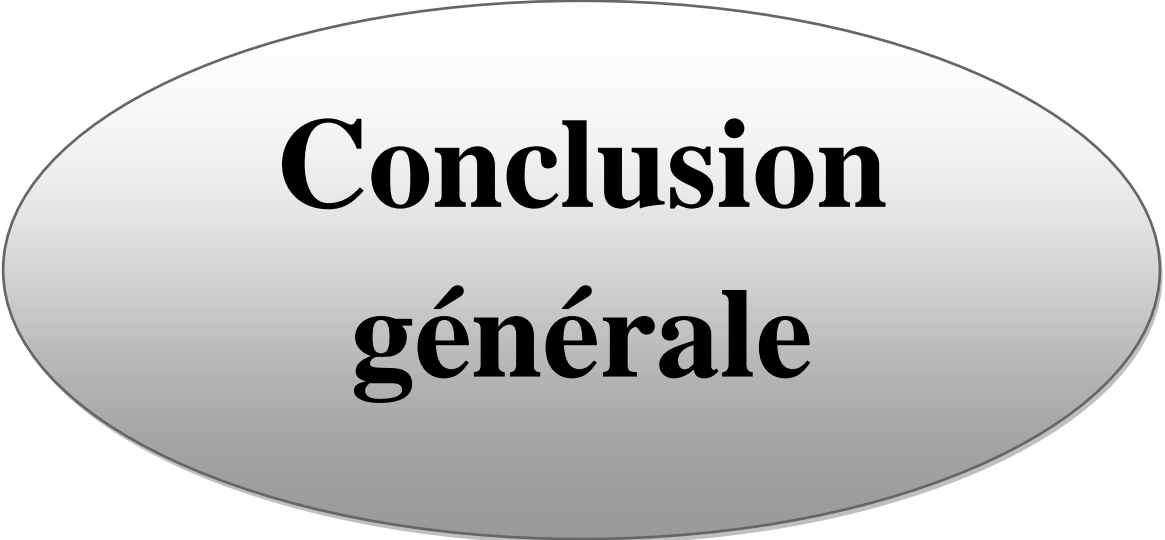
Les diagrammes d'impédance électrochimique, en représentation de Nyquist, de l'acier XC48 dans 1M H₂SO₄, ont été tracés en absence et en présence de l'O.F.I (l'huile de figue de barbarie) séparément à différentes concentrations. D'après la Figure IV.5 en absence d'inhibiteur, nous avons remarqué la présence de deux boucles, une capacitive suivie d'une induction.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge en présence de l'huile de figue de barbarie augmentent avec l'augmentation de la concentration.

Les valeurs de Cdl diminuent, ceci peut être attribué à la diminution de la dissolution du métal et formation d'une couche protectrice sur le métal.

Par ailleurs, en absence et en présence de l'huile de figue de barbarie, nous remarquons deux boucles, la première capacitive suivie d'une inductive. La taille de la boucle augmente

par rapport à celle en absence d'inhibiteur, en atteignant un maximum avec une concentration de 200ppm correspondant à une efficacité inhibitrice de 93.3%.



**Conclusion
générale**

Conclusion générale

Conclusion général

L'objectif de ce travail était d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 dans le milieu H_2SO_4 1M par l'exploitation des inhibiteurs de corrosion verts naturels à bases d'extraits d'huile des pépins d'Opuntia ficus-indica (O.F.I) figes de barbaries.

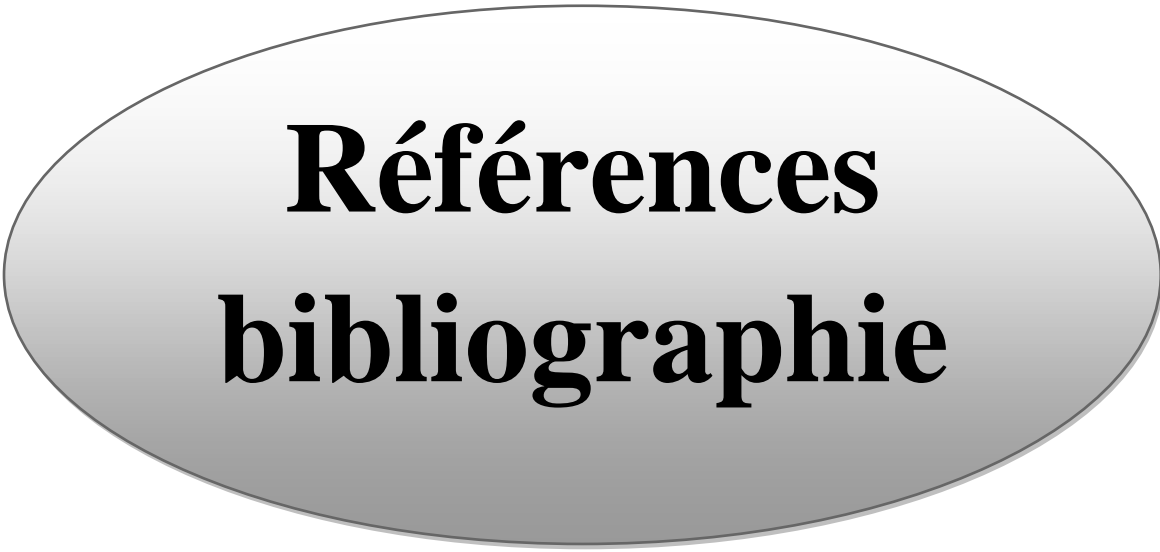
Pour atteindre ces objectifs nous avons effectué au niveau du laboratoire une série de mesures électrochimiques : évolution du potentiel libre, courbes de polarisation, spectroscopie D'impédance électrochimique.

Les résultats obtenus de l'inhibition de la corrosion de l'acier XC48 , en absence et en présence de l'O.F.I (huile) sont comme suit :

* Une bonne efficacité d'huile de figes de barbaries à une concentration de 200 ppm est 83.14%

*L'extrait du huile de figes de barbaries agit comme un inhibiteur mixte .

*L'O.F.I ont un effet bénéfique vis à vis de la corrosion de l'acier. Ceci se traduit par une diminution de la densité de courant de corrosion et un déplacement remarquable du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles.



**Références
bibliographie**

Référence Bibliographique

Référence Bibliographique:

- [1] : A.oulabbas, Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides. Thèse de Doctorat en Sciences Option Chimie-physique des matériaux ,Université Annaba - Mok tar Badji ,2019 .
- [2] :P.B Raja, M.G. Sethuraman, Mater. Lett. 62-113, 2008.
- [3] : li.Xwrning,T.Libin,li.Lin,mu.Guannan,“Synergistic inhibition between θ Phenanthroline and chloride ion for steel corrosion in sulfuric acid”, Corrosion science, Cambridge, pp388–393 .2006.
- [4]-J. Bard, L. Faulkner, Électrochimie, Principes, méthodes et applications, Paris, 1983.
- [5]- (file:///C:/Users/Win%207/Desktop/Chapitre%20I%20(1).pdf) cite web consulté le26/6/2021.
- [6]- A.Lekoui, Comportement à la corrosion des revêtements de cermet en milieux salins, mémoire de Magister, université de 20 Aout 1955 de Skikda, 2014.
- [7]- ISBN, corrosion et inhibition des puits et collectes, édition technip, Paris, 1981.
- [8]- S .Kherraf, comportement électrochimique de l’acier A 105 différents milieux influence de quelques inhibiteur, mémoire de magister, université de Skikda, Algérie, 2008
- [9]- A. Habchi, étude de l’effet de la température sur la corrosion de l’acier XC52 en présence du sulfarler et leur sel correspondent dans un milieu H2SO4 20 %, mémoire de master, université de Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2013.
- [10]- R .G .Buchhet, A compilation of corrosion potentiels reported for intermetallic phase in aluminum alloys, J,Electrochem .soc, 1995
- [11]- H.H. Uhlig, corrosion and corrosion control, Wiley, New York, 1971
- [12] -K.C. Pillai, R. Narayan, the corrosion of mild steel in 0.01M, 1M and 3M HCl, 22 vol, Great Britain ,1982.
- [13]- G. Mankowski, C.Lemaitre et H.H Strehblow, corrosion localisée, éditions de physique, 1994.

Référence Bibliographie

- [14]- A .Boukhatem. R.Aouf, contribution à l'étude des propriétés anti-oxydatives et de l'efficacité anticorrosive sur l'acier API 5L X52 d'une prodigiosine d'une souche de *serratia marcescens* , mémoire de master, Hassiba Ben Bouali de Chlef , Algérie, 2016.
- [15]- H. Hamani ,Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules base de Schiff, Thèse de doctorat, Université de Sétif 1. p.4, 2015.
- [16]- P. BOMMERSBACH,«Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous influencé de la température et de conditions hydrodynamiques, caractérisation par techniques électrochimiques,» INSA de LYON, Thèse génie des matériaux, p. 154, 2005.
- [17] -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.
- [18]- NACE, Glossary of corrosion Terms, Materials Protection ,1965.
- [19]- F. Constantin , Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les Liquides de refroidissement », Thèse de doctorat, université de Pitești-Roumanie, 2011.
- [20]- P. Bommersbash, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques », INSA Lyon, 2005.
- [21] -C. FIAUD ,Inhibiteur de corrosion (Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillessement, Vol. Cor 1005,2006.
- [22] -D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, 1993.
- [23]- C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère,Inhibiteurs de corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hermès Science Publications, Paris, 2002.
- [24]- I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, 1981.
- [25]- C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, 1973.
- [26] -S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, 10179,2002.
- [27] E. Schaschl,NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, 28, 1973.
- [28]- J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453 ,1980.
- [29]-M. Lebrini, synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, thèse de docteur, université de Lille, 2005.

Référence Bibliographique

- [30]- K.Krishnaveni, J. Ravichandran, Effect of aqueous extract of leaves of *Morinda tinctoria* on corrosion inhibition of aluminium surface in HCl medium, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.*; 24, 2704-2712, 2014.
- [31]- A.BELMOUMENE, Z. LOUCIF, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion verts, mémoire de master 2, université Mohamed el Bachir elibrahimi bordj Bou Arreridj, 2014.
- [32]- J.A. Rayes-Aguero, J.R., R.Aquirre, and A.Valiente-Banuet, Reproductive biology of *Opuntia*: A review. *Journal of Arid Environment* 64, pp : 549-585, 2005.
- [33]- Y. Habibi, A. Heyraud, M. Mahrouz, M., R. Vignon, Structural features of pectic polysaccharides from the skin of *Opuntia ficus-indica* prickly pear fruits. *Carb. Res.* 339, 1119-1127, 2004.
- [34]- A. Piga, p, Cactus: a fruit of nutraceutical and functional importance. *J Profess Assoc Cactus Dev*, PP : 9-22, 2004.
- [35]- M.F.Ramadan, J.-T. Mörsel, Recovered lipids from prickly pear [*Opuntia ficus-indica* (L.) Mill] peel: A good source of polyunsaturated fatty acids, natural antioxidant vitamins and sterols. *Food Chem.* 83, 447–456, 2003.
- [36]- M.J.Laughton, P.J. Evans, M.A. Moroney, J.R.Hoult, B. Halliwell, Inhibition of mammalian 5-lipoxygenase and cyclo-oxygenase by flavonoids and phenolic dietary additives. Relationship to antioxidant activity and to iron ion-reducing ability. *Biochem. Pharmacol.* 42, 1673–1681 1991.
- [37]- M.Ennouri, B.Evelyne, M.Laurence, A.Hamadi, Fatty acid composition and rheological behavior of prickly pear seed oils/ *Food chemistry* 93 pp 431-437, 2005.
- [38]- M.F.Ramadan, J.-T. Moersel, Lipid profile of prickly pear pulp fractions. *J. Food Agric. Environ.* 1, 66–70, 2003.
- [39]- R.Mohamed Fawzy, M.Jorg-Thomas, Oil cactus pear (*Opuntia ficus-indica* L.) Institute of Food Chemistry, Technical University of Berlin, TIB 4/3-1, Gustav-Meyer-Allee 25, D-13355 Berlin, Germany, 2003.
- [40]- N.Chougui, A. Tamendjari, W.Hamidj, S.Hallal, A.Barras, T.Richard, R.Larbat, Oil composition and characterisation of phenolic compound of *Opuntia ficus-indica* seeds. *Food Chem.*, 139, 796–803, 2013.
- [41]- S.M.Soel, O.S.Choi, M.H. Bang, J.H. Yoon Park, W.K.Kim, Influence of conjugated linoleic acid isomer on the metastasis of colon cancer cells in vitro and in vivo. *J.Nutr. Biochem.* 18, 650–657, 2007.
- [42]- L.Tesoriere, M. Fazzari, M. Allegra, M.A. Livrea, Biothiols, Taurine, and Lipid-Soluble Antioxidants in the Edible Pulp of Sicilian Cactus Pear (*Opuntia ficus-indica*) Fruits and

Référence Bibliographique

Changes of Bioactive Juice Components upon Industrial Processing. J. Agric. Food Chem. 53, 7851–7855,2005.

[43]- Y. Habibi, A.Heyraud, M.Mahrouz , M.R.Vignon ,Structural features of pectic polysaccharides from the skin of *Opuntia ficus-indica* prickly pear fruits. Carb. Res. 339,1119-1127,2004.

[44]- B.Matthäus , D.Guillaume , S.Gharby, A.Haddad, H.Harhar Z.Charrouf Effect of processing on the quality of edible argan oil. Food Chem. 120, 426–432.

[45]- Ramadan M.F., Mörsel, J.-T., Oil cactus pear (*Opuntia ficus-indica* L.). Food Chem.82, 339–345,2011, 2003.

[46]- M .Drail., L.IKHLEF , Étude physico-chimique de la pulpe et de l’huile extraite à partir des graines de figue de barbarie,mémoire de master 2spécialité génie des industries alimentaire, Université M’hamed Bougara Boumerdes,2017.

[47]- S.Zine, S.Gharby , M.El Hadek,Physicochemical characterization of *opuntia ficus-indica* seed oil from Morocco. Biosci. Biotechnol. Res. Asia 10 (1), 1–7,2013.

[48]- S.Gharby, H. Harhar, Z. Bouzoubaa, A. Asdadi, A. El Yadini, Z.Charrouf, Chemical characterization and oxidative stability of seeds and oil of sesame grown in Morocco. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences. Article in Press,2015.

[49]-S.Ouchenane ,influence des inhibiteurs sur la corrosion de l’acier A37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur e.coli,thész de doctorat,université de Badji Mokhtar Annaba ,2013

[50]- S. Athmani ,Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion, Thèse de Magistère, université de Souk Ahres, 2013.

[51]- P. Boummersbach ,Evolution des propriétés d’un film inhibiteur de corrosion sous l’influence de la température et des conditions hydrodynamiques, Thèse de doctorat,université de Lyon 2005.

[52]- B. Grosgeat, P. Colon,Support de Cours (Version PDF) -Société Francophone de Biomatériaux Dentaires , Université Médicale Virtuelle Francophone, Date de création du document 2009-2010.

Référence Bibliographique

[53]- C.Mercier ,« Étude de la gestion des dépôts de corrosion par les inhibiteurs à base de phosphates dans les conduites de distribution d'eau en fonte nue » Diplôme de maitrise des sciences appliquées, Mars 2000.

[54]- I.Ichchou, « Étude électrochimique de l' inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38 », magister en chimie spectrochimie et méthodes d'analyse,le 2011.

[55]- Site Internet, A. El Hajji & S.Zaydoun, U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques.

/M9/ Cours de Spectroscopie Infrarouge.

Référence Bibliographique

Résumé :

L'extrait de d'huile des pépins de l'Opuntia Ficus Indica (O.F.I.) appelé figue de barbarie présent à l'Est Algérien (Souk Ahras), a fait l'objet de notre travail dans le but d'étudier son efficacité inhibitrice sur un acier ordinaire CX48 dans un milieu acide , 1M H₂SO₄ .

Plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées, telles que les méthodes électrochimiques stationnaires (la polarisation potentiodynamique), transitoires (Spectroscopie d'Impédance électrochimique (SIE)

L'augmentation de la concentration de l'O.F.I fait déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques, diminue les densités de courant des branches anodiques et cathodiques et augmente l'efficacité inhibitrice jusqu'à 83.14 % à 200 ppm de l'inhibiteur. Ce dernier se comporte comme un inhibiteur mixte, puisqu'il agit sur les deux branches anodique et cathodique, avec une prédominance anodique.

Mots clés: Opuntia Ficus Indica, la polarisation potentiodynamique, Spectroscopie d'Impédance électrochimique

Abstract :

The oil extract of the Opuntia Ficus Indica (O.F.I.) seeds, called prickly pear, present in Eastern Algeria (Souk Ahras), was the subject of our work with the aim of studying its inhibitory effectiveness on an ordinary steel X48 in an acid medium 1M H₂SO₄ .

Electrochemical techniques were used, such as stationary electrochemical methods (potentiodynamic polarisation), transient electrochemical methods (Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Increasing the concentration of the O.F.I. shifts the corrosion potential towards anodic values, decreases the current densities of the anodic and cathodic branches. The inhibitory efficiency of the O.F.I. increases to 83.14% at 200 ppm. The latter is a dual inhibitor, since it acts on both the anodic and cathodic branches, with an anodic predominance.

Key words: Opuntia Ficus Indica, potentiodynamic polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy

الملخص

كان مستخلص الزيت من بذور (O.F.I Opuntia Ficus Indica). يسمى التين الشوكي الموجود في شرق الجزائر (سوق أهراس) ، موضوع عملنا من أجل دراسة فعاليته المثبطة على الفولاذ الكربوني CX48 في وسط حمضي ، $M H_2SO_4$. تم استخدام العديد من طرق التحليل ، مثل الطرق الكهروكيميائية الثابتة (الاستقطاب الديناميكي الديناميكي) ، والطرق العابرة (التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS) تؤدي زيادة تركيز O.F.I إلى تحويل إمكانية التآكل إلى قيم الأنود ، وتقليل الكثافة الحالية لأرجل الأنود والكاثود وزيادة الكفاءة التثبيطية إلى 83.14% عند 200 جزء في المليون من المثبط. يتصرف الأخير كمثبط مختلط ، لأنه يعمل على كل من الفروع الأنودية والكاثودية، مع غلبة أنوديك.

الكلمات الرئيسية: Opuntia Ficus Indica ، الاستقطاب الديناميكي الفعال ، التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية