

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Étude

2^{ème} Année Master

=====
**Amélioration de la résistance à la corrosion du titane
et de l'aluminium par l'huile essentielle de citron
dans l'acide sulfurique (1M)**
=====

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie chimique

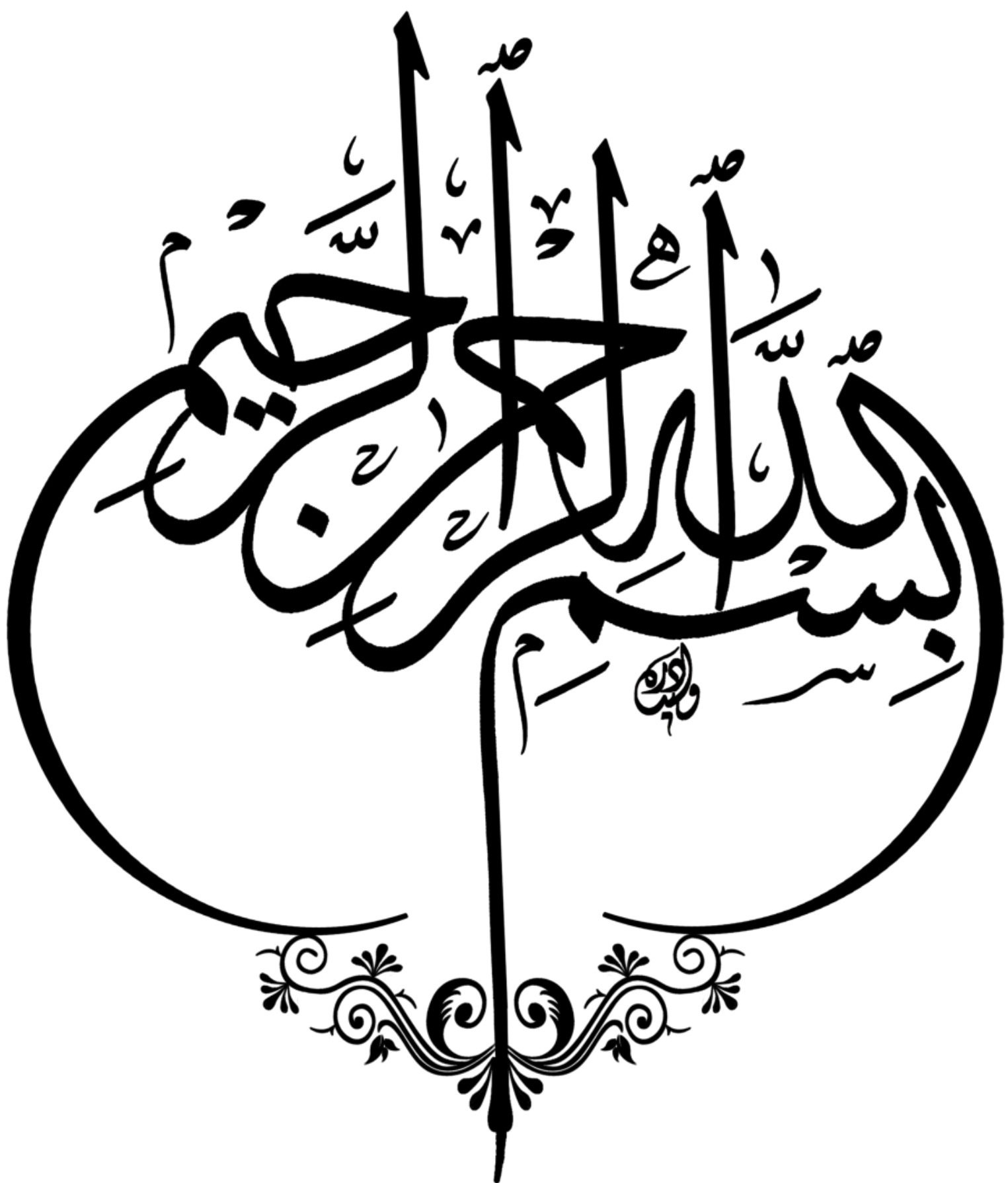
Présenté par :

ATAMENIA Rania

Sous la direction de :

Dr. BAHLOUL Abida

Année 2023/2024





Remerciment



Tout d'abord à remercier vivement mon Dieu le tout puissant pour m'avoir donné le courage et la volonté pour réussir et terminer ce modeste travail

Je tiens tout particulièrement avec mes profonds respects à remercier madame **Abida BAHLOUL** maitre de conférences à l'université de Guelma d'avoir accepté de m'encadrer et de m'avoir confié ce projet de mémoire, Je la remercie beaucoup pour ses simples explications, sa disponibilité et discipline, ses encouragements, ainsi que pour sa gentillesse et sa grande patience jusqu'à la fin de ce mémoire.

Nos sincères remerciements vont également aux membres de jury d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Un grand merci à monsieur **M.H. BENHAMZA**, directeur du laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM), et monsieur **M.L. CHLAGHMIA**, pour m'avoir autorisé à accéder au laboratoire pour l'utilisation de balance analytique.

Sans oublier tous les professeurs du département de génie des procédés, à qui l'on doit tout le respect.





Dédicace

وَأَخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنْ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ

Je dédie ce modeste travail :

À chère mon père **MESSAOUD**, la source de sécurité qui m'a élevé, grandi et m'a appris pour être ce que je suis aujourd'hui, mon père qui a souffert et sacrifié pour moi. Merci pour tout votre soutien et vos conseils, votre sacrifice et pour votre amour inconditionnelle. Merci d'être le père, l'ami et le soutien. Merci pour vos encouragements constants et votre confiance absolue, **Que dieu le garde.**

À ma chère mère, **Nassima**, Qui m'a appris tout ce qu'il y avait de beau dans cette vie, qui est dont les pieds étaient le paradis, merci, car pendant 17 ans tu m'as apporté tous les soins pour que je pourrais me consacrer à mes études, merci d'être le sacrifice, attentionné et gentil et pour votre amour inconditionnelle, et je remercie Dieu de t'avoir fait un cadeau dans ma vie, **Que dieu la garde.**

À mes chers frères **Amar, Oussama, Ameer et Imad** qui apportent toujours de la joie dans mon cœur par leurs actions spontanées, mes vrais amis dans cette vie, merci d'être à mes côtés.

À mes sœurs que Dieu m'a données, **Wiam et Ines** merci d'être ma compagne dans ma joie et ma tristesse, d'être toujours à l'écoute, pour ton amour sincère.

À mes Vrai copines : **Chaïma et Wiam**, merci pour tous les beaux moments et souvenirs que vous m'avez offerts tout au long de notre temps ensemble, merci pour votre amour infini.

À ma chère **Famille**, qui ont rendu ma journée belle avec leurs paroles aimables, leurs simples actions, celles qui nous soulagent de nos douleurs et partagent nos joies, je vous aime.

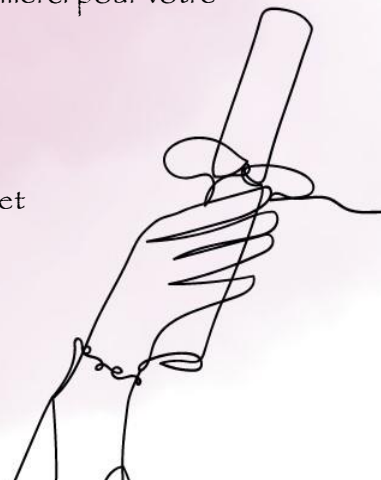


Table des matières

LISTE DES FIGURES -----	I
LISTE DES TABLEAUX -----	III
LISTE DES ABREVIATIONS -----	V
INTRODUCTION GENERALE -----	1

Chapitre I : La Corrosion Des Métaux

I.1. INTRODUCTION -----	5
I.2. NOTIONS DE CORROSION DES METAUX -----	5
I.3. DIFFERENTS TYPES DE CORROSION -----	6
I.4. CLASSIFICATION DES DIFFERENTS TYPES DE CORROSION -----	12
I.4.1. CORROSION CHIMIQUE -----	12
I.4.2. CORROSION BIOCHIMIQUE -----	13
I.4.3. CORROSION ELECTROCHIMIQUE -----	13
I.5. FACTEURS DE CORROSION -----	14
I.6. PARAMETRES INFLUENÇANT LA CORROSION -----	15
I.6.1. EFFET DE LA TEMPERATURE -----	15
I.6.2. EFFET DE L'ACIDITE -----	15
I.6.3. REGIME HYDRODYNAMIQUE -----	16
I.6.4. LA SALINITE -----	16
I.7. PROTECTION CONTRE LA CORROSION -----	16
I.7.1. PROTECTION PAR REVETEMENTS -----	16
I.7.2. LA PROTECTION ELECTROCHIMIQUE -----	16
I.7.3. PROTECTION PAR INHIBITION -----	17

I.8. GENERALITES SUR LE TITANE -----	18
I.8.1. LES DOMAINES D'APPLICATION DU TITANE-----	18
I.8.2. PROPRIETES PHYSIQUES DU TITANE -----	19
I.8.3. CARACTERISTIQUES GENERALES DU TITANE -----	19
I.8.4. NATURE DE LA COUCHE D'OXYDE FORMEE SUR LA SURFACE DU TITANE-----	19
I.9. CONDITIONS D'OBTENTION D'OXYDE DES COUCHES PROTECTRICES-----	20
I.10. DIAGRAMME DE POURBAIX -----	20
I.11. GENERALITES SUR L'ALUMINIUM ET SES ALLIAGES -----	22
I.11.1. LA PRODUCTION D'ALUMINIUM-----	22
I.11.2 PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE L'ALUMINIUM-----	23
I.11.3. PROPRIETES PHYSIQUES DE L'ALUMINIUM-----	25
I.11.3. LES TYPES DES ALLIAGES D'ALUMINIUM-----	25
I.11.4. DIAGRAMME POTENTIEL - PH (POURBAIS) -----	26
I.12. CONCLUSION -----	27
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I -----	28

*Chapitre II : Les Huiles Essentielles Et Les Inhibiteurs
Verts*

II.1. GENERALITE SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION -----	32
II.2. PROPRIETES DES INHIBITEURS-----	32
II. 3. LES CLASSES D'INHIBITEURS-----	32
II.3.1. CLASSIFICATION PAR DOMAINE D'APPLICATION-----	32
II.3.2. CLASSEMENT SELON LA NATURE DE LA MOLECULE INHIBITRICE ---	34
II.3.3. CLASSEMENT SELON LE MODE D'ACTION -----	35

II.4. LES FACTEURS AFFECTANT LA PERFORMANCE DES INHIBITEURS -----	36
II.4.1. EFFET DE LA TEMPERATURE -----	36
II.4.2. EFFET DE LA CONCENTRATION D'INHIBITEUR -----	36
II.4.3. VITESSE D'ECOULEMENT -----	39
II.4.4. LA NATURE DE METAL -----	39
II.4.5. L'ELECTROLYTES -----	39
II.4.6. LE PH -----	39
II.5. L'INHIBITION DE LA CORROSION PAR LES SUBSTANCES NATURELLES --	39
II.6. GENERALITES SUR LES HUILES ESSENTIELLES -----	40
II.6.1. COMPOSITION DE L'HUILE ESSENTIELLE DE CITRON -----	41
II.7. UTILISATIONS DES HUILES ESSENTIELLES -----	41
II.8. PROPRIETES PHYSIQUES DES HUILES ESSENTIELLES -----	41
II.9. COMPOSITION CHIMIQUE -----	42
II.10. TOXICITE DES HUILES ESSENTIELLES -----	45
II.11. DESCRIPTION BOTANIQUE DU CITRON -----	46
II.12. REPARTITION GEOGRAPHIQUE DU CITRON -----	46
II.13. LES METHODES D'EXTRACTION DES HUILES ESSENTIELLES -----	48
II.13.1. METHODE D'ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU -----	48
II.13.2. TECHNIQUE D'HYDRODISTILLATION -----	48
II.13.3. EXPRESSION A FROID -----	49
II.13.4. DISTILLATION SECHE -----	50
II.13.5. LES TECHNIQUE RECENTE -----	50
II.14. CONSERVATION DES HUILES ESSENTIELLES -----	52
II.15. CONCLUSION -----	53

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II -----	54
--	----

Chapitre III : Matériaux Et Techniques Expérimental

III.1. INTRODUCTION -----	58
III.2. MATERIAUX ETUDIES -----	58
III.3. METHODES EXPERIMENTALES -----	58
III.3.1. EXTRACTION DE L'INHIBITEUR PAR HYDRODISTILLATION -----	58
III.3.2. DETERMINATION DU RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE -----	61
III.4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION -----	61
III.4.1. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE -----	62
III.4.2. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IR-TF) -----	63
III.4.3. CARACTERISATION DE L'HUILE ESSENTIELLE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM) -----	66
III.4.4. ETUDE GRAVIMETRIQUE -----	67
III.4.5. ETUDE ELECTROCHIMIQUE -----	69
II.15. CONCLUSION -----	73
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III -----	74

Chapitre IV : Résultat Et Discussion

IV.1. INTRODUCTION -----	75
IV.2. MATERIAUX ETUDIES -----	75
IV.2.1. LE TITANE -----	75
IV.2.1. L'ALUMINUM -----	76
IV.2.2. MILIEU D'ESSAI -----	76
IV.3. METHODES DE CARACTERISATION DE L'HUILE ESSENTIELLE OBTENUE ----	77

IV.3.1. CARACTERISATION DE L'HUILE ESSENTIELLE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER (IR-TF) -----	77
IV.3.2. CARACTERISATION DE L'HUILE ESSENTIELLE PAR SPECTROSCOPIE UV- VISIBLE -----	79
IV.3.3. CARACTERISATION DE L'HUILE ESSENTIELLE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (CCM)-----	81
IV.3.4. L'INDICE DE REFRACTION-----	81
IV.4. METHODES D'ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE L'HUILE ESSENTIELLE SUR LA CORROSION-----	82
IV.4.1. METHODE GRAVIMETRIQUE -----	82
IV.4.2. L'ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE L'HUILE ESSENTIELLE SUR LA CORROSION DE TITANE -----	83
IV.4.3 L'ETUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE L'HUILE ESSENTIELLE SUR LA CORROSION D'ALUMINIUM-----	91
IV.5. METHODES ELECTROCHIMIQUES-----	98
IV.5. 1. COURBES DE POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE (TITANE) -----	99
IV.5. 2. COURBES DE POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE (ALUMINIUM) -----	101
IV.6. CONCLUSION-----	102
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV -----	103
CONCLUSION GENERALE -----	104
RESUME -----	106
ABSTRACT-----	107
ملخص -----	108

Liste Des Figures

Figure		Page
Figure I.1	Représentation de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion	5
Figure I.2	a) La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme, b) Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier	6
Figure I.3	Représentation schématique d'une corrosion localisée	7
Figure I.4	Corrosion par piqûres	7
Figure I.5	Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité cavernueuse (c) hémisphérique	8
Figure I.6	Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn)	8
Figure I.7	La corrosion de crevasse sur une connexion boulonnée	9
Figure I.8	Étapes de développement du phénomène de corrosion par érosion	10
Figure I.9	Corrosion galvanique	10
Figure I.10	Corrosion sous contrainte	11
Figure I.11	Corrosion intergranulaire	12
Figure I.12	Corrosion filiforme	12
Figure I.13	Corrosion biochimique	13
Figure I.14	La pile de corrosion électrochimique	14
Figure I.15	Diagramme d'équilibre E-pH du système titane-eau, à 25° C (concentration totale de 10^{-6} M)	22
Figure I.16	Procédés de fabrication de l'Aluminium	23
Figure I.17	Diagramme d'équilibre E-pH d'aluminium	27
Figure II.1	Représentation du processus d'inhibition cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	36
Figure II.2	Modèle de la double couche interfaciale métal/solution	38
Figure II.3	Schéma représentant les différents constituants d'une goutte d'huile essentielle	40
Figure II.4	La structure de terpénoïdes	43

Figure II.5	La structure de Monoterpène	44
Figure II.6	La structure de sesquiterpène	44
Figure II.7	Le citron, a) Arbre b) Fruit	46
Figure II.8	Répartition géographique de citron	47
Figure II.9	Schéma descriptif de l'extraction à l'entraînement à la vapeur d'eau	48
Figure II.10	Montage d'hydrodistillation	49
Figure II.11	Dispositif d'un extracteur à ultrasons	50
Figure II.12	Montage d'extraction assistée par micro-onde	51
Figure II.13	Principe de l'extraction par solvant	52
Figure III.1	Montage utilisé pour l'extraction des huiles essentielles du citron par la méthode d'hydrodistillation	60
Figure III.2	Les étapes d'extraction de l'huile essentielle de la solution aqueuse	61
Figure III.3	Spectrophotomètre UV-Visible de type LANGE DR 6000	63
Figure III.4	Spectromètre à transformée de Fourier (IR-TF) marque Perkin Elmer Spectrum one	64
Figure III.5	Principe de caractérisation par CCM, a) Objectif de CCM, b) Lampe UV	67
Figure III.6	Schéma d'une électrode au calomel saturé	70
Figure III.7	Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes	71
Figure III.8	Mesure du courant de corrosion par extrapolation des droites de Tafel	73
Figure IV.1	Préparation de la solution corrosive H ₂ SO ₄ (1M)	77
Figures VI.2	Spectre infrarouge (IR-TF) de d'huile essentielle de zeste de citron	79
Figure IV.3	Spectre UV- visible de l'huile essentielle du Citron	80
Figure IV.4	Plaque CCM d'huile essentielle extraite des zestes de citron	81
Figure IV.5	Image montrant la caractérisation par le réfractomètre	82
Figure IV.6	Schéma représentant les étapes de préparation des substrats, a) La machine polisseuse, b) Les échantillons de titane (Ti-CP) obtenus après polissage	83
Figure IV.7	Schéma montrant l'essai de corrosion sur le titane	84
Figure IV.8	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration	86

	d'inhibiteur	
Figure IV.9	Effet de la concentration d'huile essentielle de zestes de citron. Sur l'efficacité inhibitrice (E) de la corrosion du titane dans la solution H ₂ SO ₄ 1M aérée	86
Figure IV.10	Isotherme d'adsorption de Langmuir du citron, du titane dans la solution H ₂ SO ₄ 1M aérée	87
Figure IV.11	Droites d'Arrhenius de ln V en fonction de la température sans et avec inhibiteur des différentes concentrations	90
Figure IV.12	Schéma représentant les étapes de préparation des substrats, a) La machine polisseuse, b) Les échantillons d'aluminium pur obtenus après polissage	91
Figure IV.13	Schéma montrant l'essai de corrosion sur l'aluminium	92
Figures VI.14	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur	93
Figure IV.15	Effet de la concentration d'huile essentielle de zestes de citron. Sur l'efficacité inhibitrice (E) de la corrosion du titane dans la solution H ₂ SO ₄ (1M) aérée	94
Figure IV.16	Isotherme d'adsorption de Langmuir de citron, d'aluminium pur dans la solution H ₂ SO ₄ 1M aérée	95
Figure IV.17	Droites d'Arrhenius de ln V en fonction de la température sans et avec inhibiteur des différentes concentrations	97
Figure IV.18	Montage expérimental pour la réalisation des essais de corrosion au laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM), a) cellule électrochimique, b) Chaîne électrochimique	99
Figure IV.19	Courbes de polarisation potentiodynamique du titane (Ti-CP) dans H ₂ SO ₄ (1M) sans et avec addition d'huile essentielle de citron	100
Figure IV.20	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'aluminium dans H ₂ SO ₄ (1M) sans et avec addition d'huile essentielle dd citron	101

Liste des tableaux

Tableau		Page
Tableau I.1	Les principaux facteurs de corrosion	15
Tableau I.2	Propriétés physiques du titane	19
Tableau I.3	Potentiels normaux E° à 25° C/ ECS	21
Tableau I.4	Propriétés physiques de d'aluminium	25
Tableau I.5	Classement à 4 chiffres des différentes familles d'alliages d'aluminium	26
Tableau III.1	Absorptions infrarouge (IR) caractéristiques des groupes fonctionnels	64
Tableau IV.1	Composition élémentaire en fraction molaire du titane commercialement pur (Ti-CP)	75
Tableau IV.2	Composition élémentaire en fraction massique de l'aluminium pur	76
Tableau IV.3	Résultat obtenu de la CCM	81
Tableau IV.4	Vitesse de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement en absence et en présence de l'huile essentielle des zestes de citron sur le titane	85
Tableau IV.5	Variation de la vitesse de corrosion de titane en fonction de la température dans le milieu salin H_2SO_4 (1M) à $C= 0,1$ g/L	88
Tableau IV.6	Variation de la vitesse de corrosion de titane en fonction de la température dans le milieu salin H_2SO_4 (1M) à $C= 0,3$ g/L	88
Tableau IV.7	Variation de la vitesse de corrosion de titane en fonction de la température dans le milieu salin H_2SO_4 1M à $C= 0,5$ g/L	89
Tableau IV.8	Variation de l'énergie d'activation (E_a) de l'huile essentielle sur la surface du titane à différentes températures pour $t_{im} = 1$ heure	90
Tableau IV.9	Vitesse de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement en absence et en présence de l'huile essentielle des zestes de citron sur le titane	92
Tableau IV.10	Variation de la vitesse de corrosion d'aluminium en fonction de la température dans le milieu salin H_2SO_4 (1M) à $C=0,1$ g/L	96

Tableau IV.11	Variation de la vitesse de corrosion d'aluminium en fonction de la température dans le milieu salin H_2SO_4 (1M) à $C=0,3$ g/L	96
Tableau IV.12	Variation de la vitesse de corrosion d'aluminium en fonction de la température dans le milieu salin (H_2SO_4) (1M) à $C =0,5$ g/L	96
Tableau IV.13	Variation de l'énergie d'activation (E_a) de l'huile essentielle sur la surface de l'aluminium à différentes températures pour $t_{im} =1$ heure	98
Tableau IV.14	Les valeurs de potentiel et de densité de courant tirés des courbes de Tafel des figures IV.19 et IV.20.	101

Liste des abréviations

β_a : coefficients de Tafel anodique.

β_c : coefficients de Tafel cathodique.

(GC-MS) : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Δm : perte de masse.

$^{\circ}\text{C}$: Degré Celsius.

AFNOR : Agence française de normalisation.

C_{inh} : Concentration en inhibiteur.

DMAPP : diméthylallyl pyrophosphate.

E° : Potentiel normal.

E_a : énergie d'activation.

E_{corr} : potentiel de corrosion.

ECS : électrode au calomel saturé.

H.E.C.T: Huiles Essentielles ChemoTypées.

HE : Huile Essentielle.

HPLC : chromatographie en phase liquide à haute performance.

i : densité de courant totale mesurée.

i_a : densité de courant anodique.

i_c : densité de courant cathodique.

I_{corr} : courant de corrosion.

IPP : isopentényle pyrophosphate.

IRM : Imagerie par Résonance Magnétique.

IR-TF : infra-rouge à transformée de Fourier.

K : coefficient d'adsorption.

K_{ads} : constante d'adsorption.

K_{des} : constante désorption.

K_p : Constante croissance parabolique.

M_s : masse.

η : Surtension.

NACE : National Association of Corrosion Engineers.

- pH** : Potentiel d'hydrogène.
- R** : constante des gaz Parfaits.
- RMN** : résonance magnétique nucléaire.
- RPB** : Rapport de Pilling et Bedworth.
- S** : Surface.
- SFE** : Extraction par fluide supercritique.
- T** : Temperature.
- t** : Temps.
- T_{HE}** : teneur en huile essentielle.
- Ti-CP** : titane commercialement pur.
- UV-VISIBLE** : ultraviolet-visible.
- V** : Vitesse.
- V_{corr}** : vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.
- V_{ads}** : vitesse d'adsorption.
- V_{corr}** : vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.
- V_{des}** : vitesse de désorption.
- V_{HE}** : Volume d'huile essentielle.
- x** : Epaisseur.
- θ** : taux de recouvrement de la surface.

Introduction générale



Introduction générale

Le titane, l'aluminium et ses alliages trouvent une large variété d'applications conduisant à la combinaison des propriétés physiques, mécaniques et chimiques telles que les conductivités électrique et thermique, la densité basse, la ductilité élevée, la stabilité pour les traitements de surface, la bonne résistance à la corrosion, la facilité de recyclage.

Généralement, le titane et l'aluminium exhibent un comportement passif dans une solution aqueuse dû à la formation d'un film d'oxyde passif, adhérent et compact sur la surface, qui affecte la susceptibilité à la corrosion. Le film d'oxyde de la surface, passivant et adhésif, est amphotère et par conséquent, le métal est facilement dissout quand il est exposé à des solutions acides [1- 3].

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, lorsqu'elles sont ajoutées à des faibles concentrations dans des milieux corrosifs, diminuent ou empêchent la réaction du métal avec son environnement. L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux reste une application inévitable et très répandue.

La majorité des inhibiteurs synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents au système d'organes tels que les reins ou le foie, ou de perturber le système enzymatique dans le corps humain [4- 6].

En raison des préoccupations environnementales, les huiles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts. Ils sont utilisés pour la protection des métaux dans l'environnement salin, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement [7-10].

Le premier objectif de ce travail a consisté à obtenir l'huile essentielle du Citron.

Le deuxième objectif était d'étudier les propriétés inhibitrices de l'huile essentielle obtenue sur le titane et l'aluminium dans une solution corrosive (H_2SO_4 (1 M)) aérée.

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres.

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

- Le second chapitre se focalise autour d'une étude bibliographique exhaustive sur la plante de Citron, les huiles essentielles et les inhibiteurs verts.
- Le troisième chapitre présente les conditions expérimentales de cette étude ainsi que les différentes méthodes d'évaluation de l'inhibition de corrosion.
- Les résultats expérimentaux sont présentés dans le quatrième chapitre, dans lequel, nous avons mis en évidence l'efficacité de l'inhibition de l'huile essentielle de citron vis-à-vis de la corrosion de titane et de l'aluminium dans la solution d'acide sulfurique (1 M) aérée.
- Enfin, l'ensemble de ce travail se résume par une conclusion générale.

Références bibliographiques de l'introduction

- [1] Dob K., *Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux*, Thèse de Doctorat, Université 20 août 1955, Skikda, 2018.
- [2] Aliouali A., *Etude du comportement à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux*, Université de Batna 2, 2017.
- [3] Lavisse L., *Elaboration, caractérisation physico-chimique et simulation thermo-cinétique de couche d'oxyde de titane sous faisceau laser Nd-YAG impulsif*, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2002, France.
- [4] Suedile F., *Extraction, caractérisation et étude électrochimique de molécules actives issues de la forêt amazonienne pour la protection du zinc contre la corrosion*, Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane Institut d'Enseignement Supérieur de la Guyane, France, 2014.
- [5] Fiala A., *Synthèses et caractérisation de nouvelles molécules contenant du soufre et de l'azote, études de leur effet inhibiteur sur la corrosion des métaux de transition application à la protection du cuivre en milieux acide*, Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2007.
- [6] Messaoudi H., *Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine : corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale*, Mémoire de Magister, Université du 20 août 1955, Skikda, 2014.
- [7] Mezhoud B., *synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers*, Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, 2011.
- [8] Fiaud C., *Inhibiteur de corrosion*, Université Pierre & Marie curie, ENSC, Paris. Techniques de l'ingénieur, Traité corrosion – Vieillessement, Vol. Cor 1005, pp. 1-14 2006.
- [9] Derfouf-Talbi H., *Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (XC38) par l'extrait aqueux de plantes sahariennes dans le milieu acide chlorhydrique 1M*, Thèse de Doctorat, Université Abou-Beker Belkaid, Tlemcen, 2019.

- [10] Benmehdi H., Hasnaoui O., Benali O., Salhi F., *Phytochemical investigation of leaves and fruits extracts of Chamaerops humilis L. J. Mater. Environ. Sci.* 3 (2) 320-237, 2012.
- [11] Arab K., Bouchenak O., Yahiaoui K., *Phytochemical study and evaluation of the antimicrobial and antioxidant activity of essential oils and phénolic compounds of pistacia lentiscus L. Journal of Fundam Appl. Sci.* 6 (1), 77-9, 2014.

Chapitre I

La corrosion des métaux



I.1. Introduction

La corrosion métallique est un phénomène de dégradation spontanée d'un matériau dans un environnement. Le phénomène de corrosion est essentiellement un phénomène électrochimique.

On observe différents types de corrosion : sèche, atmosphérique, sous contrainte, humide et biocorrosion. On se limite à la corrosion métallique en solution. Elle se traduit simultanément par réaction d'oxydation du métal et une réaction de réduction de l'agent corrosif ou oxydant [1, 2].

I.2. Notions de corrosion des métaux

Le terme de corrosion provient du latin corroder, qui signifie ronger, attaquer. La définition officielle du terme corrosion, donnée par la norme ISO 8044, est la suivante : « interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. »

La corrosion métallique est le phénomène suivant lequel les métaux et alliages ont tendance, sous l'action de réactifs chimiques ou d'agents atmosphériques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [3].



Figure I.1 : Représentation de matériaux soumis aux phénomènes de corrosion [2].

I.3. Différents types de corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend de nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée [3, 6] :

- La corrosion uniforme,
- La corrosion localisée [4, 7].

I.3.1. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface (Fig I.2), Elle se traduit par une dissolution uniforme de la surface métallique en contact avec l'agent agressif. Cette forme de corrosion est relativement facile à quantifier par des mesures de perte de masse ou d'épaisseur et sa progression sur une structure en service peut être suivie par des contrôles périodiques. Les concepteurs d'appareillages peuvent en tenir compte en prévoyant des surépaisseurs consommables par la corrosion. Ce type de corrosion est donc souvent peu dangereux même s'il peut être très coûteux [5].

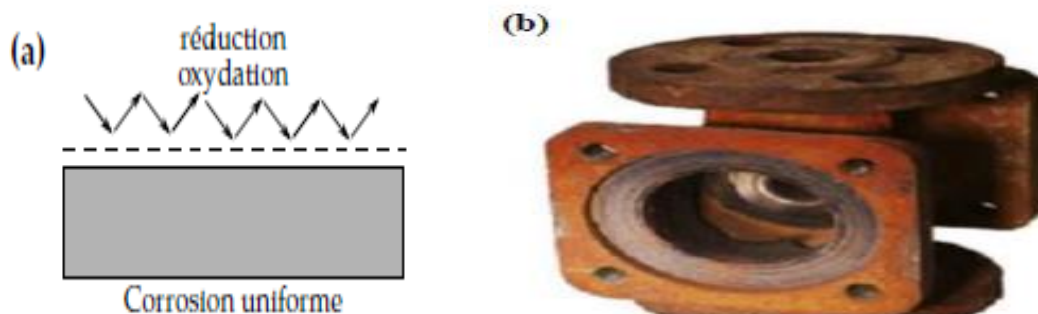


Figure I.2 : a) La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme, b) Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [6, 7].

I.3. 2. Corrosion localisée

La corrosion localisée survient sur une partie du métal à un taux bien supérieur au reste de la surface (Fig I.3), elle peut avoir plusieurs formes, De façon globale, Si la progression de la corrosion s'accomplit à une vitesse uniforme en tout point de la surface, on parle de corrosion uniforme. Si la progression des vitesses de corrosion est non homogène, on parle de corrosion localisée [2].

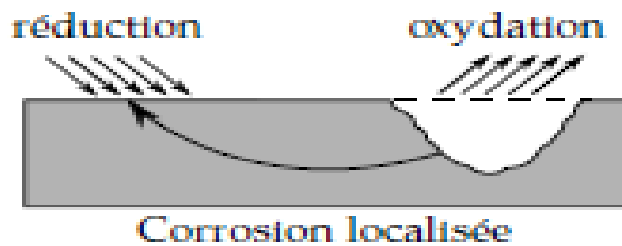


Figure I.3 : Représentation schématique d'une corrosion localisée [6, 8].

Les différentes formes de la corrosion localisée sont :

a) Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, bromures, hypochlorites. Les iodures et les fluorures sont beaucoup moins actifs. La présence de sulfures et d' H_2S exacerbe les problèmes de corrosion par piqûres en abaissant systématiquement les critères de résistance.

La présence d'un cation oxydant (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , ...) permet la formation des piqûres même en absence d'oxygène. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûres, mais d'autres métaux comme le fer passif, le chrome, le cobalt, l'aluminium, le cuivre... et leurs alliages y sont aussi sensibles [8].

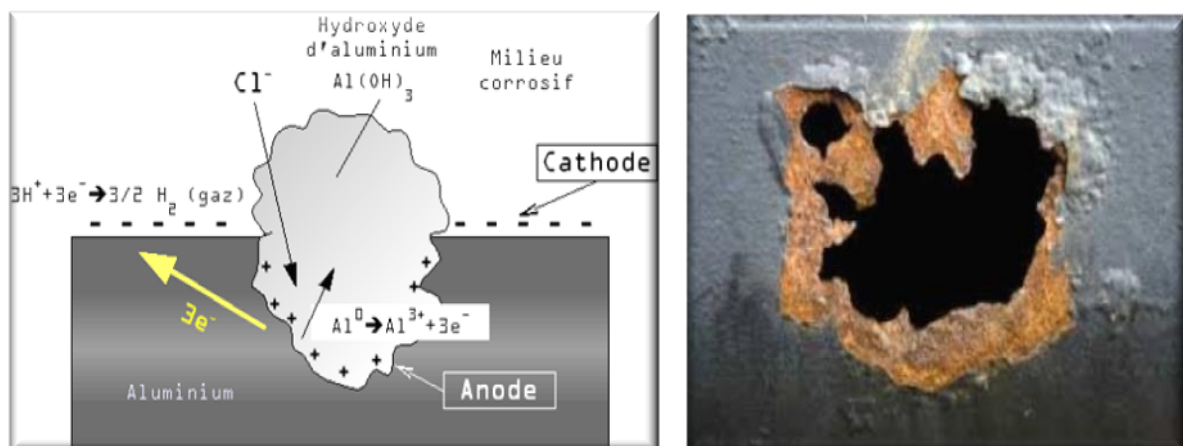


Figure I.4 : Corrosion par piqûres [8].

Une piqûre peut avoir des formes différentes selon les conditions expérimentales. Ces formes sont représentées de façon schématique sur la Fig I.5. Il existe des formes étroites et profondes (Fig I.5 (a)), des piqûres cavernueuses (Fig I.5 (b)) ou des formes hémisphériques ((Fig. I.6 (c)), souvent décrites dans la littérature [2].



Figure I.5 : Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité cavernueuse (c) hémisphérique [2].

b) Corrosion sélective

C'est un type de corrosion très dangereux parce qu'il est insoupçonnable, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance (Fig I.6) [9].

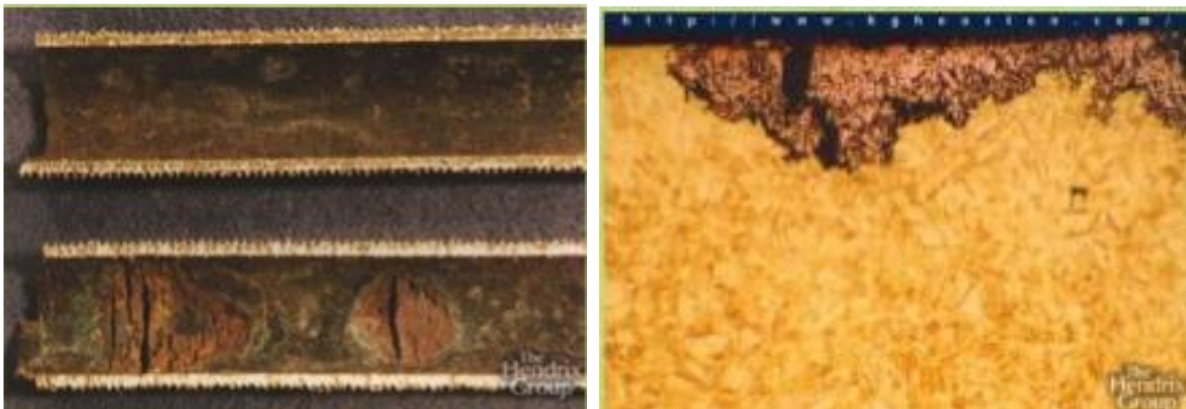


Figure I.6 : Corrosion sélective du laiton (Cu-Zn) [2].

c) Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est une forme de corrosion localisée liée à la présence d'interstices étroites (trous / crevasses) formés entre les métaux de même/différents nature ou entre un métal et non-métal, en présence d'un milieu corrosif stagnant dans des interstices (Fig I.7) [10, 11].

Il existe de principaux facteurs qui influencent sur la corrosion caverneuse tels que :

- Matériaux : composition d'alliage, structure métallographique
- Conditions environnementales telles que pH, concentration en oxygène, concentrations en halogénures, température.
- Caractéristiques géométriques des crevasses (taille de l'espace, sa profondeur et la surface)
- Le type de crevasse (métal-métal / métal-non métal)



Figure I.7 : La corrosion de crevasse sur une connexion boulonnée [10].

d) Corrosion par érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...), elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière.

Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide et se développe progressivement selon trois étapes (Fig I.8) [7].

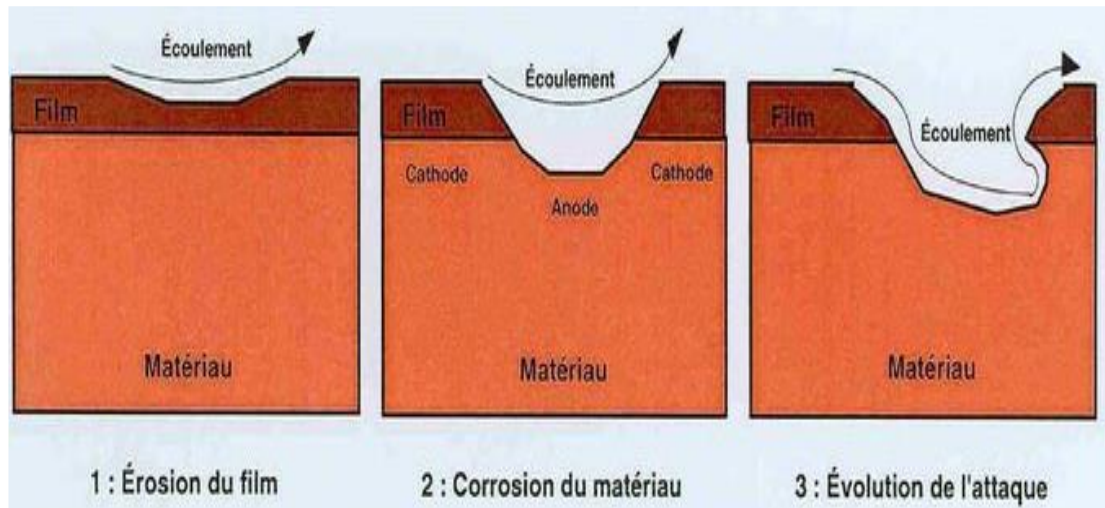


Figure I.8 : Étapes de développement du phénomène de corrosion par érosion [7].

e) Corrosion galvanique

La corrosion galvanique, appelée également corrosion bimétallique, est l'une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux matériaux dans laquelle une des électrodes (l'anode) se consomme au bénéfice de l'autre (la cathode) qui reste intacte. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface [7] (Fig I.9). Cette forme de corrosion est souvent liée à une mauvaise conception des installations. Par exemple, des erreurs de montage de la statue de la liberté occasionne l'accès d'eau à des dispositifs constitués d'alliages cuivreux et d'acier au carbone dont la corrosion s'est trouvée accélérée de façon importante par contact avec les alliages cuivreux [2].

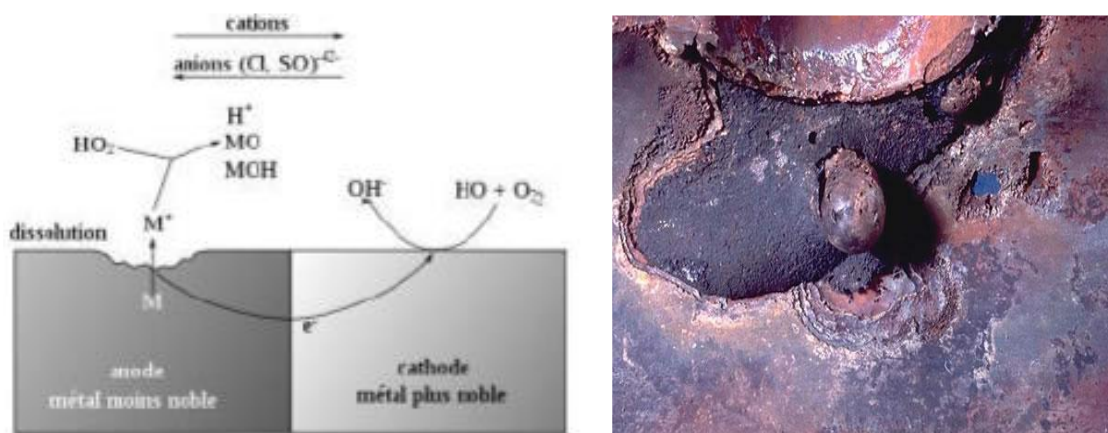


Figure I.9 : Corrosion galvanique [7].

f) Corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif. Ce sont les contraintes de tension, d'où le nom donné parfois à ce mode de corrosion, qui sont dangereuses ; les contraintes de compression exerçant au contraire une action protectrice. La corrosion sous contrainte mécanique (CSC) se produit la plupart du temps dans des milieux peu ou non agressifs à l'égard du métal ou de l'alliage en l'absence de toute contrainte (par exemple eau et vapeur à haute température pour les aciers inoxydables austénitiques).

Cette forme de corrosion est de grande importance du point de vue pratique : elle constitue un risque permanent dans de nombreuses installations industrielles, tant sur le plan des incidences économiques que sur les aspects sécuritaires (personnel, fiabilité des équipements, respect de l'environnement) [12, 13].

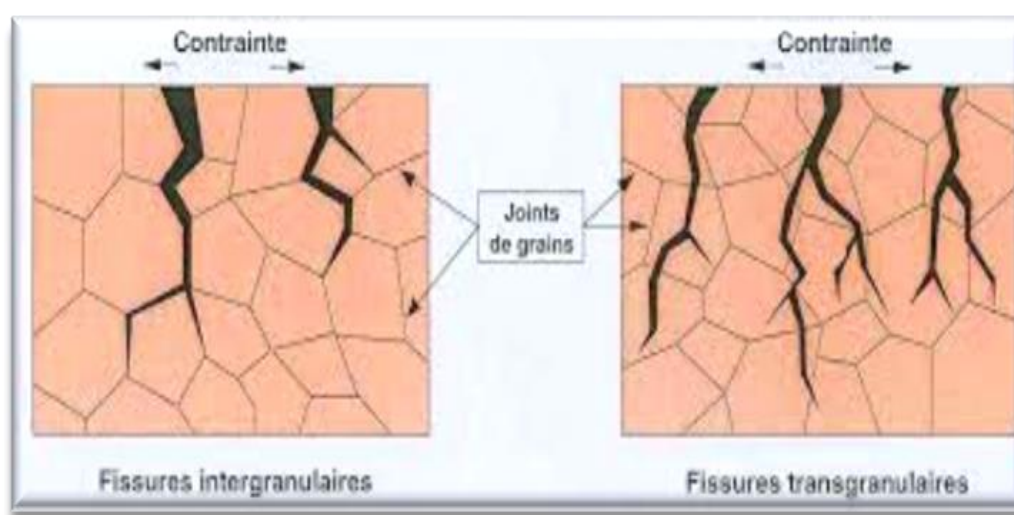


Figure I.10 : Corrosion sous contrainte [12].

g) Corrosion intergranulaire

C'est une forme de corrosion qui se propage dans le métal en consommant uniquement les zones associées aux joints de grains. Elle peut être liée à la structure atomique et à la composition des joints de grains en absence de précipitation (corrosion intergranulaire hors précipitation) ou à la décoration des joints de grains par une précipitation (corrosion intergranulaire liée à la précipitation d'une seconde phase) [14].

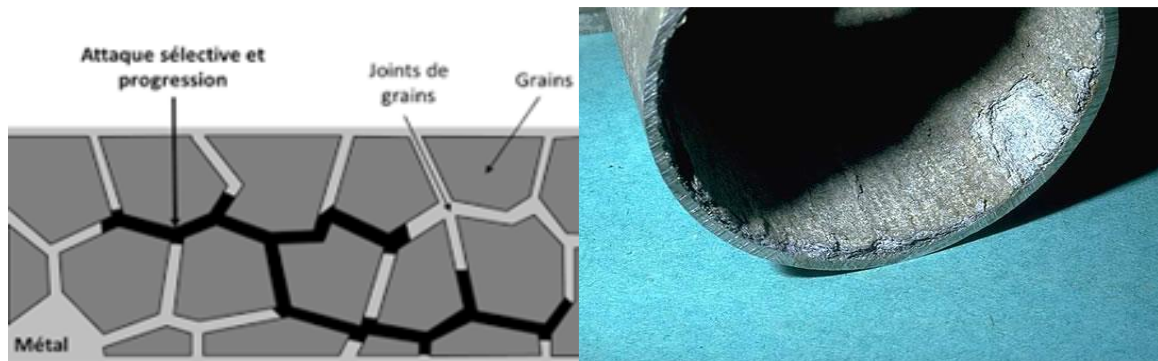


Figure I.11: Corrosion intergranulaire [2].

h) La corrosion filiforme

Généralement ce type de corrosion se produit dans certains revêtements sous forme de filaments distribués aléatoirement comme la peinture (Fig I.12) [2].



Figure I.12: Corrosion filiforme [2].

I.4. Classification des différents types de corrosion

I.4.1. Corrosion chimique

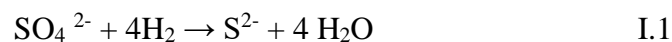
Aux températures élevées, les anions et les cations se diffusent plus rapidement à travers un film compact, ce film croît rapidement avec une vitesse égale à la vitesse de la corrosion. La surface intérieure est considérée comme anode, alors que la surface extérieure du film est considérée comme cathode. L'oxyde dans ce cas est un électrolyte et un

conducteur électronique en même temps, contrairement aux piles électrochimiques classiques [15].

I.4.2. Corrosion biochimique

La corrosion biochimique ou corrosion bactérienne, est une attaque bactérienne sur les canalisations enterrées, ces bactéries se réagissent avec les éléments chimiques se trouvant dans le métal pour le transformer en oxyde (Fig I.13) [16].

- Bactéries sulfato-réductrices Ces sont des bactéries anaérobies réductrices de sulfates, qui donnent des sulfures suivant la réaction :



- Bactéries oxydant le soufre On retrouve ce type de bactéries dans les gisements de pétrole et dans les égouts où elles attaquent rapidement le ciment [15].

Le développement de ce type de corrosion dépend du pH, de la température et de la teneur en oxygène dissous.

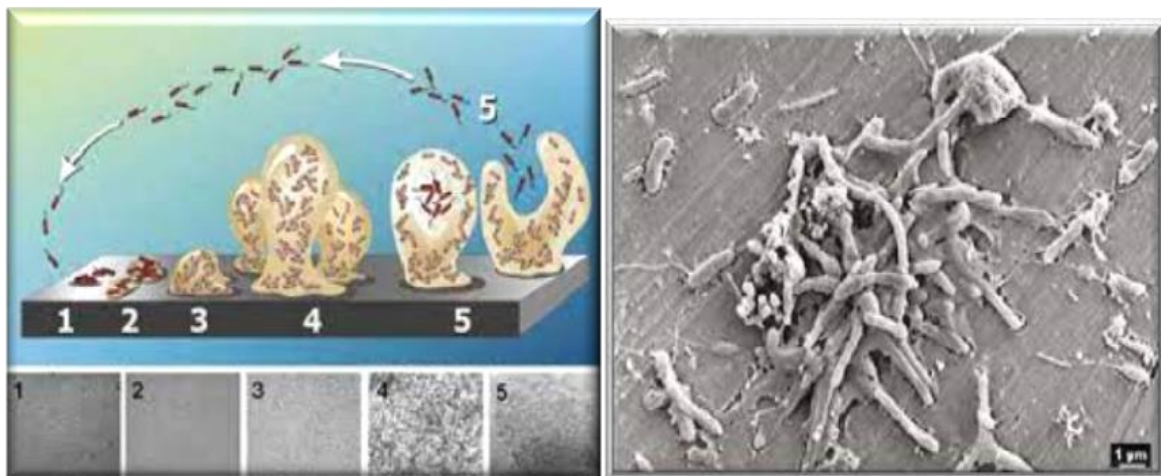


Figure I.13: Corrosion biochimique [15].

I.4.3. Corrosion électrochimique

C'est l'attaque des métaux dans les électrolytes en raison de l'existence d'une hétérogénéité dans le système (métal-réactif). La corrosion électrochimique ou humide est la plus rencontrée dans l'industrie du pétrochimique. Pour qu'il y ait une corrosion il faut réunir quatre conditions :

- Une anode : Où se développe la réaction d'oxydation qui entraîne sa dissolution en cations dans le réactif.

- Une cathode : Où se développe la réaction de réduction des cations trouvant dans l'électrolyte (réduction des protons H^+ , réduction de l'oxygène en milieu acide, ...).
- Un conducteur ionique : c'est la migration des cations libérés de l'anode vers les anions libérés à la cathode.
- Un conducteur électrique : assure le contact entre la cathode et l'anode [17,18].

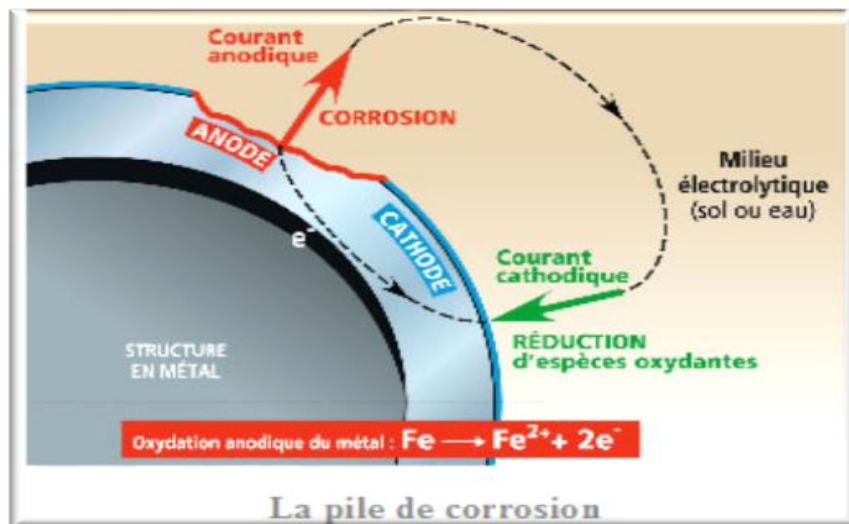


Figure I.14: La pile de corrosion électrochimique [17].

I.5. Facteurs de corrosion

La tenue à la corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système métal / environnement. Vu la diversité des facteurs de la corrosion on peut les résumer dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion [19].

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendants du temps
<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif • Teneur en oxygène • PH du milieu • Température • Pression 	<ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage • Procède d'élaboration • Impuretés 	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface • Forme des pièces • Emploi d'inhibiteur • Procède d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement • Tensions mécaniques • Modification des revêtements protecteurs

- La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres.
- La température et le pH ont une influence directe sur la vitesse de corrosion, et une influence indirecte à travers la phase aqueuse (eau de condensation, eau de production).
- Les conditions de flux, le film formé à la surface du métal et la pression ont une influence directe à travers la pression partielle du CO₂ [19].

I.6. Paramètres influençant la corrosion

I.6.1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [20].

I.6.2. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu [21].

I.6.3. Régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [22].

I.6.4. La salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [23].

I.7. Protection contre la corrosion

I.7.1. Protection par revêtements

Les peintures sont des mélanges de pigment insoluble en suspension dans un véhicule organique continu. Les pigments se compose généralement d'oxydes métalliques, par exemple TiO_2 , Pb_3O_4 , Fe_2O_3 ou d'autres composés tel que : ZnCrO_4 , PbCO_3 , BaSO_4 , etc. Une bonne peinture doit remplir les conditions suivantes [1] :

- 1) Inhiber la corrosion : les pigments incorporés dans le revêtement initial (revêtement immédiatement adjacent au métal) doivent être de bons inhibiteurs de corrosion.
- 2) Assurer une bonne barrière de diffusion à la vapeur.
- 3) Durer longtemps et coûter peu.

I.7.2. La protection électrochimique

Pour effectuer la protection électrochimique d'un métal, on modifie son potentiel de dissolution. On parle alors de protection cathodique ou anodique [1].

a) Protection cathodique

La protection cathodique est également une technique pour contrôler la corrosion d'une surface métallique en transformant cette surface en la cathode d'une cellule électrochimique. La protection cathodique est utilisée pour protéger les structures métalliques de la corrosion, notamment l'acier, les gazoducs, les oléoducs, les canalisations d'eau, les réservoirs, les piliers métalliques des jetées, les navires, les plateformes pétrolières ou encore les structures en béton armé.

b) Protection anodique

Certains métaux tels que le fer et les aciers inoxydables peuvent aussi être protégés efficacement en les plaçant en anode et en augmentant leur potentiel dans le domaine passif de la courbe de polarisation anodique.

La protection anodique a trouvé une application dans la protection des réservoirs contenant en particulier de l'acide sulfurique, la méthode est applicable aussi à d'autres acides.

c) Protection par anode sacrificielle

Un métal plus corrodable (Al, Mg, Zn...) est intégré dans la structure en contact électrique avec le métal à protéger. Le courant I_{protec} est fixé par l'intersection des droites cathodiques du métal et anodiques de l'anode. L'anode se consomme et se change régulièrement (coques de bateaux, chauffe-eau...) [24].

I.7.3. Protection par inhibition

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, ajoutées en très faible quantité dans le milieu corrosif, diminuent la vitesse de corrosion en modifiant la nature de l'interface : substrat métallique/électrolyte [25].

On peut classer les inhibiteurs de différentes façons :

- Par domaine d'application,
- Par réaction partielle,
- Par mécanisme réactionnel.

I.8. Généralités sur le titane

Le titane et ses alliages sont largement utilisés, en raison de leurs propriétés intéressantes, en particulier leur résistance à la corrosion du fait d'une grande inertie chimique, associée à une faible densité comparativement à l'acier (45% plus légers que les aciers inoxydables). Ils possèdent de plus de bonnes caractéristiques mécaniques ainsi que des températures de fusion relativement élevées [26].

I.8.1. Les domaines d'application du titane

Le titane est un matériau encore relativement peu employé à ce jour. En effet, sa consommation mondiale en 2000 est estimée à environ 50 à 60 000 tonnes, maximum 100 000 tonnes son prix moyen est assez élevé. Il est d'environ 18 euros/Kg, soit 2 fois celui du nickel, 8 fois celui de l'aluminium et 12 fois celui de l'acier inoxydable. Malgré cela, ses applications sont relativement diversifiées et concernent de nombreux secteurs dont les principaux sont [27] :

- Domaine de pétrochimie (environ 48 %), les usines de dessalement de l'eau de mer et de production de chlore, de chlorate et d'urée, les échangeurs de chaleur, les papeteries, les vannes, les pompes, la robinetterie, etc.
- L'aéronautique civile (environ 35 %) et l'aéronautique militaire (environ 7 %) : pièces de moteur, turbines d'hélicoptère, pièces de structure d'aéronef, éléments de train d'atterrissage, boulonnerie.
- Les sports et loisirs (environ 5,5 %) : les équipements de golf, queues de billard, raquettes de tennis, turbines de jet-ski et pièces de cycles.
- Le médical (environ 1,5 %) : les prothèses de hanches, de rachis, de genoux, articulaires, buccales et dentaires, les tiges fémorales, agrafes, vis, crochets, pivots, plaques, etc.
- Le bâtiment (environ 1 %) : matériau de surface.
- Divers (environ 2 %) : la lunetterie (monture), l'horlogerie (boîtier), pièces de voiture de compétition (soupape, ressort, culbuteur, bielle, axe de transmission), le militaire (blindage, canon léger, fusil d'assaut), les machines à très grande cadence (éléments de manutention), coutellerie, instruments de musique (flûte), l'industrie navale (éléments de bateaux, de sous-marins), etc.

I.8.2. Propriétés physiques du titane

Les propriétés physiques du titane sont résumées dans le Tableau I.2.

Tableau I.2: Propriétés physiques du titane.

État ordinaire	Solide
Couleur	Blanc argenté
Température de fusion	1720 °C
Volume molaire	$10,64 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Densité	$4,47 \text{ g/cm}^3$
Conductivité électrique	$2,34 \cdot 10^6 \text{ S/m}$
Conductivité thermique	$21,9 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$
Coefficient de dilatation thermique	$8,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$

I.8.3. Caractéristiques générales du titane

Les principales caractéristiques remarquables du titane et de ses alliages sont les suivantes :

- Faible masse volumique ($4,5 \text{ g/cm}^3$), soit environ 60 % de celle de l'acier,
- Caractéristiques mécaniques élevées jusqu'à 600 °C et jusqu'aux températures cryogéniques,
- Mise en œuvre et transformation à partir des techniques existantes de moulage ; mise en forme et d'usinage, bien que nécessitant parfois des précautions particulières,
- A magnétisme (pas d'interférence par les implants lors d'examen IRM et RMN) [27].

I.8.4. Nature de la couche d'oxyde formée sur la surface du titane

Trois degrés d'oxydation du titane sont principalement rencontrés : +II (TiO), +III (Ti₂O₃) et +IV (TiO₂). L'oxyde le plus stable est néanmoins TiO₂ sous forme rutile. En effet, il existe plusieurs formes de TiO₂ : le rutile, l'anatase et la brookite [28].

Tant dans l'eau de mer que dans le corps humain et la plupart des acides et composés organiques, la tenue à la corrosion du titane et ses alliages est due à la formation d'une couche naturelle autopassivante d'oxyde de titane [29, 30].

I.9. Conditions d'obtention d'oxyde des couches protectrices

Plusieurs conditions fondamentales sont nécessaires pour qu'une couche d'oxyde à la surface d'un matériau métallique soit protectrice : la stabilité thermodynamique de l'oxyde, une faible vitesse de croissance de la couche, une bonne adhérence de la couche avec le substrat, la possibilité de recouvrir totalement la surface et la possibilité que l'oxyde se régénère en cas d'écaillage. Les principaux points sont brièvement discutés ci-après [28] :

- Stabilité thermodynamique

Une bonne stabilité thermodynamique signifie que l'oxyde doit avoir une énergie libre de formation la plus basse possible et une très faible pression de vapeur. Les oxydes de titane et d'aluminium remplissent très bien ces deux conditions [27].

- Faible vitesse de croissance

Une couche protectrice est caractérisée par une croissance lente. Un type de croissance lente recherché est la croissance parabolique ; l'épaisseur x de la couche d'oxyde varie alors au cours du temps suivant la loi : $x^2 = k_p \cdot t$, où k_p est la constante de croissance parabolique et t le temps. Dans le cas d'une croissance parabolique, la croissance de l'oxyde est limitée par la diffusion des espèces dans la couche d'oxyde.

- Recouvrement de la surface et risque d'écaillage

Afin que la couche soit protectrice, elle doit recouvrir l'ensemble de la surface et adhérer à celle-ci. Le rapport de Pilling et Bedworth (RPB) mesure le rapport des volumes molaires de l'oxyde et du substrat. S'il vaut 1, le recouvrement est optimum. Si $RPB > 1$, l'oxyde est plus volumineux que le substrat et il y a risque d'écaillage. Si $RPB < 1$, l'oxyde est moins volumineux que le substrat et il risque de ne pas recouvrir entièrement la surface. Dans le cas du couple oxyde/substrat ($TiO_2/TiAl$), ce rapport est égal à 0,99 [28].

I.10. Diagramme de Pourbaix

Les diagrammes de Pourbaix sont des diagrammes d'équilibres tension-pH des systèmes métal-eau à 25°C. Le diagramme (Figure I.15) renseigne sur les circonstances de stabilité thermodynamique du titane et de ses dérivés qui peuvent exister en présence d'eau et de

solutions aqueuses, exemptes de corps pouvant former avec le titane des complexes solubles ou des sels insolubles. Les lignes ont et b tracées en pointillé (rouge) sur le diagramme délimitent le domaine de stabilité de l'eau [31].

Le titane est un métal extrêmement réactif ($E^\circ (\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}) = -1,63 \text{ V/ECS}$, à 25°C). Il n'est donc pas un métal noble, son domaine de stabilité thermodynamique ne présente, en effet, aucune partie commune avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et est situé fortement en dessous de ce dernier (Figure I.15). Sa grande réactivité lui confère l'aptitude à se passiver facilement, par formation d'un film protecteur de dioxyde de titane TiO_2 qui le protège contre une altération plus profonde.

La figure I.15 représente le diagramme d'équilibre E-pH du système titane - eau, à 25°C . Il est tracé pour une concentration totale des formes solubles du titane de 10^{-6} mol/L et pour les formes hydratées de Ti_2O_3 , TiO_2 et TiO , à 25°C .

Les potentiels normaux E° , correspondant aux valeurs du potentiel à courant nul, permettent de distinguer deux types de métaux (Tableau I.3) :

- Les métaux de transition susceptibles de s'oxyder spontanément car leurs potentiels E° sont négatifs et inférieurs à ceux des couples H_2/H^+ ou O_2/OH^- ,
- Les métaux nobles qui ne s'oxydent pas en présence des couples précités ($E^\circ \gg 0$) [31].

Tableau I.3: Potentiels normaux E° à 25°C / ECS [32].

Couples	Potentiels normaux E° (V/ECS)
Ti/Ti ⁴⁺	-1,63
Cr/Cr ³⁺	-0,74
Co/Co ²⁺	-0,277
Ni/Ni ²⁺	-0,250
Ag/Ag ⁺	0,7991
Pt/Pt ⁺	1,2
Au/Au ⁺	1,7

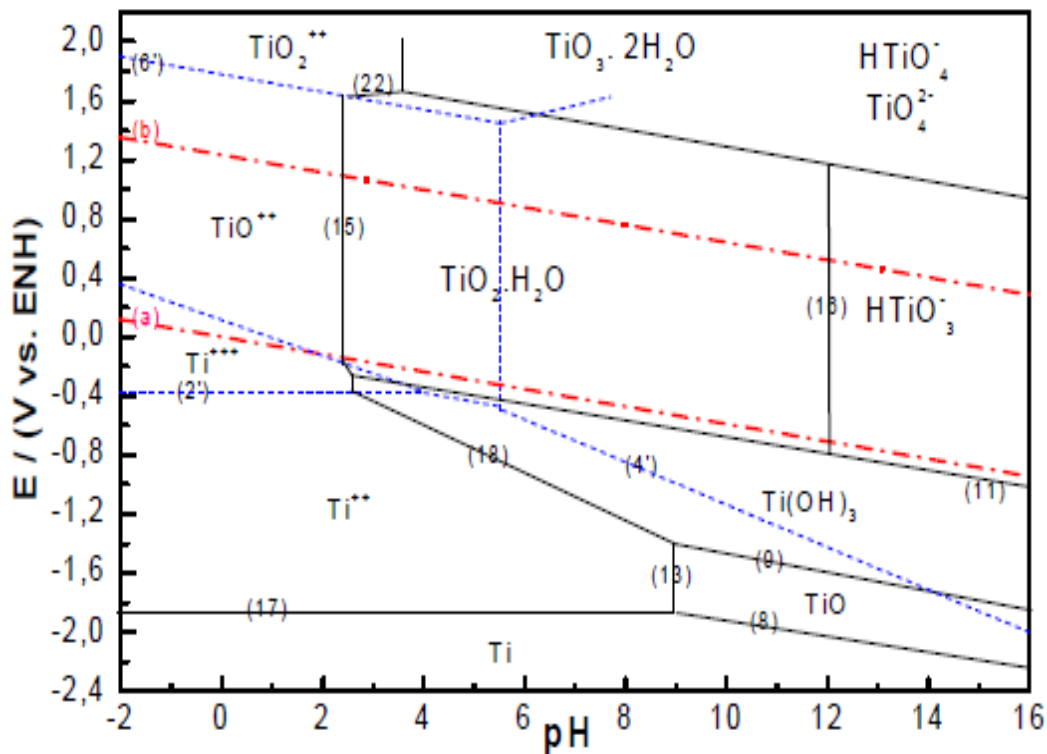


Figure I.15: Diagramme d'équilibre E-pH du système titane-eau, à 25° C (concentration totale de 10⁻⁶ M) [31].

I.11. Généralités Sur L'aluminium Et Ses Alliages

L'aluminium est un élément chimique, de symbole Al et de numéro atomique 13. C'est un métal pauvre, malléable, de couleur argentée, qui est remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. C'est le métal le plus abondant de l'écorce terrestre et le troisième élément le plus abondant après l'oxygène et le silicium ; il représente en moyenne 8 % de la masse des matériaux de la surface solide de notre planète. L'aluminium est trop réactif pour exister à l'état natif dans le milieu naturel : on le trouve au contraire sous forme combinée dans plus de 270 minéraux différents, son minerai principal étant la bauxite, où il est présent sous forme d'oxyde hydraté dont on extrait l'alumine [33].

I.11.1. La production d'aluminium

La seule source de ce métal c'est les bauxites qui sont des roches riches en Aluminium (45 à 60%), La bauxite est le minerai le plus utilisé pour obtenir de l'alumine, matière intermédiaire nécessaire à la fabrication de l'Aluminium et être la production d'aluminium

par électrolyse d'alumine dans la cryolithe (Na_3AlF_6) fondue, à environ 1000°C dans une cuve comportant un garnissage intérieur en carbone.

➤ **La Bauxite**

L'Aluminium est un métal très commun sur terre et est le troisième élément après l'oxygène et le silicium. La bauxite (40-60%), une roche riche en Aluminium, est actuellement presque la seule source de ce métal [34].

➤ **L'Alumine**

L'alumine est obtenue à partir de la bauxite selon le procédé Bayer. La bauxite est broyée et attaquée thermiquement avec de la soude. Une fois la lessive obtenue et l'oxyde de Fer et l'oxyde de silicium séparés, elle est introduite dans le décomposeur pour précipiter L'oxyde d'Aluminium [34].

➤ **L'Aluminium**

L'Aluminium est obtenu à partir d'alumine par électrolyse dans des Réservoirs à revêtement de carbone (cathode).

L'Aluminium formé par électrolyse se dépose au fond de la cuve [35].

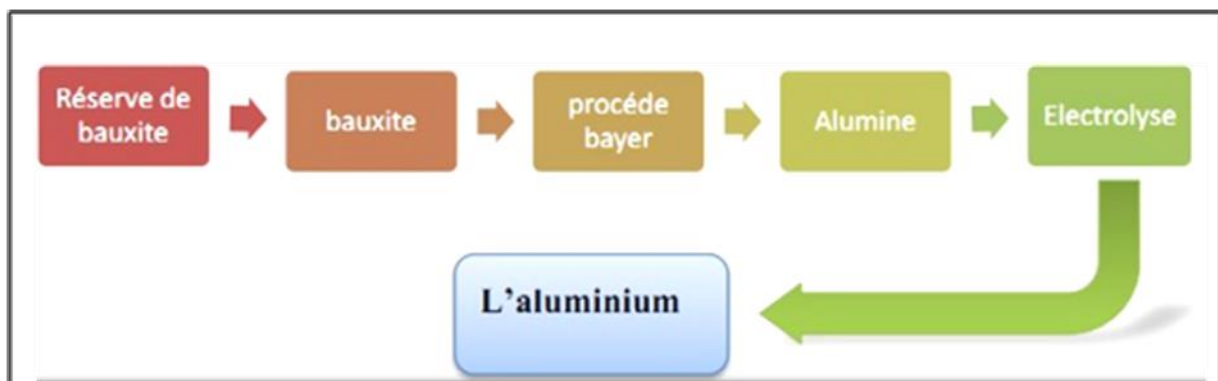


Figure I.16 : Procédés de fabrication de l'Aluminium [35].

II.11.2 Principales caractéristiques de l'aluminium

➤ **Légèreté :**

L'aluminium est un métal léger, ce qui en fait un matériau très prisé dans de nombreuses applications, notamment dans l'industrie aéronautique et automobile.

➤ **La tenue à la corrosion**

L'aluminium et ses alliages ont généralement une bonne tenue à la corrosion (atmosphérique, en milieu marin). L'aluminium est couramment utilisé par les architectes, ainsi que dans les bâtiments publics (La pyramide du Louvre « constituée de verre et de métal »). Toute offre de nombreuses possibilités de formes et de traitements de surface, des structures de construction, transformation de l'aluminium nécessite beaucoup d'entretien et de la résistance au fil du temps. Cette bonne tenue à la corrosion alliée à sa faible densité a permis un développement des applications de l'aluminium dans le bâtiment. Les utilisateurs disposent ainsi :

- D'une durée de vie des équipements accrue. Il n'est pas rare de trouver intacts des Toitures, des bardages, des équipements de portes, des bateaux..., vieux de plusieurs décennies,
- D'une esthétique pérenne. Les produits de corrosion de l'aluminium sont blancs et propices à traitements de coloration [36].

➤ **Conductibilité et conductivité électriques**

La conductibilité électrique de l'aluminium pur atteint 60% de celle du cuivre. Un conducteur en aluminium, dont la masse est inférieure à celle d'un conducteur en cuivre, dépense moins de calories et a un échauffement moindre. Les alliages d'aluminium présentent une conductibilité thermique supérieure à l'acier et sont ainsi utilisés pour les moules dans l'industrie de plasturgie [37].

➤ **La facilité de mise en œuvre**

Pour travailler les alliages d'aluminium, il n'est pas nécessaire, dans la plupart des cas, de disposer d'équipements ou de machines-outils spécifiques. En revanche, il est recommandé d'affecter un atelier pour alliages d'aluminium séparé de celui des aciers et surtout de celui des alliages cuivreux [38].

➤ **Recyclabilité**

L'aluminium est entièrement recyclable sans perdre ses propriétés fondamentales. Le processus de recyclage de l'aluminium nécessite moins d'énergie par rapport à la production initiale, ce qui en fait un matériau respectueux de l'environnement.

➤ **Durabilité :**

En raison de sa résistance à la corrosion et de sa légèreté, l'aluminium est un matériau durable adapté à une variété d'utilisations, de la construction automobile à l'emballage alimentaire.

I.11.3. Propriétés physiques de d'aluminium

Les principales propriétés physiques de l'aluminium non allié sont indiquées dans le tableau I.4 [39].

Tableau I.4: propriétés physiques de l'aluminium [39].

Propriétés	Valeurs
Couleur	Blanc argenté très malléable
Nombre atomique	13
Masse atomique	26,28
Température de fusion (°C)	660
Masse volumique ρ (kg/dm ³)	2,7
Coefficient de dilatation thermique linéaire (K ⁻¹)	$23,10^{-6}$
Module de Young (bar)	6600
Point d'ébullition (°C)	2056
Pression de vapeur (Pa)	$3,7.10^{-3}$
Energie interne massique (J/Kg)	$3,98.10^5$
Capacité thermique Cp (J. Kg ⁻¹ .K ⁻¹)	897
Conductivité thermique λ (W. m ⁻¹ .k ⁻¹)	237
Résistivité électrique ρ (Ω .m)	26,548
Susceptibilité magnétique (K)	$0,6.10^{-3}$
Module d'élasticité longitudinal E (MPa)	69000
Coefficient de poisson ν	0,33

I.11.4. Les types des alliages d'aluminium

Le tableau II.2 classer les types d'alliages selon leur durcissement mécanique, soit par écrouissage, soit par durcissement structural. La classification est approximative, car tous les

alliages subissent un écrouissage, mais seuls ceux ne durcissant pas par leur structure sont catégorisés comme durcissement structural.

Tableau I.5 : Classement à 4 chiffres des différentes familles d'alliages d'aluminium [40].

	Série	Élément d'alliage	Teneur (% masse)	Élément d'addition	R _m (MPa)
Durcissement par écrouissage	1000	-	-	Cu	50-160
	3000	Mn	0,5 à 1,5	Mg, Cu	100-240
	5000	Mg	0,5 à 5	Mn, Cr	100-340
	8000	Fe	0,6 à 2	Si	130-190
Durcissement structural	2000	Cu	2 à 6	Si, Mg	300-480
	4000	Si	0,8 à 1,7	-	150-400
	6000	Mg	0,5 à 1,5	Cu, Si, Cr	200-320
	7000	Zn	5 à 7	Mg, Cu	320-600

I.11.5. Diagramme potentiel - pH (POURBAIS)

Le diagramme E-pH de l'aluminium figure I.5 illustre bien la propriété amphotère du métal, il est attaqué en milieu acide avec formation d'Al³⁺, et en milieu alcalin avec formation d'aluminates AlO₂⁻.

Il faut noter qu'il s'agit de diagrammes d'équilibre qui permettent de déterminer les espèces stables, leur corrosion, le domaine de stabilité et le sens des réactions possibles. Ils ne permettent pas de prévoir la vitesse éventuelle. La portée de ces diagrammes est restreinte par le fait qu'ils sont tracés dans un liquide « idéal », l'eau chimiquement pure, à 25°C, pour un métal aussi pur que possible, jamais pour un alliage. Ils ne tiennent pas compte de la présence éventuelle de chlorures dont le rôle est important dans la corrosion par piqûres, ni de la nature de l'acide et de la base qui modifie le pH. Ils n'indiquent pas les risques de corrosion « cathodique » dans les domaines d'immunité quand le potentiel est très électronégatif. Cela

tient à la méthode qui est basée sur des données thermodynamiques et non sur des données cinétiques [41].

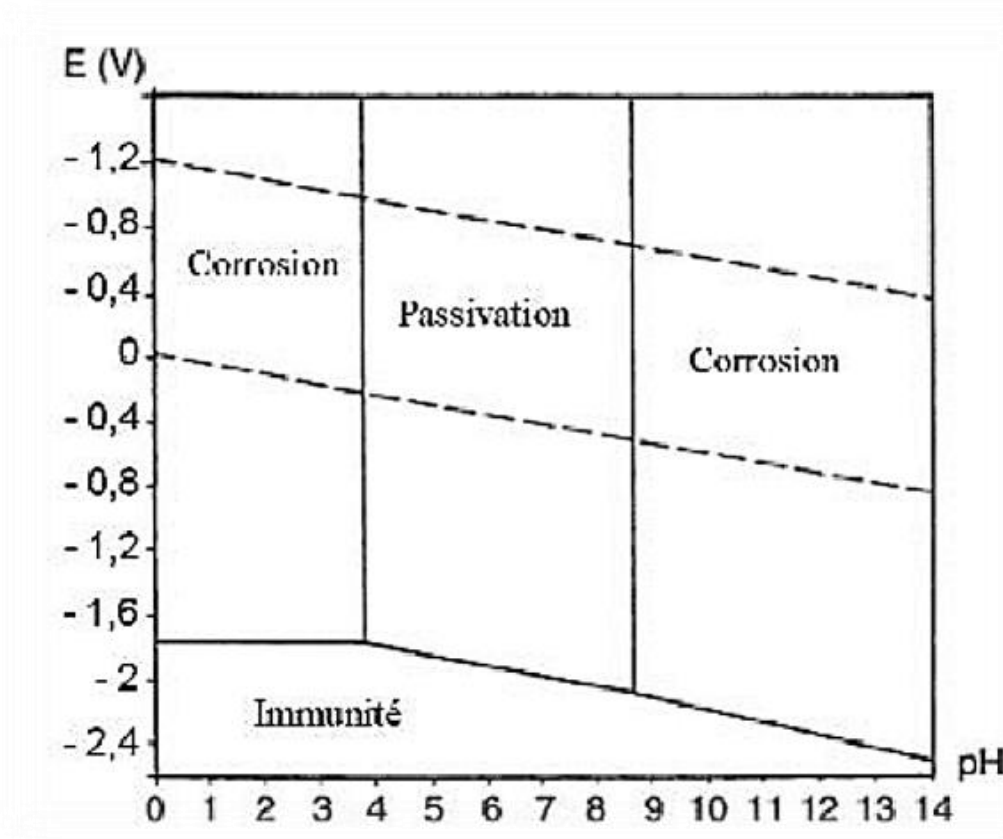


Figure I.16 : Diagramme d'équilibre E-pH d'aluminium [41].

I.12. Conclusion

A travers cette étude bibliographique, il ressort que 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.).

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Larabi O., *Contribution à l'étude de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone par des composés organiques en milieu acide agressif*, Mémoire de Master en Chimie, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2017.
- [2] Haroune B., Kaim S., *Effet d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique sur le comportement électrochimique de l'acier en milieux agressifs*, Mémoire de fin d'étude, Université A. Mira, Bejaia, 2019.
- [3] Abdulwali N., *Inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique par les composés thiazoles et benzimidazoles*, Thèse de Doctorat. Université de Rabat, Maroc, 2016.
- [4] Akilal N., *Étude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale*, Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia, 2004.
- [5] Develay R., *Importance de l'Addition de Manganèse dans l'Aluminium et les Alliages de l'Aluminium*, Revue de l'Aluminium, 1978.
- [6] Landolt D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, vol. 12 PPUR presses polytechniques, 1997.
- [7] Col A., Colombié M., *Matériaux métalliques, Phénomènes de Corrosion, 4ième partie. Les différentes formes de corrosion aqueuse*. Dunod, 2010.
- [8] Bouamama N., Madene S., *Élaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin*, Mémoire de fin d'études, Université A. Mira, Bejaia, 2015.
- [9] Annou M., *Etude de la résistance à la corrosion des dépôts composites (Ni-Al₂O₃)*, Mémoire de magister, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2013.
- [10] Riskin, Joseph, and Alexander Khentov. *Electrocorrosion and protection of metals*. Elsevier, p. 4, 2019.
- [11] Pedefferri, Pietro. *Corrosion science and engineering*. Italy: Springer, p. 231-232, 2018.

- [12] Durning, Evert DD, Elsevier, *Corrosion atlas : a collection of illustrated case histories*. 2018.
- [13] BENSABRA H., *Cours de Corrosion et Protection des Métaux, option génie des matériaux*, p. 9, Département de Génie des Procédés – Université de Jijel.
- [14] Belgharbi H., *Etude de l'effet inhibiteur de corrosion de l'huile essentielle de Cyprès : Extraction, caractérisation et application*, Mémoire du Projet de fin d'étude, Université 8 Mai 1945, Guelma, 2020.
- [15] Corrosion des métaux, ENSPM formation industrie - IFP training, France, 2005.
- [16] Radhia Y., *Synthèse de nouveaux composés de l'acide phosphonique et mise en évidence de leur acidité affinité de chélation et de leurs propriétés inhibitrices de corrosion*, Mémoire de Magister, Université de Sétif, 2012.
- [17] Einar B., *Corrosion and protection*, Norway, 2003.
- [18] Francois R., *Corrosion and deposits course*, Master of science in oil and gas production engineering, France, 2005.
- [19] Nargel C., *Corrosion de l'aluminium*, Dunod, Paris, p. 92, 1999.
- [20] Payan S., *Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut module*, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2001.
- [21] Ivanov E. S., *Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media*, Metallurgy, Moscow 1986.
- [22] Popova A., Sokolova E., Raicheva S., Christov M., *Corros. Sci.*, 2003.
- [23] Singh D.D.N., chadhary R. S., Prakash B., Agrawal C.V., *Br. Corros. J.*, 1979.
- [24] Normand B., *Prévention et lutte contre la corrosion, une approche scientifique et technique*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.
- [25] Skerray E.W., Shreir L.L., *Corrosion*, Newnes Butterworth, London, 1976.

- [26] Khelfaoui I., *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion organique en milieu HCl*, Mémoire de Master. Université de Biskra, Algérie, 2019.
- [27] Bencheham A., Hamrouni S., *Etude de l'Effet Inhibiteur de corrosion des extraits aqueux de quelques plantes*. Mémoire de Master. Université de Ouargla, Algérie, 2007.
- [28] Uhlig H., *corrosion et protection*. Ed. Dunod, Paris, pp 87-102, pp 231- 240. ISBN2-100-04191-6, 1970.
- [29] Olav Gartland P., *Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines*, Corr. Ocean USA, n° 83, Nace, Houston, pp. 83, 1998.
- [30] Kane R D., Srinivasan S., *Experience survey on corrosion monitoring and mitigation technique for sweet well production*. CLI International, INC, HOUSTON, TX, <http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96>, 1996.
- [31] Fiaud C., Lemaitre C., Pébère N., *Corrosion et anticorrosion*, chapitre 13. Lavoisier, Paris, 2002.
- [32] Normand B., *Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.
- [33] <https://almet-metal.com/informations-techniques/donnees-aluminium> Consulté le 23/03/2024 à 20 :31.
- [34] <https://www.histalu.org/laluminium/laluminium-carte-didentite> Consulté le 23/03/2024 à 22 :11.
- [35] Ben achourM., *traitement thermique des alliages d'Aluminium de fonderie AL-SI*, 2014.
- [36] AKBAB I., *L'Aluminium et ses alliages, cas de l'entreprise SNVI Rouiba*, Mémoire de master, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2020.
- [37] Michel C., Serge S., *ALU TOOL : l'aluminium matériaux innovant*, Afnor éditions, 2009.
- [38] Christian V., *Corrosion de l'aluminium*, p. [6, 8, 12, 16-21, 38], Dunod. Paris 1999.

- [39] Ait Mohand A., Manseur S., *Caractérisations métallographique et électrochimique de l'acier API 5L grade B et de l'alliage d'aluminium 2024 T351*, Diplôme d'ingénieur d'état en Métallurgie, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2012.
- [40] Viroilaud Iroulaud R., *Protection contre la corrosion des alliages d'aluminium par la conversion TCP : influence de la chimie de surface*, Thèse de doctorat, L'université Pierre Et Marie Curie, 2016.
- [41] Haddouche A., *Caractérisation physico-chimique des alliages d'Aluminium utilisés comme matériau de revêtement mural*, Mémoire de master, Université Med Khider, Biskra, 2014.

Chapitre II

Les huiles essentielles et les inhibiteurs verts



II.1. Généralité sur l'Inhibition de la corrosion

D'après "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" : un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration.

Il s'agit d'un moyen original de lutte contre la corrosion ; on ne traite pas directement le métal, mais on intervient par l'intermédiaire du milieu. Les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui modifient les réactions électrochimiques sans toutefois y participer eux-mêmes.

II.2. Propriétés des inhibiteurs

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- Être stable aux températures d'utilisation ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Être peu onéreux [1].

II. 3. Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières.

II.3.1. Classification par domaine d'application

II.3.1.1. Inhibition en milieu acide

Les inhibiteurs en milieu acide sont employés pour éviter l'attaque de l'acier lors du décapage acide. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique [2]. Ces molécules s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Elles contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de

carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercaptan), $-OH$ (hydroxyle), $-COOH$ (carboxyle), $-PO_3$ (phosphate), et leurs dérivés. La molécule se lie (par adsorption) à la surface du métal avec son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire bloque partiellement la surface active.

D'autres inhibiteurs forment des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Ces complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles ralentissant ainsi la dissolution du métal [3].

II.3.1.2. Inhibition en milieu neutre

La corrosion en milieu neutre est normalement due à l'oxygène dissous. Les risques d'une attaque diminuent si l'on empêche l'oxygène d'accéder à la surface (inhibition cathodique). Alternativement, on peut diminuer la vitesse de la réaction partielle anodique en rendant le métal passif (inhibition anodique). On peut encore inhiber la corrosion par des substances, telles que les benzoates, les tartrates ou les salicylates etc. qui s'adsorbent à la surface et bloquent les sites de réaction [4].

II.3.1.3. Inhibition par passivation

Elle sert notamment à protéger l'acier dans les circuits d'eau de refroidissement. Ce type d'inhibition peut être obtenu par les inhibiteurs oxydants et les agents tampons qui maintiennent le pH élevé au voisinage de la surface du métal [5].

II.3.1.4. Inhibition par précipitation

En milieux neutres, de nombreux inhibiteurs forment des couches superficielles par précipitation, tels que les polyphosphates ($NaPO_3$) et les organo-phosphates. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène [5].

Inhibition en phase gazeuse

Les inhibiteurs pour phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage tels les instruments de précision, les composants électroniques, les machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines

amines. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion atmosphérique [6].

Inhibiteurs pour peintures

L'utilisation de ce type d'inhibiteurs permet la formation d'une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les peintures contiennent des pigments inorganiques ou des tanins qui agissent comme inhibiteur de corrosion [5].

II.3.2. Classement selon la nature de la molécule inhibitrice

II.3.2.1. Les inhibiteurs organiques

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

- Le radical aminé (-NH₂),
- Le radical mercapto (-SH),
- Le radical hydroxyle (-OH),
- Le radical carboxyle (-COOH) [7].

Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ce mécanisme d'action sera développé plus en détail par la suite. L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

II.3.2.2. 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 Ca^{2+} , Zn^{2+} cations) [8]. Les cations inhibiteurs sont essentiellement ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-) [7].

Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4 tels que les chromates, les molybdates, les phosphates et les silicates [7].

II.3.3. Classement selon le mode d'action

Il n'existe pas un 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.

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) (Fig II .1.) [8].

L'intervention de l'inhibiteur de corrosion dans le processus de transport des espèces Electro-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) [9].

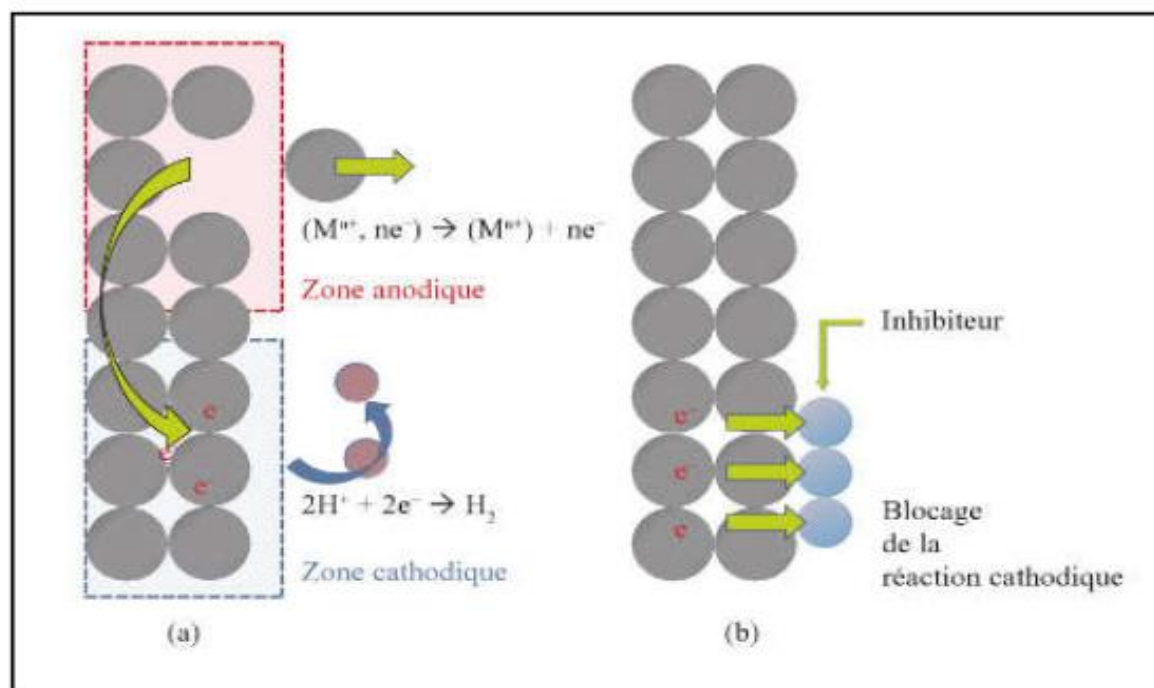


Figure II.1: Représentation du processus d'inhibition cathodique, (a) sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur [10].

II.4. Les facteurs affectant la performance des inhibiteurs

II.4.1. Effet de la température

Avec l'augmentation de la température, la vitesse de corrosion des métaux augmente et l'efficacité de la plupart des inhibiteurs diminue à cause de diminution de recouvrement de la surface de métal par les inhibiteurs adsorbés. Mais, en présence de certains inhibiteurs, par exemple, sulfure de dibenzyle, le dibenzyl-sulfoxyde, l'aniline et la gélatine, la vitesse de corrosion est réduite [11].

Une courbe de type Arrhenius (\ln (vitesse de corrosion) en fonction de $1/T$) est souvent linéaire en présence d'inhibiteurs, comme dans le système désinhibé.

II.4.2. Effet de la concentration d'inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par les isothermes classiques suivantes :

- **Isotherme d'adsorption de Langmuir**

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [12]. Dans notre cas, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$.

$$V_{ads} = k_{ads} (1-\theta) C_{inh} \quad I.1$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé :

$$V_{des} = k_{des} \theta \quad I.2$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$k_{ads} (1-\theta) C_{inh} = k_{des} \theta \quad I.3$$

Un réarrangement donne la fraction de sites occupés, aussi appelée taux de recouvrement de la surface :

$$\theta = \frac{K C_{inh}}{1 + K C_{inh}} \quad I.4$$

Dans cette équation, K désigne le coefficient d'adsorption.

- **Isotherme d'adsorption de Temkin :**

$$\theta = -\frac{\ln K}{2a} - \frac{\ln C}{2a} \quad I.5$$

- **Isotherme d'adsorption de Frumkin :**

$$\ln \left[\frac{\theta}{C(\theta - 1)} \right] = \ln(K) + 2a\theta \quad I.6$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées.

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe également une séparation de charges. La distribution des charges à l'interface dépend alors de nombreux facteurs : propriétés électroniques du solide, adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés et chimisorption d'anions. On appelle double couche électrique, ou simplement double couche, la zone d'interface contenant une séparation de charges. Selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc du potentiel et de la nature chimique des ions présents, mais la neutralité électrique reste une condition toujours valable.

La figure II.2 montre le schéma d'une telle région, dans un cas où l'excès de charges négatives se trouve dans le métal [13].

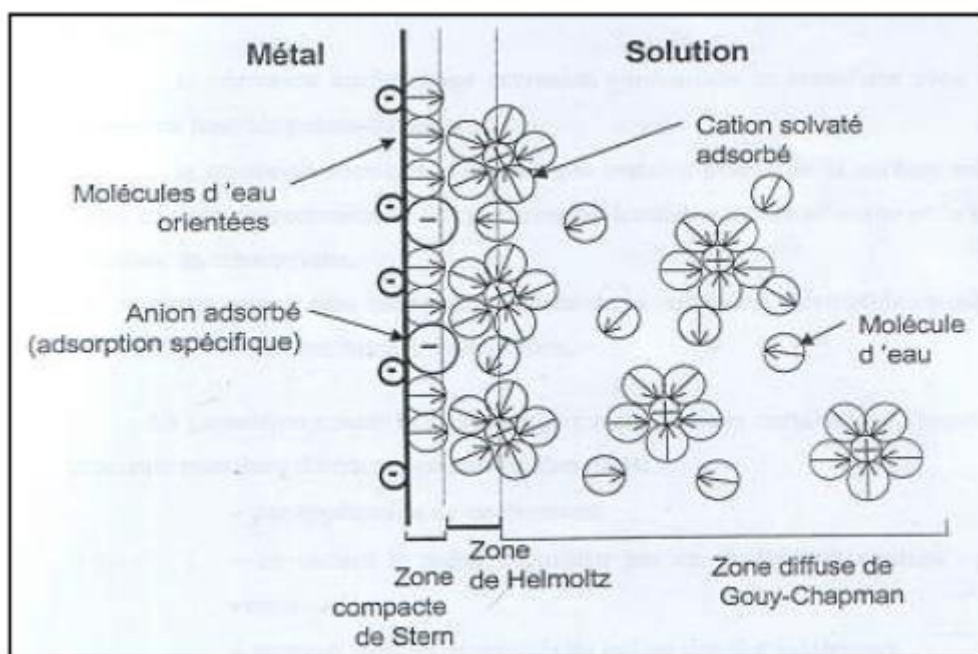


Figure II.2: Modèle de la double couche interfaciale métal/solution [14].

Par définition, la double couche correspond à la région interfaciale où il se produit une séparation des charges. Sa neutralité électrique exige qu'en valeur absolue la charge du métal par unité de surface équivaut à celle de l'électrolyte adjacent et que leur signe soit opposé. Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte s'apparente ainsi à une capacité branchée en parallèle avec une résistance appelée résistance de transfert de charges [14].

II.4.3. Vitesse d'écoulement

La performance d'inhibiteurs est généralement affectée par une forte agitation. La vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement.

Une relation linéaire a été observée entre la vitesse du fluide et la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl en présence des inhibiteurs commerciaux [14].

II.4.4. La nature de métal

L'action des inhibiteurs est sélective et dépend de la nature de métal à protéger, sa composition et son traitement métallurgique. Un inhibiteur qui est très efficace pour un métal peut ne pas être satisfaisant pour un autre. De nombreux inhibiteurs pour les métaux ferreux sont inefficaces pour les métaux non ferreux comme le zinc et l'aluminium. Toutefois, certains inhibiteurs ou leurs mélanges protègent plus d'un métal.

II.4.5. L'électrolytes

La nature de l'électrolyte a un effet considérable sur la protection des inhibiteurs. Par exemple, la quinoléine et les amines retardent la vitesse de corrosion des aciers en milieu acide chlorhydrique beaucoup plus fortement que dans l'acide sulfurique [13].

II.4.6. Le pH

De nombreux inhibiteurs deviennent satisfaisants à un pH inférieur ou supérieur à pH optimum. Par exemple, le benzoate de sodium n'est pas efficace dans des électrolytes avec pH inférieur à 5,5 [15].

II.5. L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosive sont toxiques vis à vis des êtres humains et de l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme [16].

Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces lacunes ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages. L'utilisation d'extraits de plantes, comme inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins...) écologiques, aisément disponibles et renouvelables

II.6. Généralités sur les huiles essentielles

La définition donnée par (Afnor, 2000). Est la suivante : « les HEs sont des produits obtenus à partir d'une matière première d'origine végétale soit par entrainement à la vapeur d'eau soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des Citrus soit par distillation sèche ».

Les huiles essentielles sont des extraits végétaux volatiles et odorants appelés également substances organiques aromatiques liquides qu'on trouve naturellement dans diverses parties des arbres des plantes et des épices elles sont volatiles et sensibles à l'effet de la chaleur elles ne contiennent pas de corps gras [17,18].



Figure II.3: Schéma représentant les différents constituants d'une goutte d'huile essentielle.

II.6.1. Composition de L'huile essentielle de citron

L'huile essentielle de citron est pleine de bienfaits, de vertus et d'effets surprenants. Il s'agit d'une huile essentielle incontournable, accessible à tous. Avec sa belle couleur jaune, l'huile essentielle de citron (*Citrus limonum*) est pleine de ressources. Ses propriétés s'expliquent par la présence de composés actifs naturels et puissants. De plus, elle améliore la digestion, favorise la circulation sanguine et aide à éliminer la cellulite.

Les huiles essentielles sont anti-inflammatoires et apaisantes, anti-infectieuse, antibactérienne (sur les streptocoques) et antiseptique.

L'huile essentielle de citron est composée majoritairement de monoterpènes (molécules aromatiques), 60 à 80 % de limonène (monoterpène), Béta pinène (monoterpène), Gamma terpinène (monoterpène), Coumarines [14- 16].

II.7. Utilisations des huiles essentielles

Ces produits naturels présentent un grand intérêt comme matière première destinée à différents secteurs d'activité tels que :

- **En pharmacie** : Les huiles essentielles (HE) peuvent être utilisées comme : L'aromatisation des médicaments destinés à la voie orale. Pour leurs actions physiologiques (Menthes, Verveine, Camomille).
- **Parfumerie et cosmétologie** : Les huiles essentielles sont utilisées pour leur goût et leur odeur dans l'industrie des produits naturels et dans l'industrie des parfums (huile de rose, bois de santal, huile d'eucalyptus, huile de cèdre, cannelle, Cassia), dans les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle, les produits capillaires, les soins de la peau et les produits bucco-dentaires, et dans les parfumeries et les parfums [19].
- **Dans l'industrie alimentaire** : Les HE (huile de citron, de menthe, de girofle) sont très utilisés dans l'aromatisation des aliments (jus de fruits, pâtisserie) [20].

II.8. Propriétés physiques des huiles essentielles

➤ La densité

La majorité des huiles essentielles ont une densité inférieure à celle de l'eau (c'est cette propriété qui est mise à profit au niveau de l'essencier pour séparer les deux phases). Il existe toutefois des exceptions comme par exemple l'huile essentielle d'écorce de cannelle de Ceylan (*Cinnamomum verum* L.) et l'huile essentielle de clous de girofle (*Syzygium*

aromaticum (L.)). Plus la différence de densité entre l'eau et l'huile essentielle sera importante plus il sera simple de les séparer au niveau de l'essencier [21].

➤ La solubilité

Les huiles essentielles sont insolubles dans l'eau (cette propriété permet également leur séparation dans l'essencier). En revanche elles sont solubles dans les huiles grasses comme les huiles végétales qui sont souvent utilisées en aromathérapie pour diluer les huiles essentielles avant leur utilisation. Les solvants organiques et les alcools sont également de bons solvants pour les huiles essentielles.

➤ L'état physique

A température ambiante, les huiles essentielles sont, pour la plupart, liquides. Certaines d'entre elles comme l'huile essentielle d'Arbre à myrrhe (*Commiphora myrrha* (Nees) Engl.) sont visqueuses. D'autres comme l'huile essentielle de Camphrier (*Cinnamomum camphora* (L.) J.Presl) sont sous forme cristallisée [21].

➤ La volatilité

A la différence des huiles dites, « grasses » ou « fixes », les huiles végétales, les huiles essentielles sont particulièrement volatiles. Cette propriété leur confère leur caractère fortement odorant et permet de les extraire facilement par entraînement à la vapeur d'eau [21].

➤ La couleur

La plupart du temps les huiles essentielles sont translucides et légèrement jaunes mais on peut en trouver de toutes les couleurs que ce soit dans le spectre visible ou ultra-violet.

II.9. Composition chimique

Les huiles essentielles sont des mélanges de nombreux constituants à proportions très différentes. Leur composition chimique est très complexe [22].

Ce sont des mixtures naturelles d'hydrocarbures et d'oxygène (alcools, aldéhydes, cétones, carboxyles, acides, esters et lactones). Elles sont susceptibles de s'oxyder rapidement, donc leur composition peut évoluer après extraction selon leur condition de

stockage. Connaître avec exactitude les constituants d'une huile essentielle est fondamentale, à la fois pour vérifier sa qualité, expliquer ses propriétés et prévoir sa toxicité potentielle [23].

La plupart des huiles essentielles sont constitués de 20 à 60 composés, dans de nombreux cas, un petit nombre de ces composés (1 à 5) sont majoritaires et représentent de 70 à 90 % du mélange. Elles ne contiennent ni protéines, ni lipides, ni glucides, ne renferment pas de minéraux ni de vitamines, elles n'ont donc aucune valeur nutritionnelle [22], leurs constituants moléculaires appartiennent exclusivement à deux familles chimiques : les terpénoïdes et les composés aromatiques dérivés du phénylpropane [24].

➤ Les composés terpéniques

Une huile essentielle renferme majoritairement des terpénoïdes ou terpènes volatils, issus de la condensation d'unités isopréniques. Seuls les monoterpènes en C_{10} et les sesquiterpènes en C_{15} peuvent être extraits par distillation contrairement aux autres terpènes (diterpènes en C_{20} et triterpènes en C_{30}). Ces derniers sont de formule générale $(C_5 H_8)_n$ (Fig. II.4).

Ils sont classés selon :

- Leur fonction : Alcools, aldéhyde, ester, etc.
- Leur structure : Linéaire, monocycliques, bicyclique ou tricyclique.

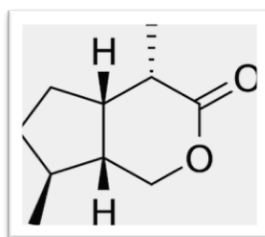


Figure II.4 : la structure de terpénoïdes [25].

➤ Les monoterpènes

Ces composés monoterpéniques se retrouvent dans presque toutes les huiles essentielles et ont une structure de 10 atomes de carbone et au moins une double liaison. Les 10 atomes de carbone sont dérivés de deux unités d'isoprène (Fig II.5) [26].

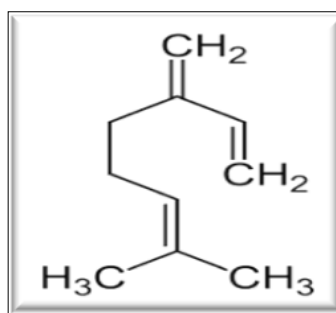


Figure II.5 : la structure de Monoterpène [26].

➤ Les sesquiterpènes

Ils sont issus de l'élongation des monoterpènes avec de l'isopentényle pyrophosphate (IPP). Les sesquiterpènes et lactones sesquiterpéniques représentent un groupe numériquement important impliqué dans la défense des plantes et peuvent être synthétisés en réponse d'un éliciteur fongique.

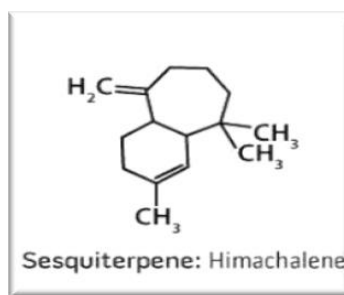


Figure II.6 : la structure de sesquiterpène [27].

De formule molaire $C_{15}H_{24}$ (Fig II.6) qui ont un rôle d'agent de défense dans les plantes et des propriétés anti-inflammatoire. Il s'agit de la classe la plus diversifiée des terpènes qui se divisent en plusieurs catégories structurales, acycliques, monocycliques, bicycliques, tricycliques, polycycliques. Ils se trouvent sous forme d'hydrocarbures ou sous forme d'hydrocarbures oxygénés comme les alcools, les cétones, les aldéhydes, les acides et les lactones dans la nature [22].

➤ Composés aromatiques

Dérivés du phénylpropane (C6-C3), ils sont beaucoup moins fréquents dans les huiles essentielles que les monoterpènes et les sesquiterpènes. Ils appartiennent aux différentes classes de la chimie organique : hydrocarbures, alcools, aldéhydes.

➤ Notion du chémotype

Il est également appelé type ou race chimique de la plante, indique le composant biochimique majoritaire et distinctif présent dans l'huile essentielle. Cet élément permet de distinguer les huiles essentielles extraites d'une même espèce ou variété botanique, ce dernier est repéré grâce à une analyse chromatographique et spectrométrique [22].

➤ Les composés d'origines diverses

Compte tenu de leur mode d'extraction, les huiles essentielles peuvent renfermer divers composés aliphatiques, généralement de faible masse moléculaire, entraînés lors de l'hydro distillation. Ces produits peuvent être azotés ou soufrés.

- ✓ Alcools : menthol, géraniol, linalool...
- ✓ Aldéhydes : géraniol, citronellal, ...
- ✓ Cétones : camphre, pipératine
- ✓ Phénols : thymol, carvacrol....
- ✓ Esters : acetate de géranyle, ...
- ✓ Acides : acide gérannique
- ✓ Oxydes : 1,8-cinéole, ...
- ✓ Phényl paranoïde ; eugénol.
- ✓ Terpènes : limonène, para-cymène, Autres : éthers, composés soufrés, composés azotés, sesquiterpènes [28].

II.10. Toxicité des huiles essentielles

Les HE sont des molécules actives. Elles peuvent avoir de graves effets secondaires. Il est important de respecter la posologie et la durée de la prise. Parmi ces effets, citons : des allergisants ou hypersensibilisants, photosensibilisants dus aux furocoumarines, neurotoxiques dus aux cétones, néphrotoxiques dus aux terpènes majoritaires dans l'huile essentielle de Térébenthine et des rameaux de Genévrier, hépatotoxiques dus aux phénols pris pendant des laps de temps trop importants ou à doses massives L'eugénol, qui est l'un des constituants du Thym, est hépatotoxique.

En règle générale, les huiles essentielles ont une toxicité aiguë par voie orale faible ou très faible : la majorité des huiles qui sont couramment utilisées ont une dose létale (DL50)

comprise entre 2 et 5 g/kg (Anis, Eucalyptus, Girofle...etc.) ou, ce qui est le plus fréquent, supérieure à 5 g/kg (Camomille, Lavande...etc.). D'autres, une quinzaine, ont une DL50 comprise entre 1 et 2 g /kg : Basilic, Estragon, Hysope (1,5ml/kg). Les plus toxiques sont les huiles essentielles de Boldo (0,13 g/kg ; convulsions apparaissant dès 0,07 g/kg), de Chénopode (0,25 g/kg), de Thuya (0,83 g/kg), ainsi que l'essence de moutarde (0,34 g/kg) [29].

II.11. Description botanique du citron

Le citron constitue une bonne source de vitamine C (la vitamine C contribue au bon fonctionnement du système immunitaire).

Cet agrume représente également une bonne source de folates (vitamine B9), (Les folates contribuent à réduire la fatigue et contribuent également au bon fonctionnement du système immunitaire) [30].

Origine : Inde, Italie, Espagne, France

Nom scientifique : Citrus limonum

Noms communs : Citron Jaune, Citrus Limon

Nom anglais : Lemon

Classification botanique : la famille des rutacées (Fig II.7)



Figure II.7 : Le citron, a) Arbre b) Fruit [30].

II.12. Répartition géographique du citron

La distribution mondiale des citrons est dominée par des pays comme l'Inde, le Mexique, l'Argentine, l'Espagne, les États-Unis (principalement la Californie) et la Turquie.

Ces pays produisent des citrons pour la consommation locale et l'exportation, avec des marchés majeurs comme les États-Unis et l'Europe.

En Algérie, les citrons sont cultivés principalement dans les régions côtières telles que la Mitidja, Oran, Blida, Béjaïa et Skikda. Les citrons sont principalement consommés frais et utilisés dans la cuisine locale, avec une partie de la production exportée vers l'Europe. Malgré des défis, l'Algérie a un potentiel significatif pour augmenter sa production grâce à des améliorations technologiques et des investissements dans les infrastructures agricoles [31].

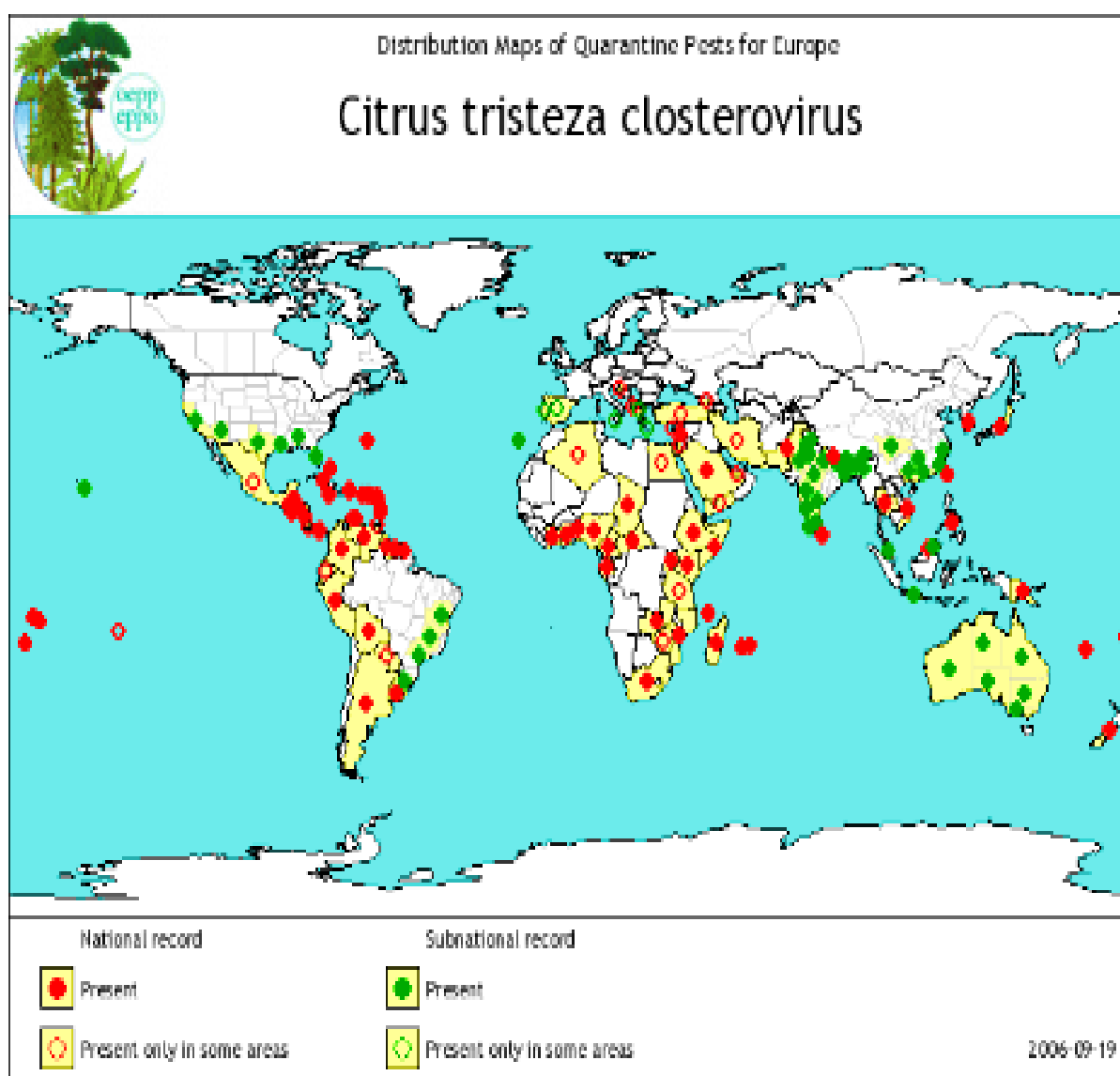


Figure II.8 : Répartition géographique de citron [31].

II.13. Les méthodes d'extraction des huiles essentielles

II.13.1. Méthode d'entraînement à la vapeur d'eau

Les méthodes d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau sont basées sur le fait que la plupart des composés volatils contenus dans les végétaux sont entraînés par la vapeur d'eau, du fait de leur point d'ébullition relativement bas et de leur caractère hydrophobe.

Sous l'action de la vapeur d'eau introduite ou formée dans le vase d'entraînement, l'essence aromatique contenue dans la plante est chauffée, disloquée du tissu végétal et entraînée par la vapeur d'eau (Fig II.9).

Les vapeurs hétérogènes sont condensées sur une surface froide et l'huile essentielle se sépare par décantation. En fonction de sa densité, elle peut être recueillie à deux niveaux :

- Au niveau supérieur du distillat, si elle est plus légère que l'eau.
- Au niveau inférieur du distillat, si elle est plus dense que l'eau. [32]

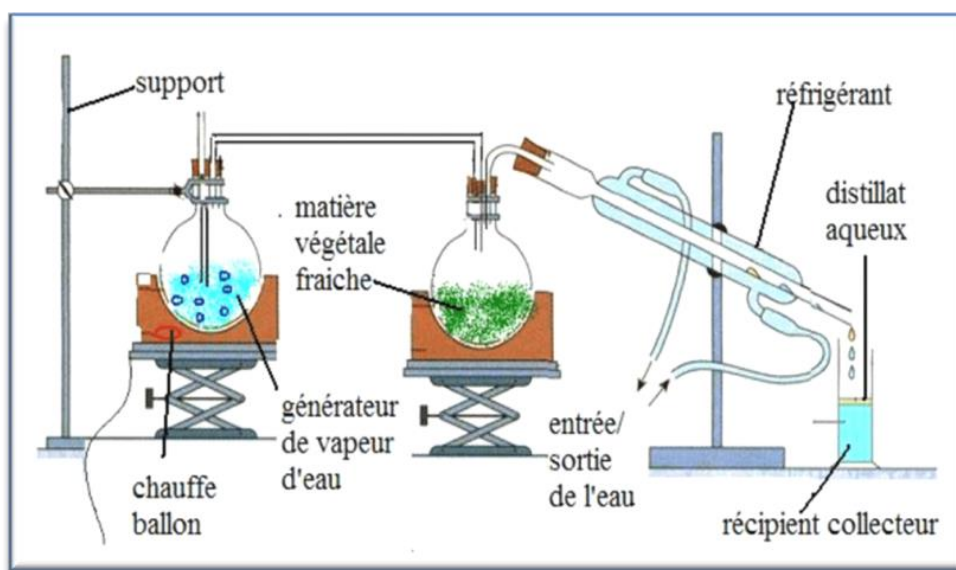


Figure II.9 : Schéma descriptif de l'extraction par l'entraînement à la vapeur d'eau [32].

II.13.2. Technique d'hydrodistillation

L'hydrodistillation proprement dite, est la méthode normée pour l'extraction d'une huile essentielle, ainsi que pour le contrôle de qualité.

Le principe de l'hydrodistillation correspond à une distillation hétérogène. Le procédé consiste à immerger la matière première végétale dans un bain d'eau. L'ensemble est ensuite porté à ébullition généralement à pression atmosphérique (FigII.10).

La chaleur permet l'éclatement et la libération des molécules odorantes contenues dans les cellules végétales. Ces molécules aromatiques forment avec la vapeur d'eau, un mélange azéotropique.

- La distillation peut s'effectuer avec ou sans recyclage (cohobage) de la phase aqueuse obtenue lors de la décantation.
- La durée d'une hydrodistillation peut considérablement varier, pouvant atteindre plusieurs heures selon le matériel utilisé et la matière végétale à traiter.
- Afin de traiter des matières premières pour lesquelles il est difficile d'extraire l'huile essentielle ou pour les essences difficilement entraînaibles, l'hydrodistillation à pression réduite représente une bonne alternative [33].

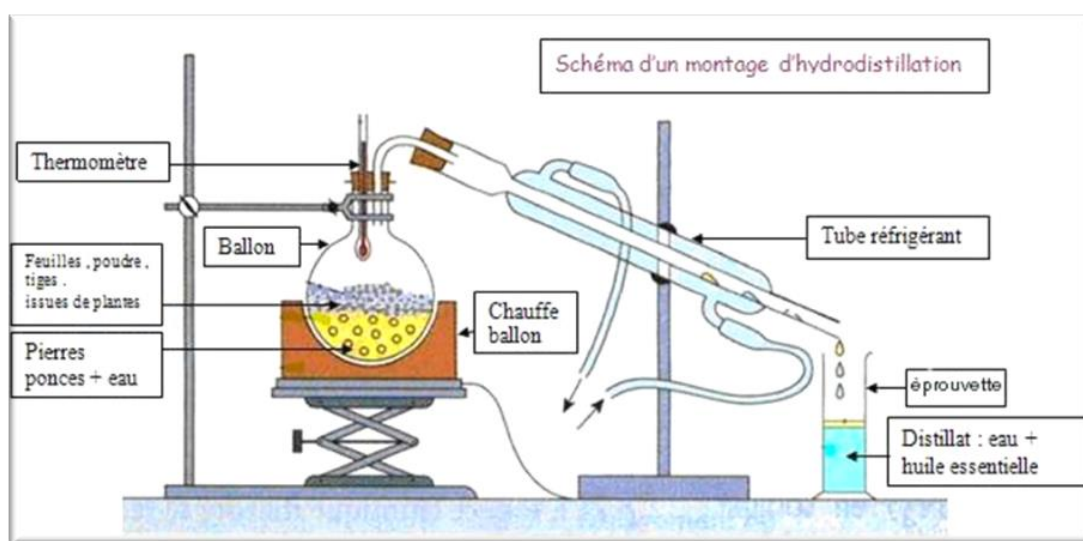


Figure II.10 : Montage d'hydrodistillation [34].

II.13.3. Expression à froid

Les huiles essentielles de fruits d'hespéridés ou encore d'agrumes ont une très grande importance dans l'industrie des parfums et des cosmétiques. Cependant ce sont des produits fragiles en raison de leur composition en terpènes et aldéhydes. C'est pourquoi, spécifiquement pour cette catégorie de matière première, est utilisé un procédé totalement différent d'une distillation classique, qui est l'expression à froid. Le principe de cette

technique est basé sur la rupture ou la dilacération des parois des sacs oléifères contenues dans l'écorce des fruits et sur la pression du contenu de ces sacs sur les parois.

II.13.4. Distillation sèche

La distillation sèche, aussi appelée distillation destructive, est utilisée pour la séparation des produits chimiques liquides contenus dans des matériaux solides. On peut ainsi obtenir, à partir du bois, par calcination, de la créosote (mélange de phénols), de l'alcool méthylique et de nombreux autres produits [35].

II.13.5. Les techniques récentes

a) Extraction aux ultrasons

Les ultrasons sont des ondes mécaniques capables de se déplacer dans un milieu élastique à une fréquence supérieure à la limite maximale d'audibilité de l'oreille humaine (16 kHz). Les ultrasons de puissance fonctionnant à une intensité entre 20 et 100 kHz sont utilisés pour l'extraction des arômes ainsi que d'autres molécules des plantes. Le bac ou la sonde à ultrasons sont les deux types d'équipements couramment utilisés dans les laboratoires (Fig. II.10).

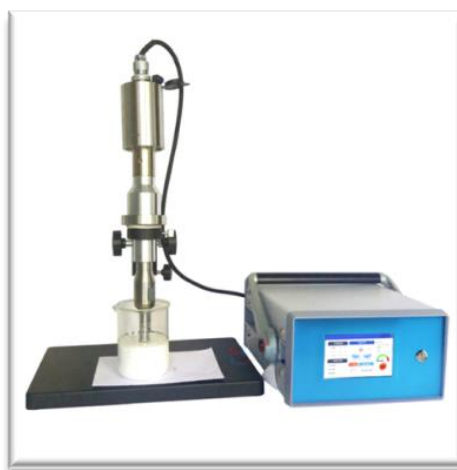


Figure II.10 : dispositif d'un extracteur à ultrasons [36].

Lorsque les ultrasons se propagent à travers un liquide, les oscillations des molécules provoquent la formation des zones de compression et de dépression (raréfaction). Quand les cycles de raréfaction augmentent, les forces maintenant la cohésion du liquide sont vaincues et des bulles de cavitation apparaissent. Les bulles vont imploser à côté de la surface du

matériel végétal et provoquer la rupture des membranes des cellules qui libèrent leurs contenus à l'extérieur [36].

b) Extraction assistée par microondes

Cette méthode permet de réaliser des extractions à pression atmosphérique du matériel végétal frais ou un échantillon sec réhydraté. Elle consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur au sein d'un four micro-ondes (Fig. II.11).

Le chauffage interne de l'eau intrinsèque de la plante permet de dilater ses cellules et provoquer la distillation d'un mélange d'eau/huile essentielle. Un système réfrigérant situé à l'extérieur du four à micro-ondes permet la condensation du distillat en continu, puis le mélange est dirigé dans l'appareil de Clevenger où les composés aromatiques sont obtenus par simple séparation de phase. Pour l'extraction des autres composés végétale le solvant permet d'attaquer la paroi cellulaire et la pénétrer pour atteindre les composés d'intérêt [37].

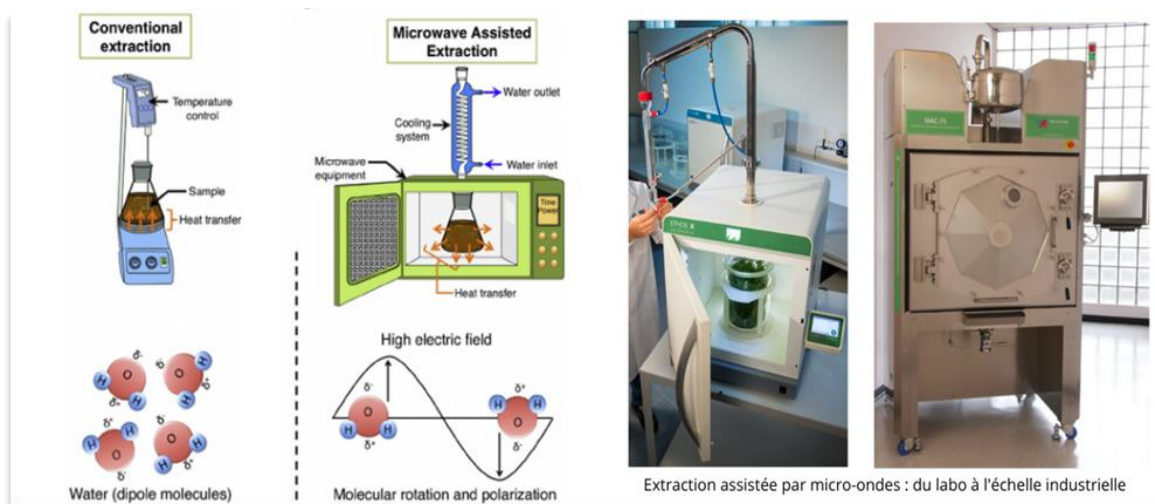


Figure II.11 : montage d'extraction assistée par micro-onde [38].

c) Extraction par solvant

L'extraction par solvant, également connue sous le nom d'extraction ou de séparation liquide-liquide, est une méthode permettant de séparer un composé en fonction de la solubilité de ses parties. Cela se fait en utilisant deux liquides qui ne se mélangent pas, par exemple, de l'eau et un solvant organique (Fig II.12).

Dans la méthode d'extraction par solvant de récupération des huiles essentielles, une unité d'extraction est chargée de plateaux perforés de matériel végétal d'huile essentielle et lavée à plusieurs reprises avec le solvant. L'extraction par solvant est utilisée sur les plantes délicates pour produire de plus grandes quantités d'huiles essentielles à moindre coût [39].

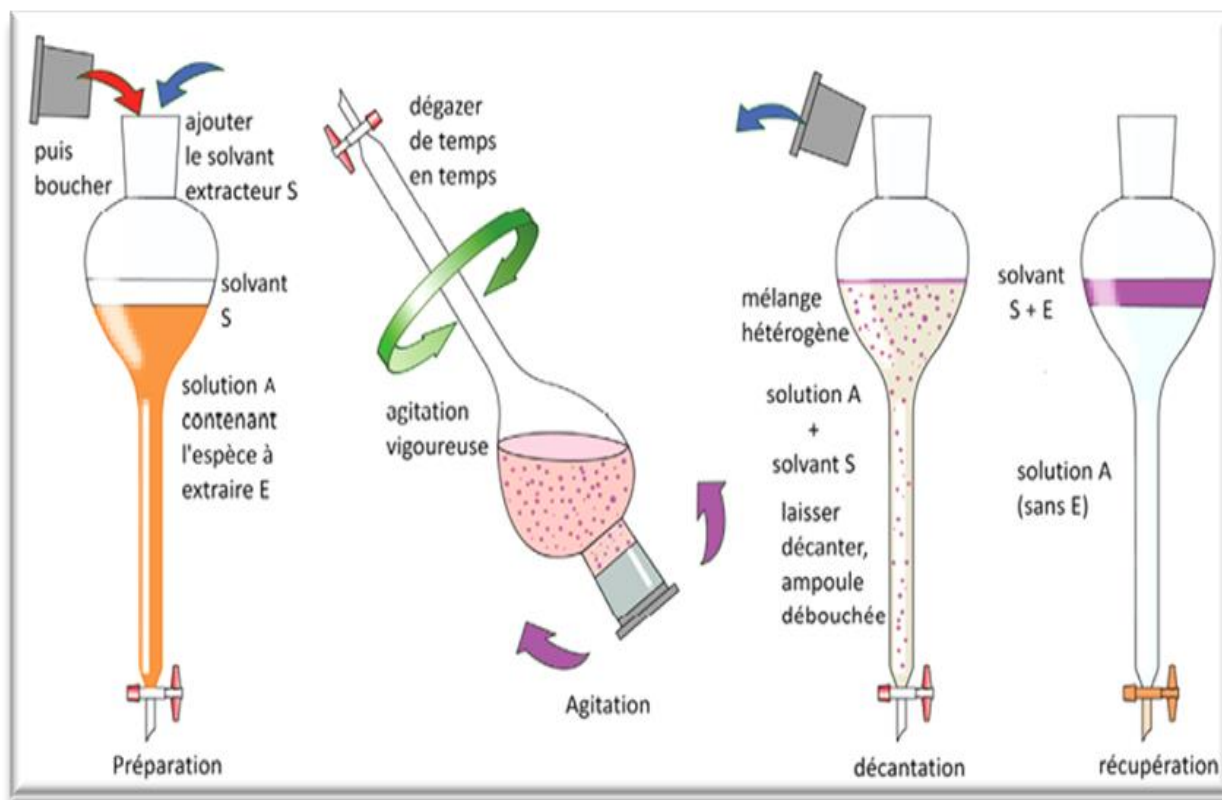


Figure II.12 : Principe de l'extraction par solvant [40].

II.14. Conservation des huiles essentielles

Les huiles essentielles de bonne qualité peuvent se conserver plusieurs années sous certaines conditions, jusque cinq ans pour les H.E.C.T (Huiles Essentielles ChemoTypées) par exemple. Seules les essences de Citrus se gardent un peu moins longtemps (trois ans). Les huiles essentielles sont volatiles, il ne faut donc pas oublier de bien fermer les flacons. Il est préférable de les conserver dans un flacon en aluminium ou en verre teinté (brun, vert, ou bleu) et de les garder à l'abri de la lumière à une température ambiante jusque vingt degrés. Il existe des normes spécifiques sur l'emballage, le conditionnement et le stockage des huiles essentielles (norme AFNOR NF T 75-001, 1996) ainsi que sur le marquage des récipients contenant des HE (norme NF 75-002, 1996) [41].

II.15. Conclusion

Ce chapitre est consacré à la synthèse bibliographique sur les propriétés des inhibiteurs, facteurs influençant et mode d'inhibition. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité, au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux.

Les inhibiteurs 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 de l'huile essentielle de citron comme inhibiteur dans l'acide sulfurique (1M).

L'huile essentielle (HE) de la matière végétale peut être réalisée au moyen de plusieurs procédés, basés sur des techniques anciennes ou récentes. Quel que soit le procédé utilisé, l'extrait final correspond à une concentration des composés initialement présents dans la matière première.

Les huiles essentielles contiennent plusieurs constituants et substances phytochimiques pouvant facilement être adsorbés et inhibent la corrosion des métaux dans des milieux agressifs.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Larabi O., *Contribution à l'étude de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbone par des composés organiques en milieu acide agressif*, Mémoire de Master en Chimie, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2017.
- [2] Haroune B., Kaim S., *Effet d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique sur le comportement électrochimique de l'acier en milieux agressifs*, Mémoire de fin d'étude, Université A. Mira, Bejaia, 2019.
- [3] Evans UR, Franklin J., *Introduction aux méthodes électrochimiques*, Edition Masson et Cie, pp 357, 1967.
- [4] Dob K., *Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux*, Thèse de Doctorat, Université 20 août 1955, Skikda, 2018.
- [5] Ziani F., Benyahia M., *L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique*, Mémoire de Master, Université de Saida, Algérie, 2014.
- [6] Boumersbach P., Dumont C., Millet J P., *electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism*. 207 thmeeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada) 15-20 mai, 2005.
- [7] Courtial S., *précis d'aromathérapie vétérinaire à l'usage des pharmaciens d'officine*, Thèse de Doctorat, Université de Nante, faculté de pharmacie.Nantes, France, 2005.
- [8] Brunton J., *Pharmacognosie photochimie plantes médicinales 3ème édition*, Paris, 1999.
- [9] Bousbia N., *Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires*, Thèse de Doctorat, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse & Ecole Nationale Supérieure Agronomique, Marseille, Algérie, 2011.
- [10] Festy D., *Ma Bible des huiles essentielles*, éditions leduc, France, 2008.
- [11] Caillet S., Lacroix M., *Les huiles essentielles : leurs propriétés antimicrobienne et leur application potentielle alimentaire* INRS-Institut Armand-Frappier, RESALA, 2007.

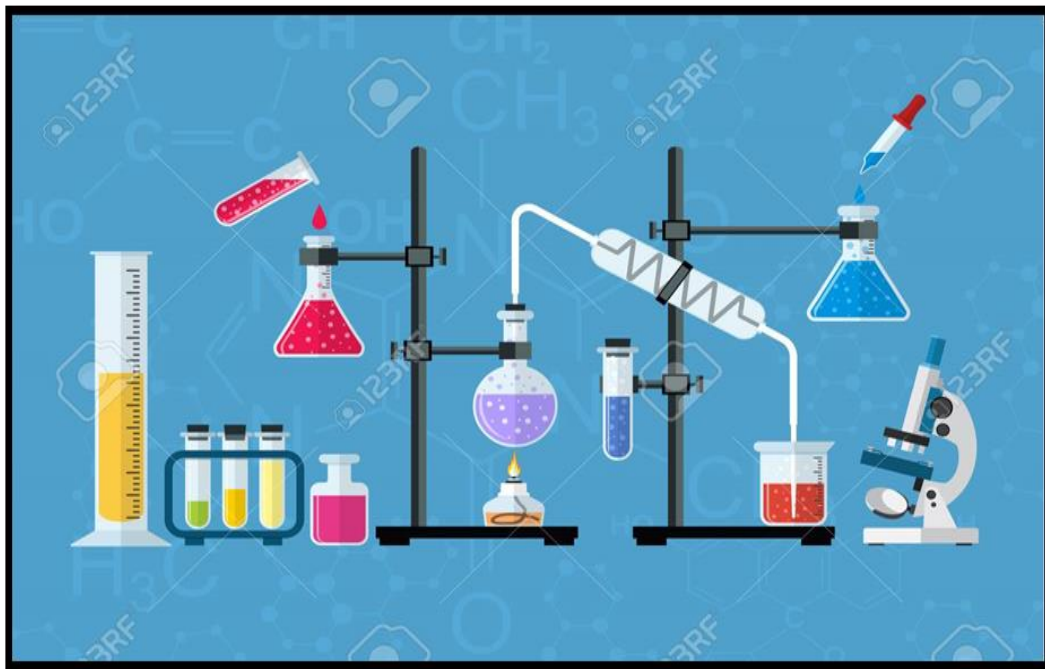
- [12] Toulmit N., *Etude de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion dans les circuits de refroidissement d'une centrale thermique par analyse comparative*, Mémoire de magister en, Université de Batna.
- [13] Kretchner K.J., Hammann C.H et Fassbinder B., *Electroanal. And Interf. Chem*, 60, 231, 1975.
- [14] Evans UR., Franklin J., *Introduction aux méthodes électrochimiques*, Edition Masson et Cie, pp 357, 1967.
- [15] Cao C., *On electrochemical techniques for interface inhibitor research*, *Corros. Sci.* 38 2073-2082, 1996.
- [16] Toribio A., *Développement de nouvelles approches méthodologiques en Chromatographie de Partage Centrifuge en vue de la purification de molécules d'intérêt*, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne, Ardenne, 2007.
- [17] Athamnia I., Djaibet C., Zaghdoudi G., *Etude de l'activité antifongique des huiles essentielles de Rosmarinus officinalis L. et du Thymus capitatus L. sur des agents d'otomycose : Cas d'Aspergillus niger*, Mémoire de Master, Université 08 Mai 1945, Guelma, Juin 2018.
- [18] DRIDI F., *Extraction et analyse de l'huile essentielle de cumin formulation d'une pommade décongestionnante*, Mémoire de magister, Université M'Hamed bouguara, Boumerdes, 2005.
- [19] Terbagou K., *Minata.N, Etude Des Activites Biologiques D'une Plante Aromatique Medicinale*, Mémoire De Master, Université De Ghardaïa, 2023.
- [20] Laiche C., Mecheri M., *Extraction Des Huiles Essentielles Et Hydrolats*, Mémoire De Master, Université Frères Mentouri 1, Constantine, 2023.
- [21] Perillaud M., *Propriétés thérapeutiques des huiles essentielles de plantes aromatiques du maquis corse*, Thèse pour le diplôme d'état de docteur en pharmacie, Université de Lille, 2018.
- [22] Couic-mariner F., Lobstein A., *Composition chimique des huiles essentielles. Actualités pharmaceutiques N° 525*, pp. 22-25, 2013.
- [23] Vigan M., *Les huiles essentielles : leur retour et leur toxicité*, 2009.

- [24] Regnault-Roger C., *Moyens alternatifs et agriculture durable en Afrique de l'Ouest. Phytoma. La défense des végétaux.* N° 624-525 pp. 41-44, 2009.
- [25] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Terp%C3%A9no%C3%AFde> consulté le 28/03/2024 à 02 :36.
- [26] Ben Youcef H., Djediat M., *Etude biologique des huiles essentielles du mentha spicata et formulation d'un lave-mains*, Mémoire de Master, Université A. M. Oulhadj, Bouira, 2019.
- [28] Alhassane I., Goundiam B., *Composition chimique et activités biologiques de l'huile essentielle du Juniperus phoenicea. L*, Mémoire de Master, Université Djilali Bounaâma, Khemis Miliana, 2020.
- [29] Lamamra M., *Contribution à l'étude de la composition chimique et de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles de Tinguarra sicula (L.) Parl. Et de Filipendula hexapetala Gibb*, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas, Sétif, 2022.
- [30] [Huile essentielle de citron : bienfaits, vertus, propriétés, utilisation, bio \(www.mesbienfaits.com\)](http://www.mesbienfaits.com) consulté le 30/03/2024 à 05 :26.
- [31] Lamine S., *Impact déperissement des agrumes dans la région Mitidja : étude étiologique et épidémiologique*, Mémoire de Master, Université saad dahlab, blida, 2011.
- [32] Samate A., *Compositions chimiques d'huiles essentielles extraites de plantes aromatiques de la zone soljdanienne du burkina faso : valorisation, diplômé d'études approfondies*, l'université de ouagadougou, 2002.
- [33] Khedim F., Silmi A., *Développement de l'extraction des HE à l'échelle industrielle*, Mémoire de Projet de Fin d'Etude Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie Chimique, Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, 2022.
- [34] <https://marocvegetal.wordpress.com/les-methodes-d'extraction/lhydrodistillation/> consulté le 01/04/2024 à 13 :06.

- [35] Benouali D., *Extraction et identification des huiles essentielles, cours de séparation et analyse des biomolécules*, Université de Mohamed Boudiaf, Oran, 2016.
- [36] Laouici N., *Activité antimicrobienne et composition chimique de l'huile essentielle et de l'extrait brut de l'espèce Rosmarinus officinalis L.*, Mémoire de Master académique, Université Mohammed-Seddik Benyahia, Jijel, 2020.
- [37] Kassoussi D., Guidadou F., *Activité antibactérienne des huiles essentielles de la plante Rosmarinus Officinalis.L*, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, 2022.
- [38] <https://fr.linkedin.com/pulse/cosmetique-chimie-verte-56-good-vibes-partie-1-portolan-phd> consulté le 11/03/2024 à 08 :55.
- [39] Chibah F., Chibah F., Brahim Errahmani H., *Extraction, Analyses et essais biologique des molécules volatiles de la Citronnelle java (Cymbopogon winterianus)*, Mémoire de Master, Université Djilali Bounaâma, Khemis Miliana, 2022.
- [40] <https://www.maxicours.com/se/cours/principe-de-l-extraction-par-un-solvant/> consulté le 11/03/2024 à 08 :58.
- [41] Mayer F., *Utilisations thérapeutiques des huiles essentielles, étude de cas en maison de retraite*, Thèse pour obtenir le diplôme d'état de docteur en pharmacie, Université de Lorraine, 2012.

Chapitre III

Matériaux et Techniques Expérimentales



III.1. Introduction

Ce chapitre présente une description générale des différentes techniques et conditions expérimentales employées dans le cadre de cette étude.

Le but de notre travail est d'étudier l'effet inhibiteur de l'huile essentielle de citron sur le titane (Ti-CP) et l'aluminium pur (98.51 % Al).

Nous avons choisi d'extraire cette huile à partir du zeste du citron par la méthode d'hydrodistillation.

III.2. Matériaux étudiés

Les matériaux utilisés dans notre travail sont :

- Le titane commercialement pur (Ti- CP) grade 4,
- L'aluminium pur (98,51 % Al),

Ces deux métaux sont fournis sous forme de plaques, découpées ensuite aux dimensions souhaitées. La composition et la préparation des échantillons seront abordées dans la partie de caractérisation IV.1.

III.3. Méthodes expérimentales

III.3.1. Extraction de l'inhibiteur par hydrodistillation

L'inhibiteur utilisé lors de cette investigation est une huile essentielle du zeste de citron. Le choix de cette plante est guidé par plusieurs facteurs :

- La disponibilité de cette plante,
- Leur utilisation dans la médecine traditionnelle,
- La non toxicité,
- Son prix (non couteux),
- Produit naturel.

a) Matériel Végétal

Le citron a été récolté entre la fin du mois de mars et le début du mois d'avril 2024 de la région de Guelma (Algérie).

Pour extraire d'huile essentielle de Citron, la technique d'hydrodistillation simple a été utilisée, celle-ci se produit dans l'appareil de type Clevenger, au laboratoire de Génie chimique, Faculté des sciences et de la Technologie, Université de Guelma.

La technique d'hydrodistillation consiste à porter à ébullition l'eau à laquelle est mélangée la poudre, dans un ballon de laboratoire, et ce, grâce à un chauffe ballon.

Cette étape consiste à immerger directement 100 g du matériel végétal à traiter avec un 200 ml l'eau distillée dans un ballon de 1 litre placé au-dessus d'une plaque chauffante, ce montage est surmonté d'une colonne à distiller en verre qui est lui-même reliée à un réfrigérant. Ce dernier condense les vapeurs d'eau et les gouttelettes d'huiles essentielles en les recueillant dans une ampoule à décanter sous forme de distillat. Le dispositif expérimental utilisé est représenté par la Figure III.1 [1 -3].

b) Produits et matériels utilisés

- L'eau distillée
- Le cyclohexane
- Un élévateur
- Un thermomètre
- Un ballon
- Un réfrigérant à eau
- Un chauffe-ballon
- Deux béciers de récupération
- Un support
- Ampoule à décanter

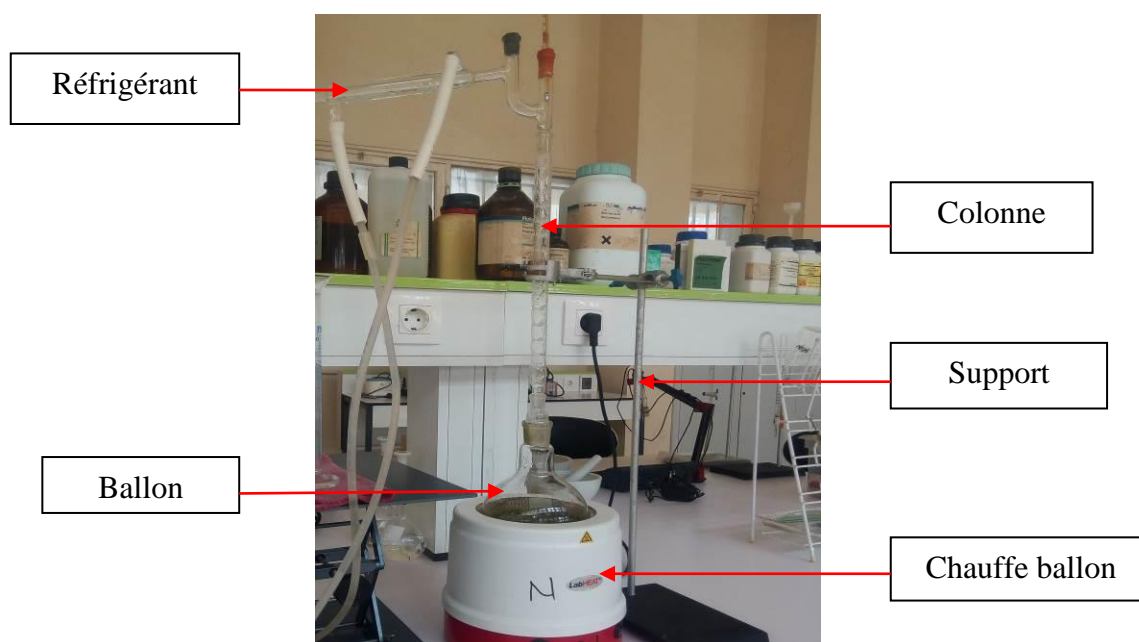


Figure III.1 : Montage utilisé pour l'extraction des huiles essentielles du citron par la méthode d'hydrodistillation.

c) Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases liquides non miscibles. Ce procédé est réalisé par le contact intime du solvant avec la solution à traiter dans des appareils destinés à mélanger les deux phases ; il s'agit de l'ampoule à décanter.

Le protocole d'extraction est le suivant :

- ✓ On fixe un anneau à l'aide d'une noix sur un support et on place l'ampoule à décanter ;
- ✓ On introduit la solution à extraire et le solvant d'extraction dans l'ampoule à l'aide d'un entonnoir. On signale par ailleurs que le solvant utilisé dans cette étude est le cyclohexane ;
- ✓ Après avoir bouché l'ampoule, On l'agite énergiquement avec un dégazage de temps en temps ;
- ✓ On doit ensuite laisser décanter les deux liquides qui sont non miscibles jusqu'à la séparation des deux phases ;
- ✓ On récupère ensuite les deux phases séparément ; la phase aqueuse est en générale plus dense que la phase organique ;
- ✓

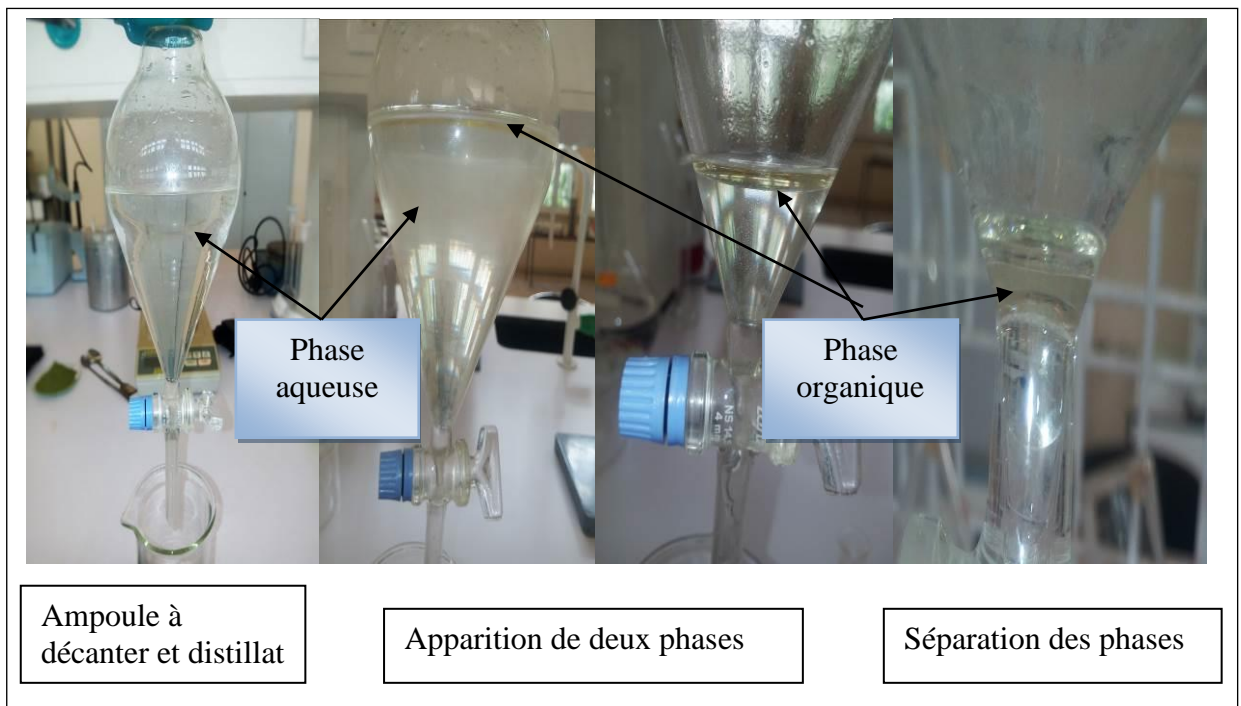


Figure. III.2 : Les étapes d'extraction de l'huile essentielle de la solution aqueuse.

III.3.2. Détermination du rendement en huile essentielle

La teneur en huile essentielle exprimée en millilitre par rapport à 100 g de la matière sèche du Pistachier lentisque L. est calculée par la relation suivante :

$$T_{HE} = \left[\frac{V_{HE}}{M_s} \right] \times 100 \quad \text{III.1}$$

T_{HE} : teneur en huile essentielle.

V_{HE} : volume d'huile essentielle recueilli (ml).

M_s : masse de la plante du pistachier lentisque en poudre (g).

Le rendement moyen en huile essentielle (HE) est de 79,4 %.

III.4. Techniques de caractérisation

Les méthodes d'évaluation de la corrosion sont très nombreuses, mais les plus utilisés et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux, comme détaillées précédemment, sont les suivantes :

- La gravimétrie (ou la perte de masse).
- Les techniques de polarisation potentiodynamique.
- Le voltampérométrie cyclique.
- La spectroscopie d'impédance électrochimique.
- Méthode de dosage.

Ces techniques sont complétées par d'autres qui consistent à analyser et identifier les huiles et extraits de plantes utilisés comme inhibiteur de corrosion tel que :

- La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).
- La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).
- L'infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF).
- Analyse par spectroscopie UV-Visible.

III.4.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible

L'absorption par une espèce chimique donnée est fortement attribuée à la présence d'un chromophore ; c'est-à-dire un groupe fonctionnel auquel on attribue un spectre d'absorption caractéristique dans les régions UV-visibles. Ces chromophores comportent généralement des liaisons doubles ou triples, parmi lesquelles celles des groupes C=C, C.C, nitro ou nitroso, azo, carbonyl ou thiocarbonyle. Un chromophore est conjugué avec d'autres groupes analogues ou différents, d'où l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption de grande longueur d'onde.

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé pour caractériser l'huile essentielle obtenue est de type LANGE DR 6000 (Fig IV.3).

L'analyse a été réalisée dans un solvant organique qui est le cyclohexane dans un domaine entre 254-325 nm à température ambiante.



Figure III.3 : Spectrophotomètre UV-Visible de type LANGE DR 6000.

III.4.2. Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

Le principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules. Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 ,) car leur moment dipolaire est nul [4].

Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations le long de l'axe de la liaison, et les déformations occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et ces déformations peuvent être symétriques ou asymétriques.

Un spectrophotomètre infra Rouge à transformée de Fourier (IR-TF) a été utilisé pour assurer plus de détails sur la composition de l'huile essentielle du citron.



Figure III.4 : Spectromètre à transformée de Fourier (IR-TF) marque Perkin Elmer Spectrum one.

Les bandes les plus significatives révélées sur les spectres IR sont rapportées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Absorptions infrarouge (IR) caractéristiques des groupes fonctionnels [3].

Groupement	Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Vibration	Intensité
Alcools et phénols	O-H libre	3650-3590	Elongation	Variable et fine
Alcools et phénols	O-H assoc.	3400-3200	Elongation	Forte et large
Acides	O-H assoc.	3300-2500	Elongation	Forte et très large
Amines primaires	N-H	3500	Elongation asymétrique	Moyenne
		3410	Élongation symétrique	Moyenne
Amines secondaires	N-H	3500-3310	Elongation	Moyenne
≡C-H (alcynes)	C-H	≈ 3300	Elongation	Moyenne et fine
Aromatiques	C-H	3080-3030	Elongation	Variable
		650-900	Déformation	Variable
HC=CH ₂ (vinyl)	C-H	3095-3075	Elongation	Moyenne
		3040-3010	Elongation	Moyenne
=CH ₂ (alcènes di substitués géminés)	C-H	3095-3075	Elongation	Moyenne
		3040-3010	Elongation	Moyenne

HC=CH ou C=CH	C-H	3040-3010	Elongation	Moyenne
-CH₃ (alcanes)	C-H	≈ 2960 ≈2870 ≈ 1380-1370	Élongation asymétrique Élongation symétrique Déformation dans le plan symétrique	Forte Forte Forte
-CH₂- (alcanes)	C-H	≈2925 ≈2850	Élongation asymétrique Élongation symétrique	Forte Moyenne à forte
-C-H (aliphatiques)	C-H	2890-2880	Elongation	Faible
Aldéhydes	C-H	2900-2800 2775-2700	Elongation Elongation	Faible Moyenne
Nitriles	C≡N	2260-2210	Elongation	Moyenne à forte
Alcynes	C≡C	2140-2100	Elongation	Faible
Aldéhydes aliphatiques	C=O	1740-1720	Elongation	Forte
Aldéhydes aromatiques	C=O	1715-1690	Elongation	Forte
Cétones aliphatiques	C=O	1725-1705	Elongation	Forte
Cétones aromatiques	C=O	1700-1670	Elongation	Forte
Acides	C=O	1725-1700	Elongation	Forte
Esters aliphatiques	C=O	1750-1730	Elongation	Forte
Alcènes	C=C	1675-1645	Elongation	Moyenne
Aromatiques	C=C	1600 -1580 1500 - 1450	Élongation ; 4 bandes	Variables
	C-H	690-900	Déformation	
Groupement nitro (Aliphatique)	C-NO ₂	1570-1550 1380-1370	Elongation Élongation ; 2 bandes	Intense
Groupement nitro (Aromatique)	C-NO ₂	1570-1500 1370-1300	Elongation Élongation ; 2 bandes	Intense
Amines aliphatiques	C-N	1220-1020	Elongation	Moyenne
Amines aromatiques	C-N	1360-1180	Elongation	Moyenne à forte
Esters	C-O	1300-1050	Élongation ; 2 bandes	Fortes
Acides	C-O	1300-1200	Elongation	Forte
Alcools tertiaires	C-O	1200-1125	Elongation	Variable
Alcools secondaires	C-O	1125-1085	Elongation	Variable
Alcools primaires	C-O	1085-1050	Elongation	Variable
Ethers	C-O	1150-1020	Elongation	Forte

III.4.3. Caractérisation de l'huile essentielle par chromatographie sur couche mince (CCM)

Différentes méthodes chromatographiques sont mises en œuvre pour étudier la composition chimique des huiles essentielles, la plus simple étant la chromatographie sur couche mince (CCM) les plus performantes sont la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) [4].

La CCM peut être utilisée à des fins analytiques. La phase stationnaire est constituée d'un matériau adsorbant (gel silice, alumine) étalé sur une plaque de verre, d'aluminium ou support plastique. La phase mobile liquide nommée éluant est un solvant. Une petite quantité de l'huile essentielle à séparer est déposée sur la phase stationnaire. Cette dernière est mise en contact avec la phase mobile. La séparation des constituants du mélange à analyser s'effectue grâce à l'ascension de la phase mobile le long de la phase stationnaire.

La révélation des molécules est faite soit par exposition de la plaque sous une lampe UV ou par pulvérisation de divers révélateurs [5].

L'identification des composants de l'huile essentielle se fait par comparaison des rapports frontaux (R_f) issus de la littérature avec ceux calculés dans les mêmes conditions opératoires. Le R_f se calcule comme suite :

$$R_f = d/D \quad (\text{III.8})$$

d : La distance entre la ligne de dépôt et le centre de la tache, c'est la distance parcourue par l'espèce chimique

D : La distance parcourue par l'éluant dans le même temps ; c'est la distance entre la ligne de dépôt et le front du solvant.

L'intérêt des R_f est de comparer les valeurs obtenues pour une huile connue afin de déterminer la présence de certains composés dans des conditions bien déterminées. Chaque tache correspond à un composé qui sera identifié selon la valeur de son R_f , alors que la grosseur de la tache traduit la concentration relative du composé dans chaque échantillon (Fig.III.4).

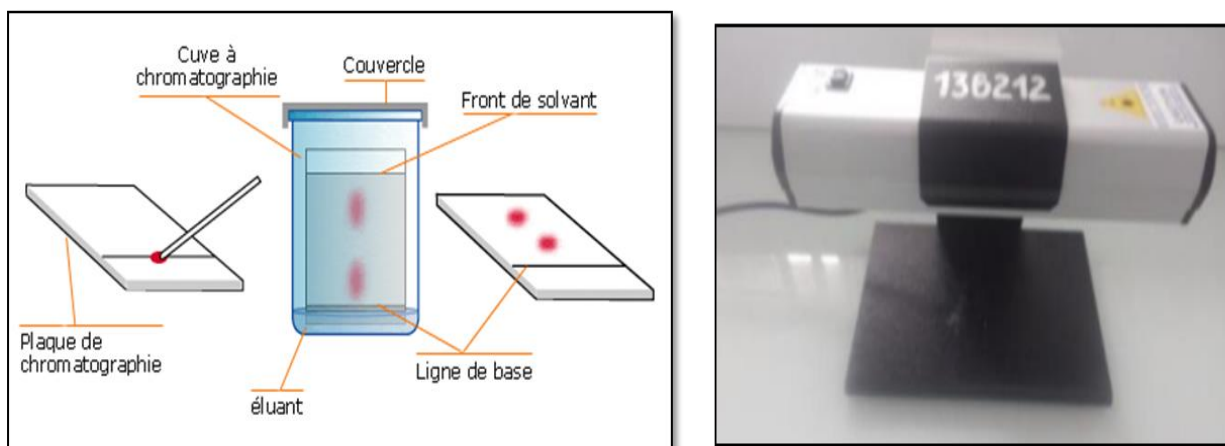


Figure III.5 : Principe de caractérisation par CCM, a) Objectif de CCM, b) Lampe UV [6].

III.4.3. Indice de réfraction

L'indice de réfraction d'une huile essentielle est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'huile essentielle maintenue à une température constante. La mesure se fait par lecture directe sur le réfractomètre.

III.4.4. Etude gravimétrique

III.4.4.1. Influence de la concentration de l'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice

Les mesures de perte de poids sont des premières approches de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique. Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important.

Ces échantillons sont immergés dans la solution corrosive de H_2SO_4 (1M), sans et avec addition de différentes concentrations d'huile essentielle de Citron à la température ambiante du laboratoire (25 ± 2 °C) et à l'air atmosphérique. L'efficacité inhibitrice est déterminée après 2 jours (48 heures) d'immersion. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante :

$$E(\%) = \left[1 - \frac{V_{\text{corr}}'}{V_{\text{corr}}} \right] \times 100 \quad \text{III.2}$$

Où V_{corr} et V_{corr}' représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur [7].

III.4.4.2. Mesure du taux et de la vitesse de corrosion

Le taux de corrosion, par la méthode de perte de masse, est déterminé par la formule suivante :

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad \text{III.3}$$

m_0 (mg): la masse de l'échantillon avant l'essai.

m_1 (mg): la masse de l'échantillon après l'essai.

Δm (mg) : la perte de masse (le taux de corrosion) de l'échantillon.

La vitesse de corrosion (V) est déterminée par l'équation suivante [8] :

$$V = \frac{\Delta m}{St} \quad \text{III.4}$$

S : la surface exposée en cm^2 .

t : le temps d'exposition dans la solution en heure.

III.4.4.3. Isothermes d'adsorption de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est généralement utilisée pour représenter des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition. L'énergie d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface (θ), ce qui signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites. Dans ce cas, le taux de recouvrement de la surface du métal (θ) est relié à la concentration de l'inhibiteur par la relation :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K C_{\text{inh}} \quad \text{III.5}$$

Où K désigne le coefficient d'adsorption (ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption) et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution. Le réaménagement de cette relation donne :

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Frumkin}) \quad \text{III.6}$$

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Temkin}) \quad \text{III.7}$$

Où a une constante d'interaction entre les particules adsorbées.

III.4.5. Etude électrochimique

Les manipulations électrochimiques comme toute autre manipulation chimique nécessite une exacte préparation des solutions. En plus, elles demandent des protocoles rigoureux quant à l'utilisation du matériel électrochimique.

Cette partie décrit le mode opératoire suivi pour la préparation de l'électrolyte utilisée et la réalisation des manipulations chimiques dans le cadre de ce travail.

III.4.5.1. Montage expérimental

Les mesures électrochimiques de nos échantillons ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes.

Les électrodes sont des conducteurs électroniques qui ont la propriété d'échanger des électrons dans un milieu liquide. Le montage à deux électrodes, une électrode de travail appelée également électrode indicatrice et une électrode de référence, est utilisée quand on veut effectuer des mesures à courant non nul. Le passage du courant est assuré par la présence de la troisième électrode, électrode auxiliaire. Le montage à trois électrodes peut éviter, dans la majorité des cas, les inconvénients liés au passage de courant dans un montage à deux électrodes. L'électrode de référence est placée dans l'ouverture centrale du couvercle, alors que l'électrode de travail et l'auxiliaire sont placés de part et d'autre par rapport à l'électrode de référence.

III.4.5.1.1. Les électrodes utilisées

Les électrodes utilisées au cours de toutes les manipulations électrochimiques de ce travail sont :

- **Une électrode de référence** : L'électrode de référence doit être stockée de manière appropriée pour éviter sa détérioration. L'électrode de référence choisie dans ce travail est au calomel saturé (ECS) $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ (Fig. III .5). Ce type d'électrode offre une meilleure stabilité en fonction du temps par rapport à l'électrode d'argent (Ag/AgCl), ce qui se traduit par une fidèle reproductibilité des résultats. Le potentiel de l'électrode au calomel par rapport à l'électrode normale à hydrogène est égal à 0,245 V. Toutes les valeurs de potentiel, présentée dans ce mémoire sont exprimées par rapport à l'ECS.
- **Une électrode de travail** : L'électrode de travail est l'électrode où se déroule la réaction ou l'équilibre à explorer. L'électrode de travail c'est l'échantillon qu'on veut le caractériser. Dans le cas de notre étude, l'échantillon à caractériser est le titane Ti-CP. La caractérisation électrochimique se fait en présence d'une seule électrode de travail.
- **Electrode auxiliaire (contre électrode)** : Cette électrode assure le passage du courant électrique dans la solution et sa mesure. Au cours des manipulations électrochimiques, la contre électrode utilisée est un fil de platine de 0,5 cm^2 , obtenu de chez Radiomètre Analytical.

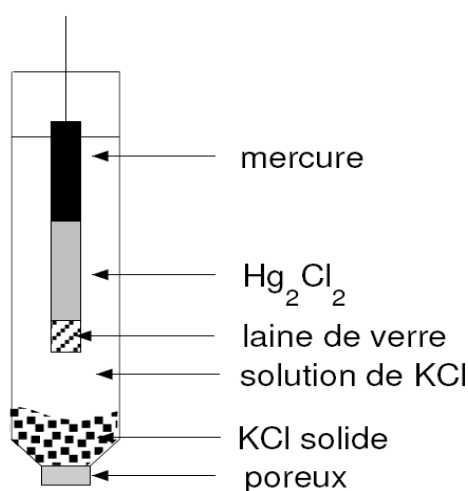


Figure III.6 : Schéma d'une électrode au calomel saturé [5].

III.4.5.1.2. La cellule électrochimique

Nous avons utilisé dans toutes les manipulations de ce travail une cellule électrochimique d'une capacité de 150 ml. Cette cellule est en verre. Elle est munie d'un

couvercle qui contient cinq ouvertures. Trois d'entre elles permettent l'insertion des trois électrodes énumérées ci-dessous.

La cellule, contenant la solution corrosive, est reliée à un potentiostat, piloté par un micro-ordinateur combiné à un analyseur (Fig. III.7).

Les essais ont été réalisés à la température ambiante. La cellule présentée dans la Figure III.7 est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode.

Dans le cadre des manipulations liées à ce travail, l'étude électrochimique est évaluée par deux techniques à savoir : les mesures du potentiel d'équilibre en fonction du temps et les courbes de polarisation potentiodynamique linéaire.

La technique du potentiel en fonction du temps a permis d'évaluer l'évolution du potentiel pendant le temps d'immersion.

La technique de polarisation potentiodynamique a été mise à profit pour déterminer le comportement général à la corrosion du titane sans et avec l'ajout d'huile essentielle traité par Les courbes potentiodynamiques sont tracées dans la plage de surtension entre (-1 et 1 V/SCE), avec une vitesse de balayage de 1mV/s. Le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}), ont été obtenus par l'extrapolation des droites de Tafel [9].

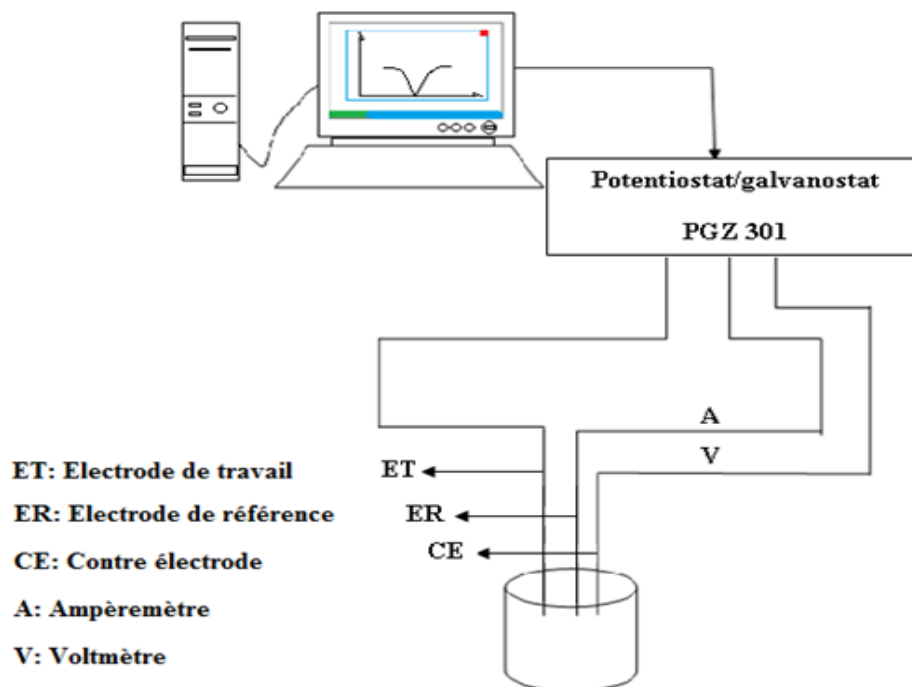


Figure III.7 : Schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes [9].

III.4.5.2. Méthodes d'évaluation de la résistance à la corrosion

L'évaluation de la résistance à la corrosion des matériaux est réalisée au moyen de plusieurs méthodes qui apportent des informations complémentaires. Les principales sont les méthodes électrochimiques, elles sont souvent associées à des analyses de surface. Il existe différents types de corrosion. Pour les biomatériaux métalliques, la forme la plus commune est la corrosion aqueuse. Il se produit deux réactions :

- ✚ Une réaction anodique avec oxydation du métal : ainsi le métal se solubilise
- ✚ Une réaction cathodique où un élément gagne un ou plusieurs électrons.

Les vitesses des deux réactions doivent être égales [10].

III.4.5.2.1. Courbes intensité-potentiel

La variation du potentiel d'un matériau peut traduire une modification de la réactivité de l'interface métal-solution. Pour cela, on peut suivre l'évolution de l'intensité en fonction du potentiel par voltampérométrie linéaire, qui est une méthode stationnaire destructive consistant à balayer une gamme de potentiel et mesurer le courant qui en résulte. Les courbes intensité-potentiel traduisent le comportement électrochimique d'un métal ou d'un alliage dans un électrolyte. Dans le cas d'un métal plongé dans un milieu corrosif et en l'absence d'une forte concentration d'ions dans le milieu, la réaction d'oxydation du métal s'écrit comme suit :

- Réaction anodique : $M \rightarrow Mn^+ + ne^-$
- Réaction cathodique : $Mn^+ + ne^- \rightarrow M$

Le tracé de la courbe courant-tension d'un système est appelé courbe de polarisation. Cette courbe permet la détermination du potentiel et courant de corrosion global.

La Fig III.9 donne l'allure caractéristique de la courbe $i = f(E)$. Un tel système est régi par la relation suivante, déduite de la loi de ButlerVolmer.

$$i = i_a + i_c = i_{\text{corr}} [\exp(\beta_a/\eta_a) - \exp(\beta_c/\eta_c)] \quad \text{III.8}$$

Où i est la densité de courant totale mesurée, i_a est le courant anodique, i_c est le courant cathodique, η est la surtension ($\eta = E - E_{\text{corr}}$) et β_a et β_c sont les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

- Pour $\eta \gg 0$,

$$i = i_a = i_{\text{corr}} [\exp (\beta_a / \eta_a)] \quad \text{III.9}$$

- Pour $\eta \ll 0$,

$$i = |i_c| = i_{\text{corr}} [\exp (\beta_c / \eta_c)] \quad \text{III.10}$$

Les pentes des droites de Tafel sont égales aux coefficients β_a et β_c , qui sont respectivement reliés aux cinétiques des réactions d'oxydation et de réduction [11].

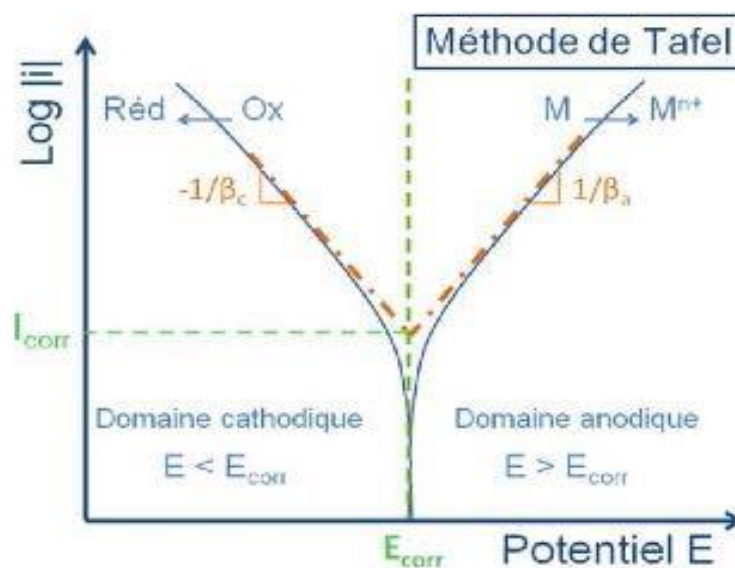


Figure III.8 : Mesure du courant de corrosion par extrapolation des droites de Tafel [11].

Chaque courbe est une droite correspondante aux droites de Tafel. En extrapolant ces droites, on obtient un point d'intersection correspondant à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) et du courant de corrosion (I_{corr}). Cette loi n'est valide que pour des valeurs de surtensions finies, positives ou négatives.

III.5. CONCLUSION

Ce chapitre expose succinctement l'ensemble des techniques expérimentales employées dans le cadre de cette étude ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

Au cours de ce travail, nous avons mis au point les conditions expérimentales et le protocole d'extraction de l'huile essentielle de citron (HE). Par la suite, nous avons décrit les différentes méthodes de caractérisation physicochimiques de l'huile extraite.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Haddad D., Hadji D., Contribution à l'étude des huiles essentielles de Myrtus communis L, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi ousou, 2016.
- [2] Belgharbi H., Etude de l'effet inhibiteur de corrosion de l'huile essentielle de Cyprès : Extraction, caractérisation et application, Mémoire de Master 2 en Génie des Procédés des Matériaux, Université 08 Mai 1945,
- [4] Fernandez X., Chémat F., La chimie des huiles essentielles : tradition et innovation. Edition Vuilbert, Paris, 2012.
- [5] Nabil B., Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires, Thèse De Doctorat, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse & Ecole Nationale Supérieure Agronomique, Alger, 2011.
- [6] <https://chimieanalytique.com/spectrophotometrie-dabsorption-moleculaire-uv-visible/3/> consulté le 12/05/2024 à 17:25.
- [7] Sail L., Ghomari A., Khelidj A., Bezzar A., Benali O., *La perte de masse dans l'inhibition de la corrosion d'un acier*, Lebanese Science Journal. Vol. 14, 2013.
- [8] Landolt D., *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edition, Alden Press, Oxford, 489, 1993.
- [9] <https://sites.google.com/site/projetdestageakram/programme/etapes> consulté le 12/05/2024 à 19 :15.
- [10] Emeline H., *Corrosion d'un type de minivis d'ancrage orthodontique en Ti6 Al 4*, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [11] Landolt., *Chimie et Corrosion*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.

Chapitre IV

Résultats et discussions



IV.1. Introduction

Le but de notre travail est d'étudier l'efficacité inhibitrice de l'huile essentielle de zeste de citron sur la corrosion du titane (Ti-CP) et l'aluminium pure, dans un milieu acide (H_2SO_4 (1M)) aéré.

Nous avons choisi d'extraire cette huile à partir des zestes de citron par la méthode d'hydrodistillation. Ensuite, la caractérisation qualitative d'huile essentielle obtenue a été effectuée par la mesure de l'indice de réfraction, UV-visible et par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).

L'évaluation de l'effet d'inhibiteur de l'huile essentielle a été étudiée par la méthode gravimétrique et électrochimique.

IV.2. Matériaux étudiés

Nous avons travaillé avec deux métaux qui sont :

IV.2.1. Le titane

Le matériau utilisé dans ce travail est le titane commercialement pur (Ti-CP) grade 4, sous forme de plaque, découpé ensuite aux dimensions souhaitées. La composition du Ti-CP est indiquée dans le tableau IV.1.

Les échantillons à caractériser sont découpés en forme parallélépipédique. Les dimensions de ces échantillons sont : (1,43 cm \times 0,86 cm \times 0,1cm), (3 cm \times 0,85 cm \times 0,1 cm) et (1,8 cm \times 1,4 cm \times 0,1 cm). Ils sont ensuite dégraissés au chloroforme, avant d'être polis mécaniquement jusqu'à un papier abrasif de grade 1200 avant de subir un second polissage électrochimique afin d'obtenir une surface polie.

Tableau IV.1: Composition élémentaire en fraction molaire du titane commercialement pur (Ti-CP).

Eléments	Fe	O	C	H	N
% molaire	< 0,25	< 0,15	< 0,08	< 0,0125	< 0,06

IV.2.1. L'aluminium

Le deuxième matériau employé dans cette étude est l'aluminium pur (98,51 % Al), fourni aussi sous forme de plaques découpées ensuite aux dimensions souhaitées. La composition est représentée dans le tableau IV.2.

Les échantillons à caractériser sont découpés en formes parallélépipédiques. Les dimensions de ces échantillons sont : (1,5 cm × 1,3 cm × 0,1 cm), (1,62 cm × 1,06 cm × 0,1 cm) et (1,25 cm × 1 cm × 0,1 cm). Ils sont ensuite dégraissés avec du chloroforme, puis polis mécaniquement jusqu'à l'obtention d'une surface lisse à l'aide d'un papier abrasif de grade 1200. Ensuite, un polissage électrochimique est effectué pour obtenir une surface parfaitement polie.

Tableau IV.2 : Composition élémentaire en fraction massique de l'aluminium pur.

Eléments	Al	Mn	Cu	Si	Fe
% massique	98,51	0,674	0,016	0,565	0,202

IV.2.2. Milieu d'essai

IV.2.2.1. Préparation de la solution corrosive H₂SO₄ (1M)

La caractérisation électrochimique a été effectuée dans une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (1M) préparée au laboratoire par la dissolution de 55 ml de H₂SO₄ dans un litre d'eau distillée (Fig. IV.1).



Figure. IV.1 : Préparation de la solution corrosive H_2SO_4 (1M).

IV.2.2.2. Préparation de l'inhibiteur

L'inhibiteur utilisé dans cette étude est une huile essentielle de zeste de citron qui a été préparée par hydrodistillation comme il a été détaillé dans le chapitre III.

Après la préparation de la solution corrosive (H_2SO_4 (1M)) nous avons ajouté l'inhibiteur à différentes concentrations à cette solution.

IV.3. Méthodes de caractérisation de l'huile essentielle obtenue

IV.3.1. Caractérisation de l'huile essentielle par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) permet d'avoir des informations très intéressantes sur la structure d'une molécule. Elle représente une excellente technique d'analyse qualitative.

Le spectre infrarouge a été obtenu par un spectromètre, type Perkin Elmer Spectrum One, piloté par un microordinateur menu d'un logiciel d'acquisition des données.

Quelques gouttes d'huile essentielle du citron sont diluées dans le chloroforme puis déposées entre deux pastilles de H_2SO_4 (1M) que l'on place sur un support adapté dans le spectromètre. Ces pastilles sont transparentes à la lumière infrarouge et n'introduisent pas de bandes supplémentaires dans le spectre enregistré.

Les principales absorptions caractéristiques de l'huile essentielle du citron dans l'IR sont :

- Une bande d'absorption dans la gamme 620-810 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison (C-H) de la fonction aromatique.
- Elongation à 1200 cm^{-1} correspond de liaison hydroxyle (C-O) de l'alcool tertiaire.
- Elongation de la liaison (C=H) avec une bande de 1460 cm^{-1} approximativement correspond au groupement aromatique.
- Une autre bande forte à 1738 cm^{-1} entre 1730-1750 cm^{-1} attribuée à élongation de liaison du groupement carbonyle (C=O), sont caractéristique aux vibrations de fonction esters aliphatique.
- Elongation symétrique de la liaison (C-H) avec une bande de 2852 cm^{-1} est approximativement égale à 2850 cm^{-1} correspond au groupement (—CH₂—) des alcanes.
- Une bande large et forte à 2927 cm^{-1} correspond probablement à élongation de liaison hydroxyle (O-H) de l'acide carboxylique.
- Une bande d'absorption dans la gamme 3010-3500 cm^{-1} attribuée à l'élongation de la liaison (N-H) des amines secondaires.
- Elongation d'intensité variable et fine de la liaison (O-H) libre de 3590 à 3650

Les constatations préliminaires sont prometteuses du fait que l'huile essentielle étudiée contient des alcaloïdes, des flavonoïdes, des tanins, des anthocyanes et des saponosides. Cette composition chimique apparait souvent dans des inhibiteurs de corrosion organiques [1,2].

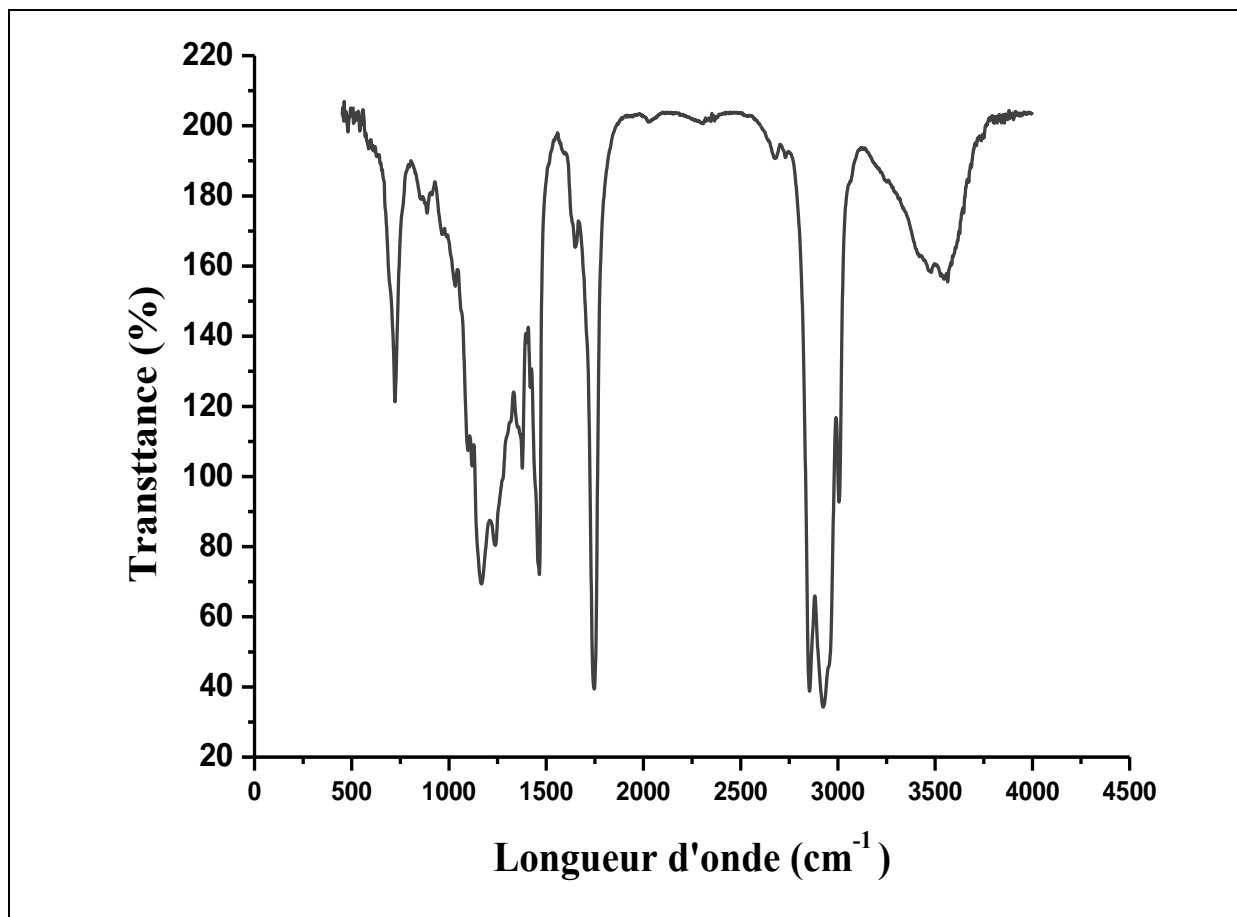


Figure. IV.2 : Spectre infrarouge (IR-TF) de l'huile essentielle de citron.

IV.3.2. Caractérisation de l'huile essentielle par spectroscopie UV- visible

Les mesures par spectroscopie UV- visible sont effectuées au laboratoire de l'usine EL-Hadjar de Annaba, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type LANGE DR 6000, équipé d'une cuve en quartz de 1 cm d'épaisseur.

Le spectre UV- visible de l'huile essentielle obtenu est illustré par la Figure IV.3. On signale par ailleurs, que le solvant utilisé est le cyclohexane.

Les analyses par UV-visible révèlent la présence d'un pic à une bande d'absorption intense aux alentours de 240 nm. Cette absorption peut être expliquée par la présence de composé benzénique.

L'huile essentielle de Citron est principalement composée de monoterpènes, notamment le limonène, le β -pinène et le γ -terpinène, qui sont responsables de son arôme caractéristique.

Ces composés peuvent présenter des spectres d'absorption dans l'UV à la longueur d'onde d'aux alentours 256 nm [1,2].

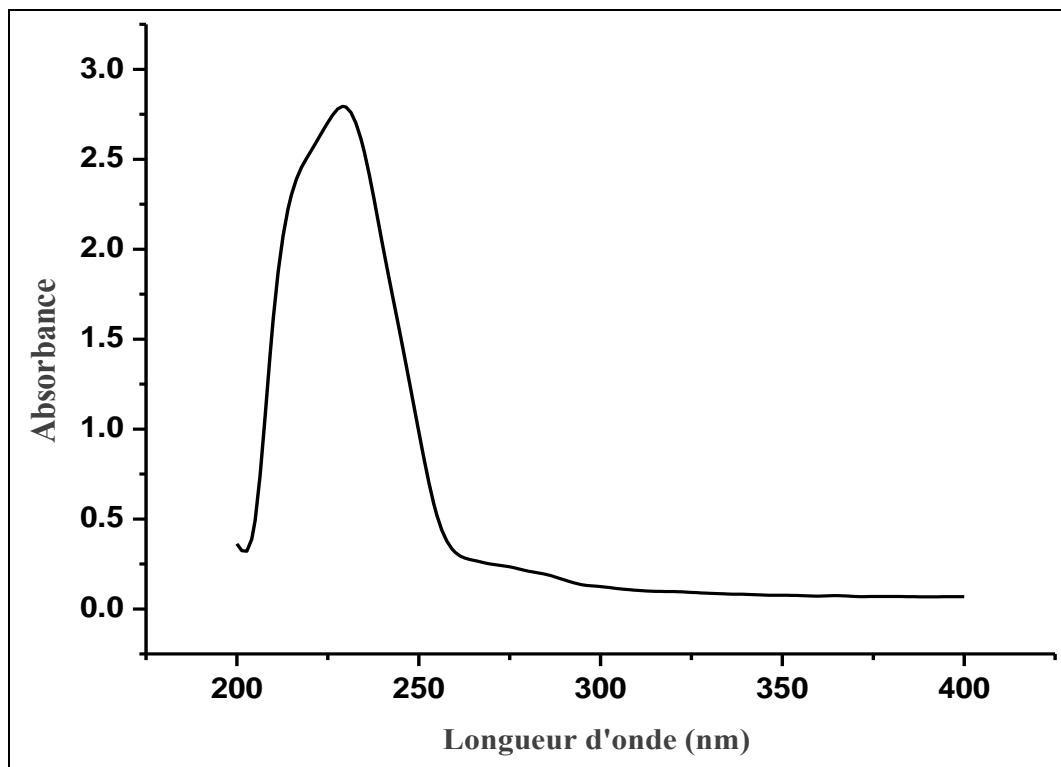


Figure IV.3 : Spectre UV- visible de l'huile essentielle de Citron.

IV.3.3. Caractérisation de l'huile essentielle par chromatographie sur couche mince (CCM)

L'analyse par chromatographie sur couche mince a été réalisée sur des plaques de gel de silice comme phase stationnaire, en utilisant plusieurs systèmes d'élution de polarité différente, comme phase mobile, dans cette caractérisation le dichlorométhane est choisi comme phase mobile.

L'analyse par chromatographie sur couche mince donne des informations sur les facteurs de rétention (R_f) des constituants chimiques et leur comportement à la lumière UV (254 nm).

Le chromatogramme (la plaque de CCM) de l'huile essentielle extraite, après révélation sous la lumière UV, a montré la présence de composé. Ces composés sont révélés sous forme de taches (Fig. IV.4).

Les résultats de l'analyse par CCM de l'huile essentielle sont résumés dans le tableau IV.3.



Figure IV.4 : Plaque CCM d'huile essentielle extraite des zestes de Citron.

Tableau IV.3 : Résultats obtenus par la CCM.

<i>Rapport frontal d'huile</i>	Rf ₁	Rf ₂
	0,061	0,877

IV.3.4. Indice de réfraction

L'indice de réfraction est utilisé pour l'identification et comme critère de pureté des huiles essentielles et de composés liquides divers. Chaque substance a son indice de réfraction spécifique. Plus l'indice de réfraction d'un produit est près de la valeur attendue, plus sa pureté est grande. Cette pureté est définie dans des intervalles considérés comme acceptable [2].

L'indice de réfraction a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre à la température de 18,2 °C (Fig. IV.5). L'indice de réfraction à T = 20°C est déterminé par la relation suivante :

$$n_a^{t'} = n_a^t + 0.0004(t' - t) \quad \text{IV.1}$$

Après utilisation du réfractomètre du laboratoire de Génie Chimique, Faculté des Science et de la Technologie, Université de Guelma, nous avons trouvé l'indice de réfraction de l'huile essentielle de citron égale à 1,474. Notons que cet indice de réfraction est supérieur à celle de l'eau distillée qui est de 1,3330. Ceci est probablement dû à la richesse d'huile

essentielle extrait de zeste de citron en composants qui possèdent la propriété de dériver la lumière polarisée.

On note également que l'indice de réfraction d'une huile essentielle varie essentiellement avec la teneur en monoterpènes et en dérivés oxygénés ; une forte teneur en monoterpènes donnera un indice de réfraction élevé.

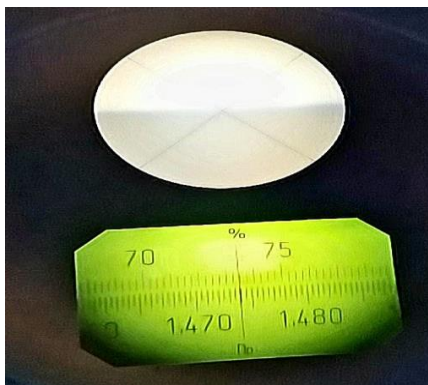


Figure. IV.5 : Image montrant la caractérisation par le réfractomètre.

IV.4. Méthodes d'étude de l'effet inhibiteur de l'huile essentielle sur la corrosion

L'étude de l'efficacité inhibitrice de l'huile essentielle de citron sur la corrosion du titane (Ti-CP) et l'aluminium pur dans le milieu acide H_2SO_4 (1M) a été évaluée par les deux méthodes suivantes :

- ❖ Méthode gravimétrique (perte de masse).
- ❖ Méthodes électrochimiques.

IV.4.1. Méthode gravimétrique

La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important. Cette méthode consiste à exposer des échantillons préparés à un milieu corrosif. Après décapage, dégraissage, rinçage et séchage, on pèse un échantillon de titane, son poids initial m_0 (g) à l'aide d'une balance analytique à 10 grammes d'erreurs, en suite on l'immerge dans une solution corrosive gardée à une température et concentration bien déterminées, puis on pèse l'échantillon de titane ou de l'aluminium après chaque rinçage et séchage, on note ainsi le poids final m_1 , après ces étapes et on calcule la vitesse de corrosion.

IV.4.2. L'étude de l'effet inhibiteur de l'huile essentielle sur la corrosion de titane

✚ Matériels

- Des béchers de 250 et 100 ml.
- Des fils isolés en nylon utilisés comme support des échantillons.
- Une tronçonneuse à disque en lubrifiant utilisée pour le coupage des échantillons.
- Un papier film
- Des papiers abrasifs (SAIT) de granulométrie (P 60, P 320, P 400, P 1200) utilisés pour le polissage des échantillons.
- Une balance de précision (OHAUS Shanghai).

✚ Les étapes de préparation des échantillons sont :

- Polissage des échantillons du titane au papier abrasif au carbure de silicium de granulométrie décroissante (du grain 60 jusqu'au 1200). Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'éthanol puis rincés à l'eau distillée et séchés. A la fin de l'opération de préparation de la surface, on obtient des échantillons qui ont l'aspect d'un miroir (Fig. IV.6) ;
- Un rinçage à l'eau distillée, puis un dégraissage à l'acétone et un rinçage à l'eau distillée ;
- Un séchage sous un flux d'air pour éviter toute sorte de réaction entre l'eau distillée et la surface de l'échantillon avant les mesures.

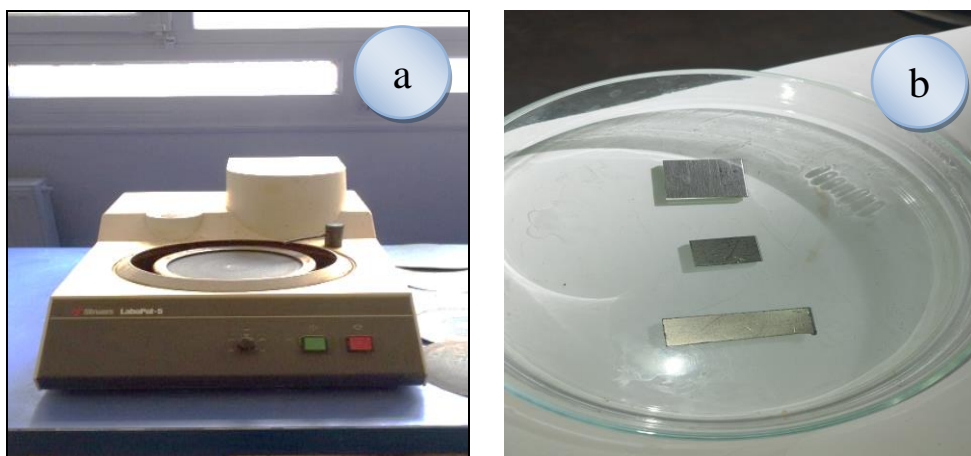


Figure IV.6 : Schéma représentant les étapes de préparation des substrats, a) La machine polisseuse, b) Les échantillons du titane (Ti-CP) obtenus après polissage.

IV.4.2.1. Effet de la concentration

L'évaluation de la stabilité de l'adsorption des inhibiteurs à la surface du titane a été réalisée par la mesure de perte de poids. La variation de la perte de masse du titane (Ti-CP) est déterminée après un temps d'immersion de 2 jours (48 heures) dans H_2SO_4 (1M) aéré à la température ambiante du laboratoire (25 ± 2 °C), avant et après addition d'huile essentielle de zestes de citron

Les échantillons de titane ont été immergés pendant 48 heures dans des solutions de concentrations en inhibiteur de 0,1 g ; 0,3 g ; 0,5 g ; 1g ; 1,5 g et 2 g. Les valeurs de V_{corr} et E (%) ont été calculées à l'aide des équations III.2, III.3 et III.4.



Figure IV.7: Schéma montrant l'essai de corrosion sur le titane.

La variation de la vitesse de corrosion (V_{corr}) et le pourcentage d'inhibition E (%) ont été déterminés à partir des mesures de la perte de poids du le titane dans le milieu corrosif à la température ambiante du laboratoire (25 ± 2 °C) en présence d'huile essentielle de zeste de citron (HE) (Tableau IV.4).

Le taux de recouvrement (θ) a été calculé pour différentes concentrations de molécules inhibitrices dans la solution H_2SO_4 (1M) aérée. Les résultats obtenus révèlent que la valeur de (θ) augmente avec l'addition de l'huile essentielle de zeste de citron (Tableau IV.4).

Tableau IV. 4 : Vitesse de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement en absence et en présence de l'huile essentielle de Citron sur le titane.

Piece	Masse initiale	Surface (cm ²)	Δm	C (g/L)	$V_{corr} \cdot 10^{-5}$ (g/cm ² h)	E (%)	Θ
01	0,5641	1,287	0,0025	0	4,04	/	/
			0,0016	0,1	2,59	35	0,35
			0,0004	1	0,64	84	0,84
02	1,0734	2,55	0,0021	0	1,71	/	/
			0,0014	0,3	1,14	33	0,33
			0,0005	1,5	0,40	76	0,758
03	1,1445	2,52	0,0029	0	2,39	/	/
			0,0011	0,5	0,90	62	0,623
			0,0002	2	0,16	93	0,927

L'addition des inhibiteurs au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion (V_{corr}) du titane. En effet, la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice (E%) croît avec la concentration en inhibiteur (Fig. IV.8 et Fig. IV.9).

Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction des inhibiteurs avec la surface du métal, il résulte de l'absorption des molécules sur la surface du métal.

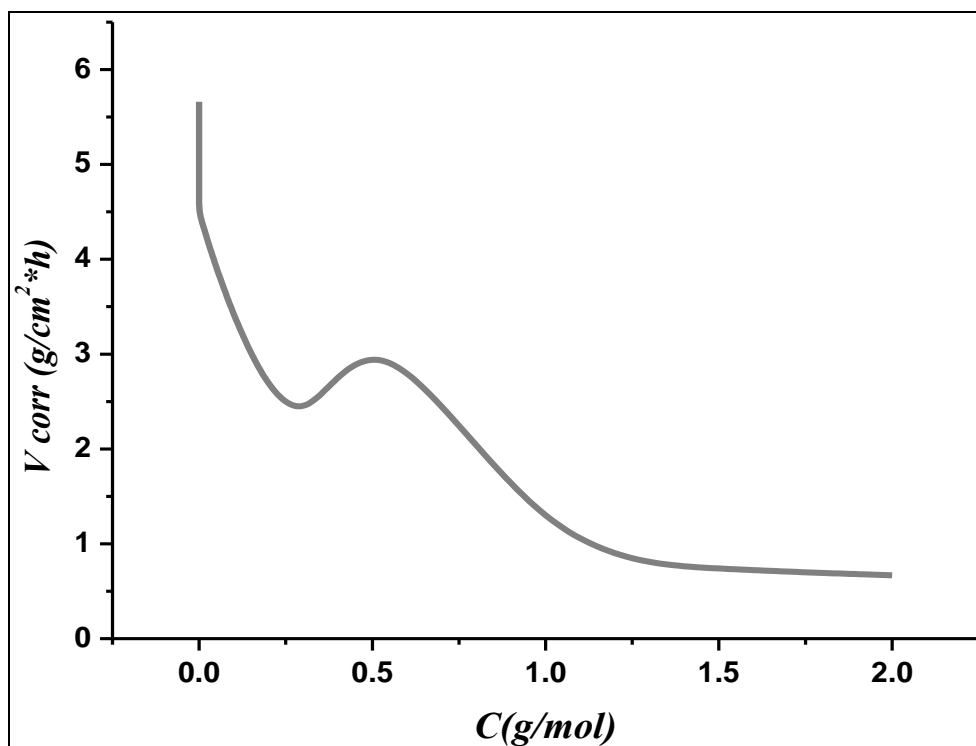


Figure IV.8 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur.

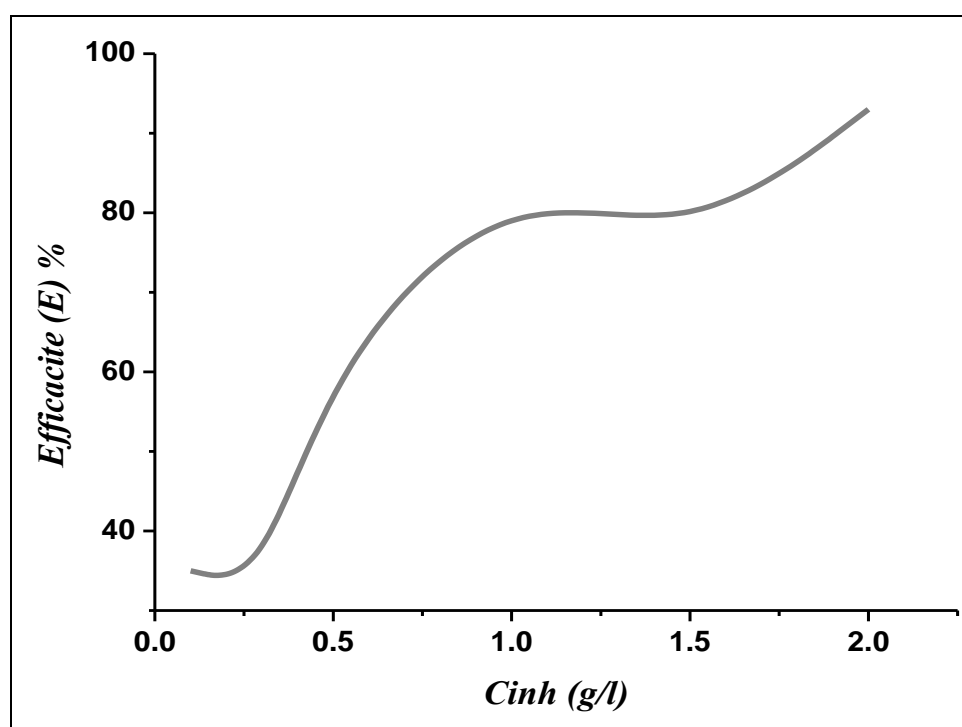


Figure IV.9 : Effet de la concentration d'huile essentielle de zestes de citron sur l'efficacité inhibitrice (E) de la corrosion du titane dans la solution H_2SO_4 (1M) aérée.

IV.4.2.2. Isotherme d'adsorption

L'adsorption de molécules organiques fournit des informations sur l'interaction entre les Molécules adsorbées elles-mêmes ainsi que leur interaction avec la surface de l'électrode. Des mesures ont été effectuées pour connaître le type d'adsorption de l'inhibiteur. Dans la littérature il existe une gamme de modèles d'isothermes tels que Langmuir, Temkin, Frumkin etc.

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir suppose qu'il existe, à la surface, un nombre fixe de sites énergétiquement identiques. Chacun des sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, le modèle suppose que les interactions entre particules adsorbées sont négligeables et, par conséquent, l'énergie d'adsorption est considérée comme constante.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir se représente graphiquement comme une fonction linéaire. Le tableau IV.4 représente les paramètres de Langmuir à savoir, θ et C_{inh} .

D'après la Figure IV.10, on constate que la valeur du coefficient de corrélation linéaire de l'isotherme de Langmuir est très proche de 1. Ceci confirme que l'adsorption de l'huile essentielle de Citron sur la surface de du titane (TI-CP) obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche sur la surface métallique, réduisant le contact avec l'électrolyte et que les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables [3].

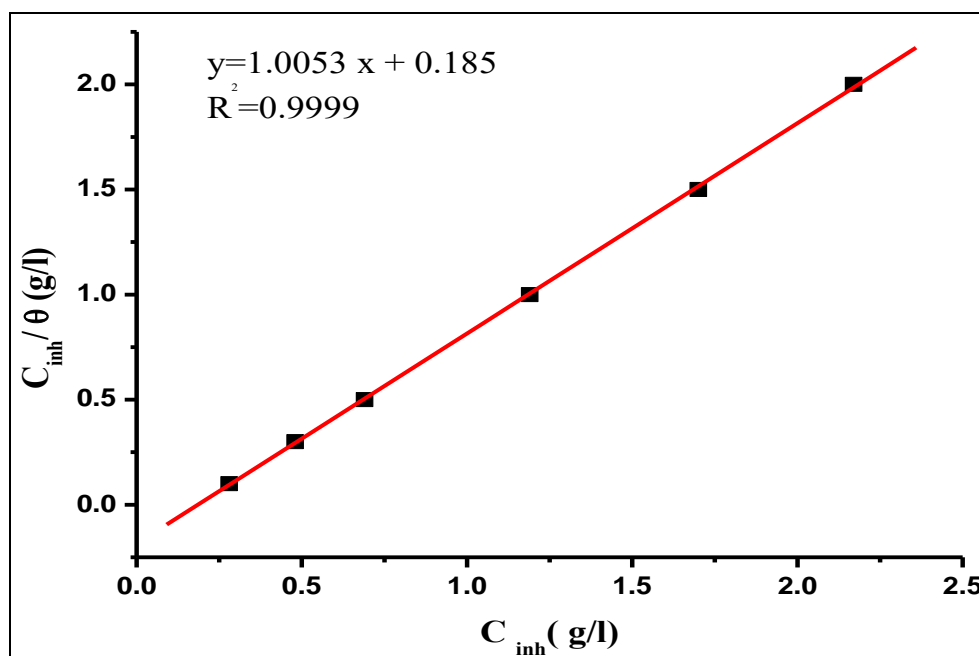


Figure IV.10: Isotherme d'adsorption de Langmuir du titane dans la solution H₂SO₄ (1M) aérée.

IV.4.2.3. Effet de la température

La température est un facteur déterminant de la stabilité d'un inhibiteur dans un milieu agressif. Les opérations de décapage sont habituellement effectuées à des températures élevées. L'augmentation de la température peut favoriser la désorption de l'inhibiteur et conduire à une rapide dissolution des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion.

Afin de déterminer l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur de l'huile essentielle de zeste de citron, nous avons effectué des tests à différentes températures (293,15 ; 303,15 K; 313,15 K; 323,15 K) sans et avec plusieurs concentrations en 0,1g/L ; 0,3g/L et 0,5g/l, d'huile essentielle du citron dans le milieu corrosif (H_2SO_4 (1M)), le temps d'immersion est maintenu constant ($t_{im} = 1$ heure).

Pour connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons réalisé une série de mesures que nous présentons dans le tableau IV.5, IV.6, IV.7.

Tableau IV.5 : Variation de la vitesse de corrosion du titane en fonction de la température dans le milieu acide H_2SO_4 (1M) à C = 0,1 g/L.

T (K)	Δm	Vcorr. 10^{-5} sans inhibiteur	Vcorr. 10^{-5} avec inhibiteur	E (%)
293,15	0,0005	3,86	1,98	52
303,15	0,0008	6,55	3,17	46
313,15	0,0011	9,8	4,36	40
323,15	0,0014	13,4	7,29	34

Tableau IV.6 : Variation de la vitesse de corrosion du titane en fonction de la température dans le milieu acide H_2SO_4 (1M) à C =0,3 g/L.

T (K)	Δm	Vcorr. 10^{-5} sans inhibiteur	Vcorr. 10^{-5} avec inhibiteur	E (%)
293,15	0,0003	3,86	1,17	60
303,15	0,0005	6,55	1,96	52
313,15	0,0010	9,8	3,92	45
323,15	0,0012	13,4	5,21	39

Tableau IV.7 : Variation de la vitesse de corrosion du titane en fonction de la température dans le milieu acide H₂SO₄ (1M) à C =0,5 g/L.

T (K)	Δ m	Vcorr.10 ⁻⁵ sans inhibiteur	Vcorr.10 ⁻⁵ avec inhibiteur	E (%)
293,15	0,0002	3,86	1,55	72
303,15	0,0004	6,55	3,10	64
313,15	0,0008	9,8	4,97	60
323,15	0,0009	13,4	6,21	57

La dépendance de type Arrhenius observée entre la vitesse de corrosion et la température, nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion, à différentes températures, en absence et en présence d'huile essentielle de citron selon la relation IV.2 [4].

$$\ln(V) = \ln(A) - \frac{E_a}{R T} \quad \text{IV.2}$$

E_a: Energie d'activation de la réaction

A: Facteur préexponentiel

R: Constante des gaz parfaits (R = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T: Température en Kelvin

A partir des droites ln V= f (1/T) on peut déterminer l'énergie d'activation en utilisant des régressions linéaires simples de forme : y = ax + b où a = -E_a/R

La figure IV.11 représente le tracé en coordonnées d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion du titane dans la solution H₂SO₄ (1M) aérée, en l'absence et en présence d'huile essentielle.

On remarque que l'augmentation de la température diminue l'efficacité inhibitrice des composés considérés. Ce qui suggère que leurs adsorptions à la surface de l'échantillon sont de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente. Ceci a été confirmé par la détermination de l'énergie d'activation (E_a). En effet, la valeur de l'énergie d'activation en présence de l'huile essentielle de citron, qui était 18,33 kJmol⁻¹ en absence de

cette huile ; devient $34,13 \text{ kJ mol}^{-1}$ dans le cas de $C_{inh} = 0,1 \text{ g/L}$ (Tableau IV.8). Ces valeurs sont en accord avec les données de la littérature [5, 6].

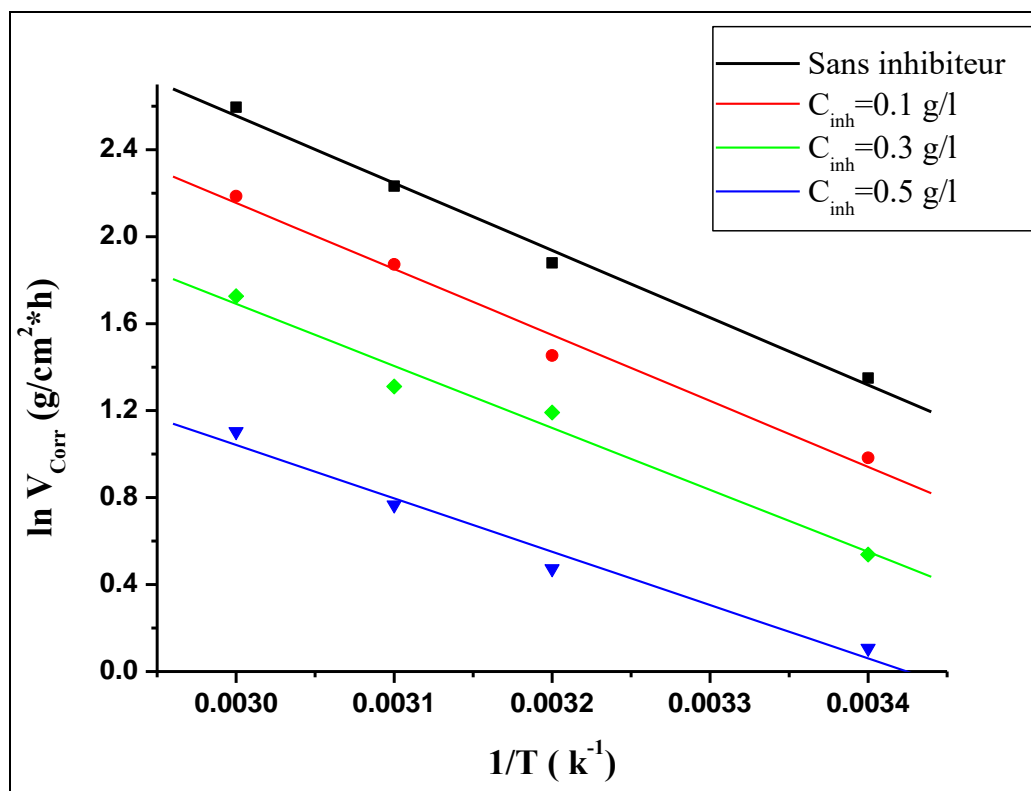


Figure IV.11: Droites d'Arrhenius de $\ln V$ en fonction de la température sans et avec inhibiteur à différentes concentrations.

Tableau IV.8 : Variation de l'énergie d'activation (E_a) de l'huile essentielle sur la surface de l'aluminium à différentes températures pour $t_{im} = 1$ heure.

	La pente $-E_a/R$	$E_a \text{ (KJ. Mol}^{-1}\text{)}$
Sans inhibiteur	-2275,6	18,33
Avec inhibiteur de 0,1 g/L	-2913,8	24,33
Avec inhibiteur de 0,3 g/L	-3658,1	30,41
Avec inhibiteur de 0,5 g/L	4105,3	34,13

IV.4.3 L'étude de l'effet inhibiteur de l'huile essentielle sur la corrosion d'aluminium

✚ Matériels

- Des béchers de 250 et 100 ml.
- Des fils isolés en nylon utilisés comme support des échantillons.
- Une tronçonneuse à disque en lubrifiant utilisée pour le coupage des échantillons.
- Un papier film
- Des papiers abrasifs (SAIT) de granulométrie (P 60, P 320, P 400, P 1200) utilisés pour le polissage des échantillons.
- Une balance de précision (OHAUS Shanghai).

✚ Les étapes de préparation de l'échantillon d'aluminium sont :

Nous suivons les mêmes étapes qu'avec le titane (polissage, rinçage, séchage).

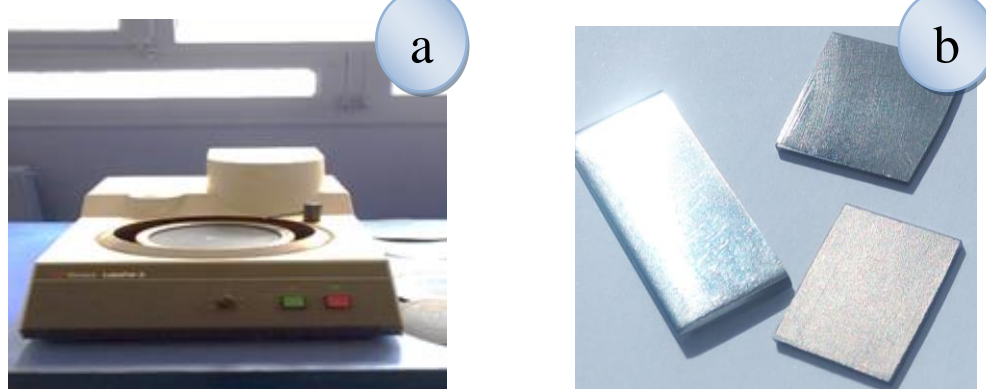


Figure. IV.12 : Schéma représentant les étapes de préparation des substrats, a) La machine polisseuse, b) Les échantillons d'aluminium pur obtenus après polissage.

IV.4.1. Effet de la concentration

L'évaluation de la stabilité de l'adsorption des inhibiteurs à la surface d'aluminium pur a été réalisée par la méthode gravimétrique. La variation de la perte de masse du d'aluminium pur est déterminée après un temps d'immersion de 2 jours (48 heures) dans la solution acide H_2SO_4 (1M) aérée à la température ambiante du laboratoire (25 ± 2 °C), avant et après addition d'huile essentielle de de citron.



Figure IV.13: Schéma montrant l'essai de corrosion de l'aluminium dans la solution corrosive.

Les échantillons de titane ont été immergés pendant 48 heures dans des solutions de concentrations en inhibiteur de 0,1 g ; 0,3g ; 0,5 g ; 1g ; 1,5 g et 2 g. Les valeurs de V_{corr} et E (%) ont été calculées à l'aide des équations (III.2, III.3 et III.4).

Les résultats obtenus de la variation de la vitesse de corrosion (V_{corr}), le pourcentage d'inhibition E (%) et le taux de recouvrement (θ) de l'aluminium immergé dans la solution acide (H_2SO_4 (1M)) après l'addition de l'huile essentielle de zeste de citron, sont notés dans le Tableau IV.9.

Tableau IV. 9 : Vitesse de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrement en absence et en présence de l'huile essentielle de Citron : Etude effectuée sur l'aluminium.

Piece	Masse initial	Surface (cm ²)	Δm	C (g/L)	$V_{\text{corr}} \cdot 10^{-1}$ (g/cm ² h)	E (%)	θ
01	3,0096	1,95	0,0042	0	4,487	/	/
			0,0031	0,1	3,311	26,20	0,262
			0,0008	1	0,854	80	0,809
02	2,6401	1,71	0,0037	0	4,50	/	/
			0,0016	0,3	1,94	56	0,568
			0,0006	1,5	0,73	83	0,837
03	1,8835	1,25	0,0034	0	5,66	/	/
			0,0022	0,5	3,66	35	0,353
			0,0004	2	0,667	88	0,881

L'addition des inhibiteurs au milieu corrosif a une influence sur la vitesse de corrosion (V_{corr}) d'aluminium. En effet, l'efficacité inhibitrice (E%) croît avec la concentration en inhibiteur (Fi. IV.14, IV.15).

Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction des inhibiteurs avec la surface du métal, il résulte de l'absorption des molécules sur la surface du métal.

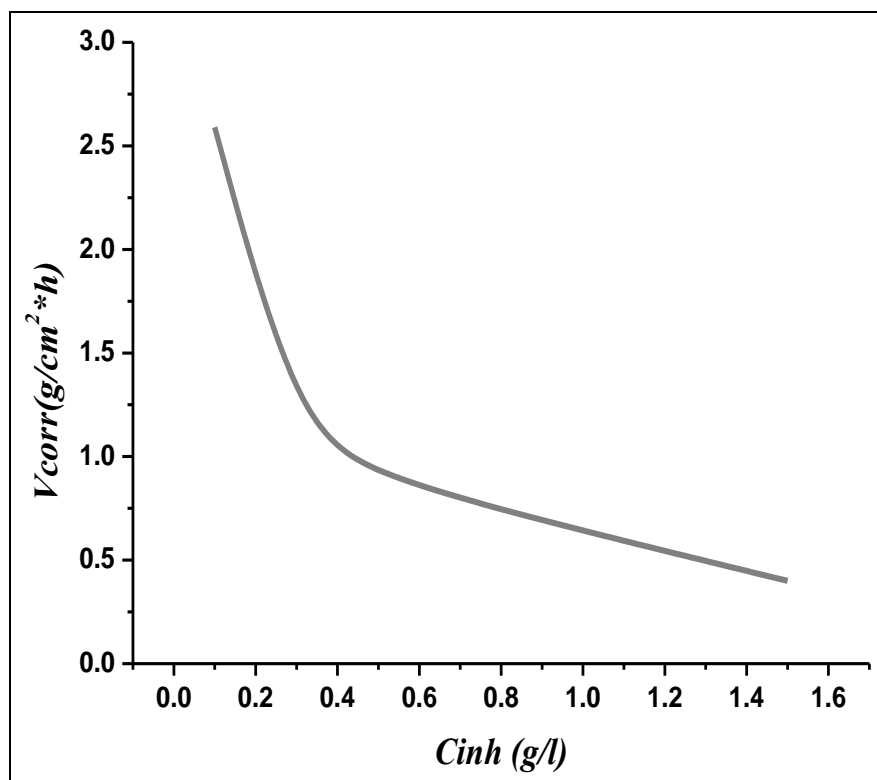


Figure IV.14 : Variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur.

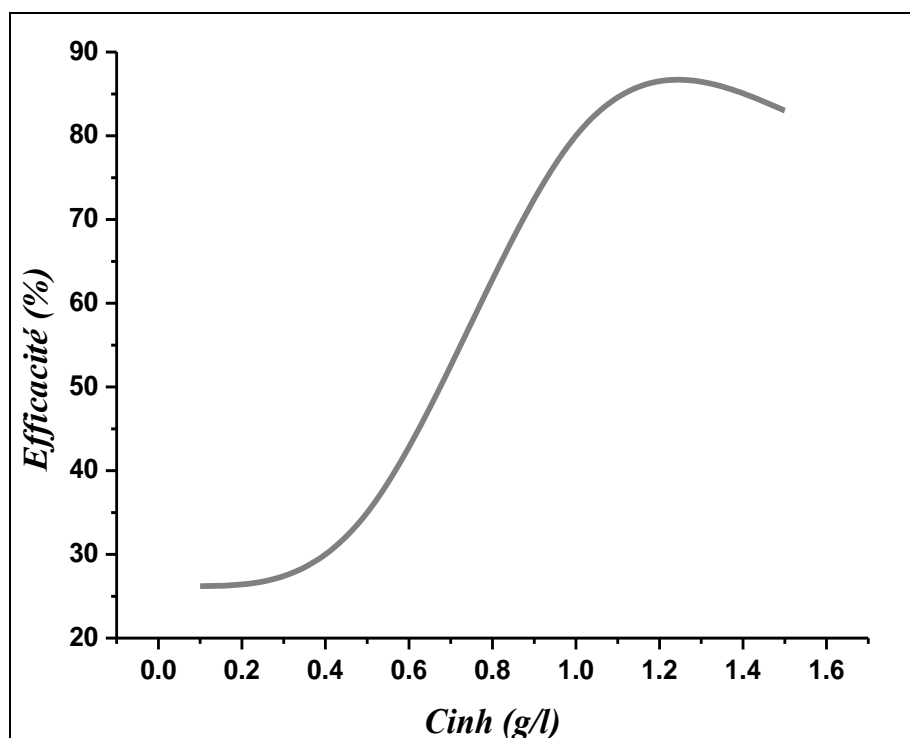


Figure IV.15 : Effet de la concentration d'huile essentielle de citron sur l'efficacité inhibitrice (E) de la corrosion sur l'aluminium dans la solution acide H_2SO_4 (1M) aérée.

IV.4.3.2. Isotherme d'adsorption

D'après la figure IV.16, on constate que la valeur du coefficient de corrélation linéaire de l'isotherme de Langmuir est très proche de 1. Ceci confirme que l'adsorption de l'huile essentielle de citron sur la surface d'aluminium obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Ce modèle suppose que l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une monocouche sur la surface métallique, réduisant le contact avec l'électrolyte et que les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables [3].

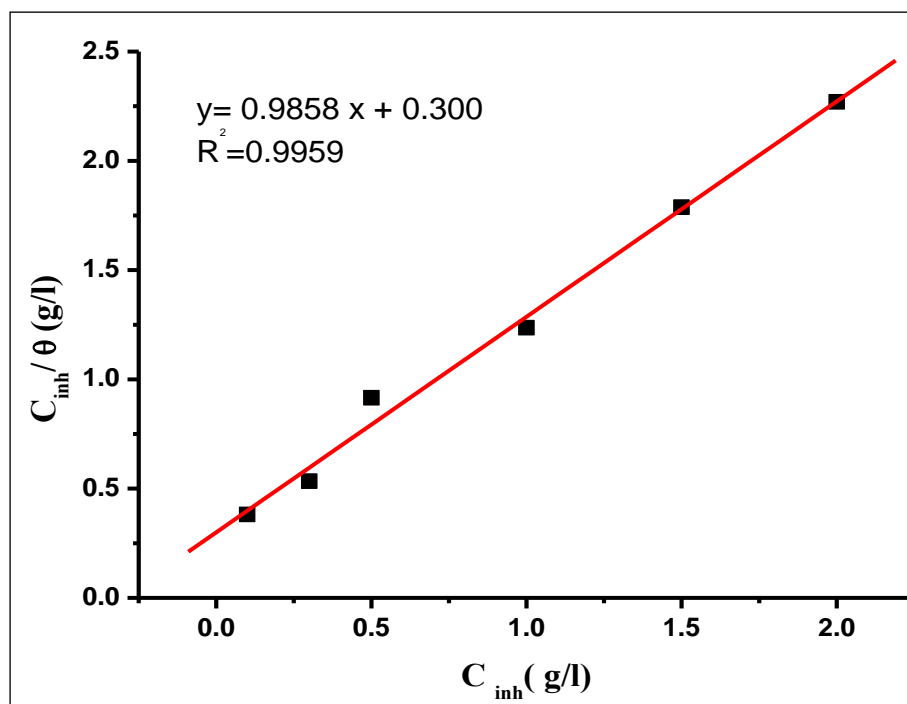


Figure IV.16 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'aluminium pur dans la solution H_2SO_4 (1M) aérée.

IV.4.2.3. Effet de la température

On détermine l'effet de la température sur le pouvoir inhibiteur de l'huile essentielle de zeste de citron sur l'aluminium, nous appliquons les mêmes séries de tests que nous avons appliqués sur le titane à la même température et les mêmes concentrations d'huile essentielle de citron dans le milieu corrosif (H_2SO_4 (1M)), le temps d'immersion est maintenu constant ($t_{im} = 1$ heure).

Pour connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion, nous avons réalisé une série de mesures que nous présentons dans le tableau IV.10, IV.11, IV.12.

Tableau IV.10 : Variation de la vitesse de corrosion d'aluminium en fonction de la température dans le milieu acide H₂SO₄ (1M) à C =0,1 g/L.

T (K)	Δm	V _{corr} .10 ⁻⁵ sans inhibiteur	V' _{corr} .10 ⁻⁵ avec inhibiteur	E (%)
293,15	0,0008	13,6	6,4	52
303,15	0,0011	16,2	9,8	39
313,15	0,0014	18,87	13,1	30
323,15	0,0019	23,1	17,21	25

Tableau IV.11: Variation de la vitesse de corrosion d'aluminium en fonction de la température dans le milieu acide H₂SO₄ (1M) à C =0,3 g/L.

T (K)	Δm	V _{corr} .10 ⁻⁵ sans inhibiteur	V' _{corr} .10 ⁻⁵ avec inhibiteur	E (%)
293,15	0,0005	13,6	2,53	58
303,15	0,0007	16,2	4,5	46
313,15	0,0011	18,87	9,43	33
323,15	0,0015	23,1	14,3	28

Tableau IV.12: Variation de la vitesse de corrosion d'aluminium en fonction de la température dans le milieu acide (H₂SO₄ (1M)) à C =0,5 g/L.

T (K)	Δm	V _{corr} .10 ⁻⁵ sans inhibiteur	V' _{corr} .10 ⁻⁵ avec inhibiteur	E (%)
293,15	0,0003	13,6	1,4	72
303,15	0,0005	16,2	3,7	51
313,15	0,0009	18,87	7,2	37
323,15	0,0013	23,1	11,4	32

La figure IV.17 représente le tracé en coordonnées d'Arrhenius de la vitesse moyenne de corrosion de l'Aluminium dans la solution H₂SO₄ (1M) aérée, en l'absence et en présence d'huile essentielle en plusieurs inhibiteurs (0,1 g/L ; 0,3 g/L ; 0,5 g/L).

On remarque que l'augmentation de la température diminue l'efficacité inhibitrice des composés considérés. Ce qui suggère que leurs adsorptions à la surface de l'échantillon sont de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente. Ceci a été confirmé par la détermination de l'énergie d'activation (E_a).

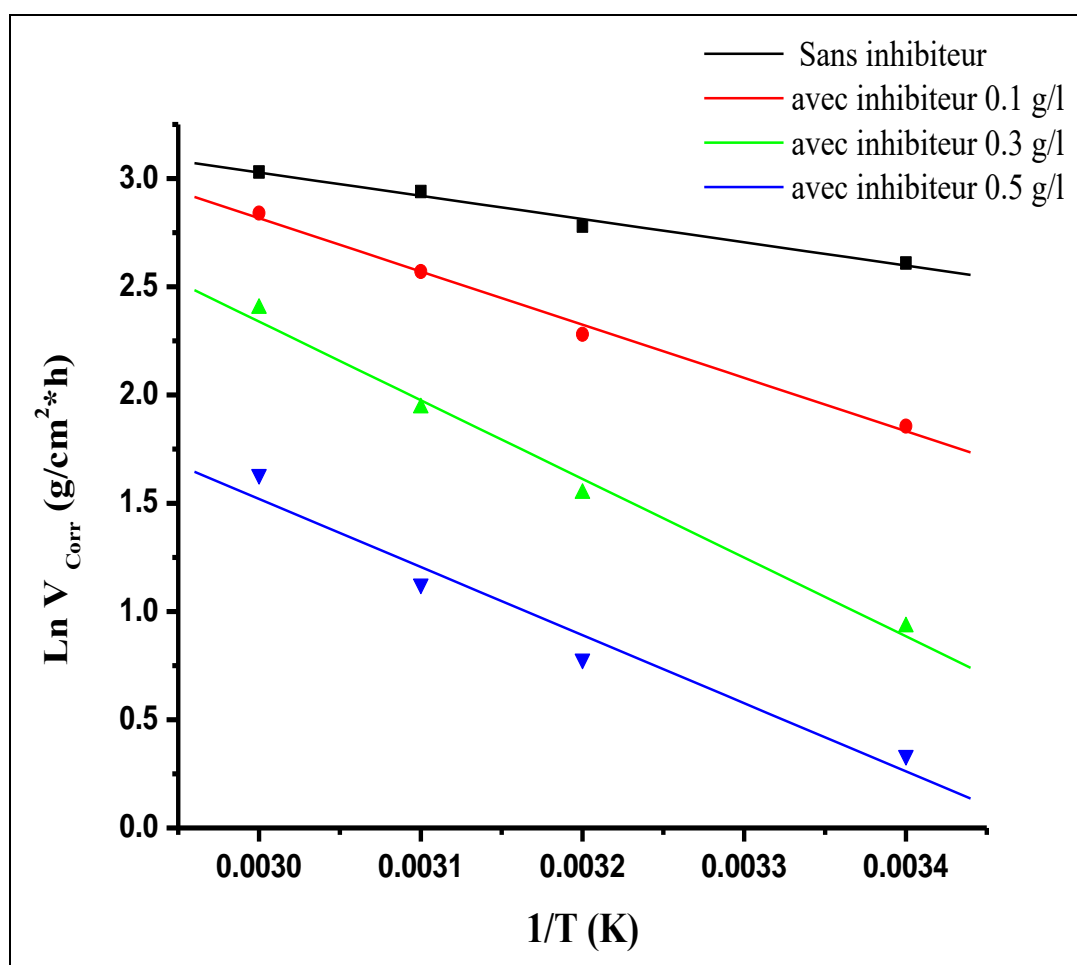


Figure IV.17: Droites d'Arrhenius de $\ln V$ en fonction de la température sans et avec inhibiteur à différentes concentrations.

En effet, le tableau IV.13 présente la variation de l'énergie d'activation E_a en présence de l'huile essentielle de citron à plusieurs concentration (0,1 g/L ; 0,3 g/L ; 0,5 g/L) et en absence de cette huile. Ces valeurs augmentent avec l'augmentation de la concentration de C_{inh} , ceci est en accord avec les données de la littérature [4- 6].

Tableau IV.13 : Variation de l'énergie d'activation (E_a) de l'huile essentielle sur la surface de l'aluminium à différentes températures pour $t_{im} = 1$ heure.

	La pente $-E_a/R$	E_a (KJ. mol ⁻¹)
Sans inhibiteur	-1985,2	16,50
Avec inhibiteur de 0,1 g/L	-2488,5	20,68
Avec inhibiteur de 0,3 g/L	-3395,3	28,22
Avec inhibiteur de 0,5 g/L	-3955,2	32,88

IV.5. Méthodes électrochimiques

Cette partie a été réalisée au niveau du laboratoire pédagogique, Département Génie des Procédés, Université de Guelma.

Dans le cadre des manipulations liées à ce travail, nous avons utilisé une cellule analytique en verre simple. La cellule est recouverte d'un couvercle muni des ouvertures permettant d'y placer les électrodes et le thermomètre (Fig.IV.18, a). Un montage à trois électrodes est utilisé pour effectuer les caractérisations électrochimiques de notre travail. Ces électrodes sont [7, 8] :

- Une électrode de référence : L'électrode de référence utilisée au cours de toutes les manipulations de ce travail est l'électrode au calomel saturé (ECS) $Cl^-/Hg_2Cl_2/Hg$.
- Une contre-électrode (auxiliaire) : Au cours des manipulations électrochimiques, la contre électrode utilisée est un fil de platine de 0,5 cm².
- Une électrode de travail qui est l'échantillon qu'on veut le caractérisé dans cette étude.

Le dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et la réalisation des mesures électrochimiques est composé, en plus de trois électrodes nécessaires, d'un potentiostat équipé d'un générateur de signaux ou pilote, qui fait varier le potentiel ou le courant au cours du temps et d'un enregistreur. Le millivoltmètre et l'ampèremètre du potentiostat permettent de visualiser les variations du potentiel, entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et du courant circulant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire au cours de l'étude. Les trois électrodes sont reliées au potentiostat. Ce dernier est

piloté par un ordinateur, qui permet l'acquisition des données. Ces données sont traitées et enregistrées automatiquement, grâce à un logiciel (Power suite software).

L'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire ont été immergées dans la cellule électrochimique contenant la solution acide H_2SO_4 (1M) à 20 ± 2 °C.

L'électrode auxiliaire a fourni le courant à l'électrode de travail afin de la polariser. Le potentiel entre l'échantillon et l'électrode de référence a été contrôlé dans le test. L'ensemble est lié à un micro-ordinateur muni d'un logiciel permettant le tracé des courbes : $i = f(E)$. Une représentation schématique du montage expérimental décrit ci-dessus est proposée en figure IV. 18, b. Les mesures ont été effectuées jusqu'à obtenir trois essais reproductibles.

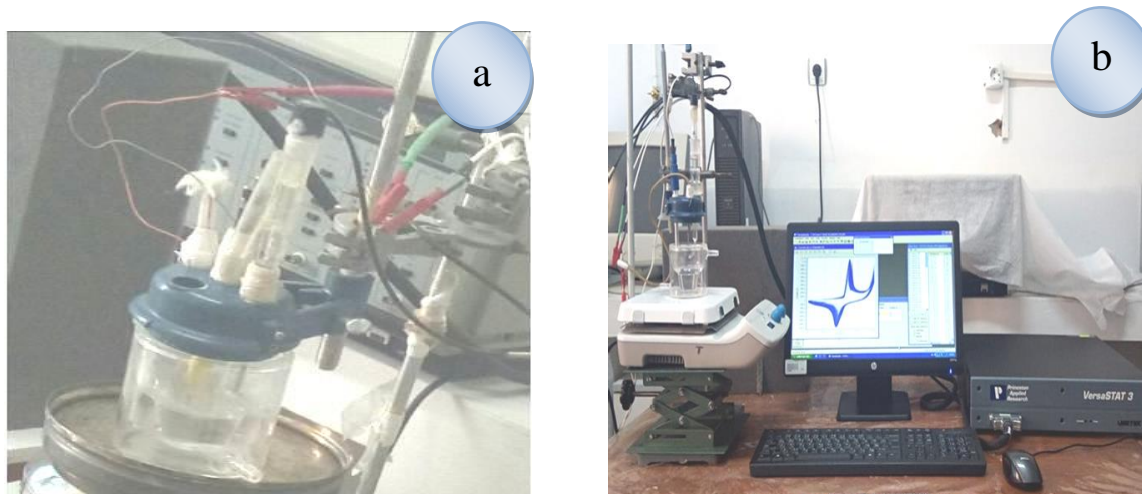


Figure IV.18 : Montage expérimental pour la réalisation des essais de corrosion au laboratoire pédagogique, Département Génie des Procédés, Université 8 mai 45 Guelma, a) cellule électrochimique, b) Chaîne électrochimique.

IV.5. 1. Courbes de polarisation potentiodynamique du titane

Les courbes de polarisation $\log i = f(E)$ nous ont permis de déterminer le potentiel de corrosion par l'exploration des droites de Tafel et la détermination du courant de corrosion. Ces courbes ont été effectuées sur le titane en absence et en présence d'huile essentielle de Citron.

D'après les courbes illustrées par la figure. IV.19, nous observons que l'échantillon de titane et de l'aluminium se passivent et présentent des paliers de passivation plus étendus et très larges. Ils présentent un comportement passif se traduit par le déplacement du potentiel

vers une valeur plus positive, -387,198 V/ECS pour le titane et - 406,089 V/ECS (Fig.IV.19, IV.20).

L'analyse de ces courbes montre que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout d'huile essentielle. En effet, l'ajout d'huile essentielle à la solution de H_2SO_4 (1M) aérée induit la diminution du courant correspondant à la dissolution du métal.

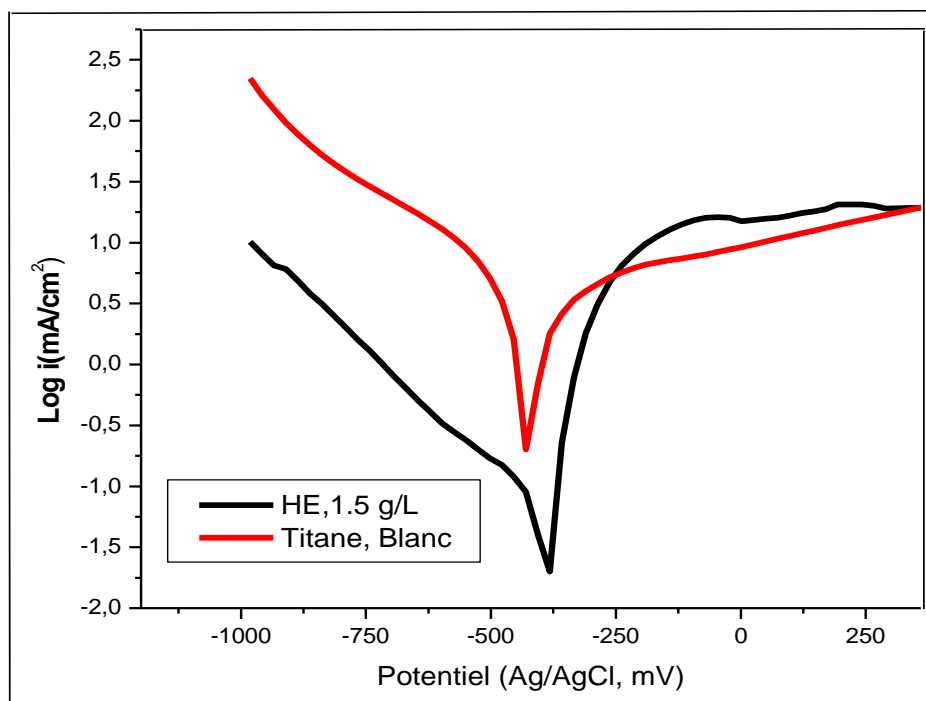


Figure IV.19 : Courbes de polarisation potentiodynamique du titane (Ti-CP) dans la solution d'acide sulfurique (1M) sans et avec addition d'huile essentielle de Citron.

IV.5. 2. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'aluminium

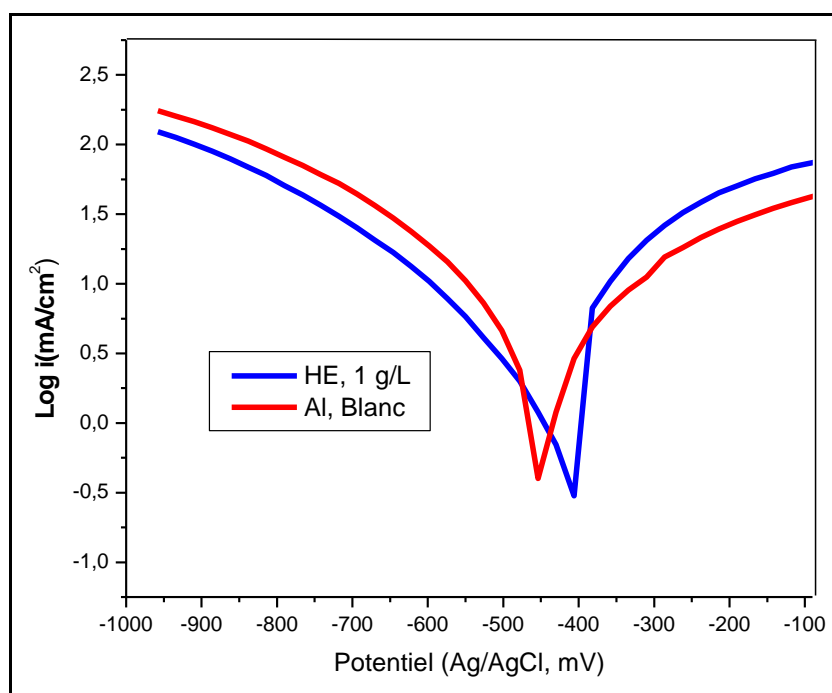


Figure IV.20 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'aluminium dans la solution acide H_2SO_4 (1M) sans et avec addition d'huile essentielle de Citron.

Tableau IV.14 : Les valeurs de potentiel et de densité de courant tirés des courbes de Tafel des figures IV.19 et IV.20.

Echantillons	Avec inhibiteur		Sans inhibiteur	
	E_{corr} (V/SCE)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (V/SCE)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)
CP-Ti	-387,198	0,020	- 428,945	-0,634
Al pur	- 406,089	0,288	- 455,292	-0,402

IV.6. CONCLUSION

L'extraction de l'huile essentielle de Citron (HE) a été réalisée par hydrodistillation. La valeur du rendement en huile essentielle de Citron était de 79,4 %. Cette valeur est identique à celles obtenues chez d'autres études de la même espèce. L'efficacité inhibitrice de corrosion se stabilise à partir d'une concentration de 2 g/L de l'HE de citron et atteint une valeur maximale de 72 % pour un temps d'immersion de 2 jours. Les mesures de perte de masse sont la première étape de l'étude de l'efficacité inhibitrice de l'HE sur le titane et

l'aluminium. Cependant, des mesures électrochimiques s'avèrent nécessaires, afin de mieux illustrer le mécanisme de l'inhibition et définir ainsi les différents paramètres de corrosion.

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice, aux valeurs élevées des concentrations de l'inhibiteur, suggère que plus de molécules de celui-ci sont adsorbées sur la surface du métal conduisant ainsi un recouvrement de surface plus large.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] Boukhatem M. N., Hamaid M. S., Saidi F., Hakim Y., Extraction, composition et propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle du Géranium Rosat (*Pelargonium graveolens* L.) cultivé dans la plaine de Mitidja (Algérie), *Revue Nature et Technologie*, 2010.
- [2] Benoudjit F., Maameri L., Ouared K., Evaluation of the quality and composition of lemon (*Citrus limon*) peel essential oil from an Algerian fruit juice industry, *Algerian Journal of Environmental Science and Technology December edition. Vol.6. No4. (2020) ISSN : 2437-1114, www.aljest.org*
- [3] Traikia A., Manssouri M., *Etude des caractéristiques physiques et chimiques des huiles essentielles du clou de girofle et de l'eucalyptus*, Mémoire de Master 2 en chimie physique et analytique, Université 08 Mai 1945, Guelma, 2020.
- [4] Salhi A., Chetouani A., Bouyanzer A., Amhamdi H., *The inhibitive action of Pistacia Lentiscus as a potial green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium*, Moroccan Journal of Chemistry, 4 N°4 1037-1051, 2016.
- [5] Ladouani H., *Inhibition de la corrosion du cuivre en milieu acide par les dérivés de dithioacétal de cétène*, Thèse de Magister, Université Mentouri, Constantine, 2011.
- [6] <https://www.alloprof.qc.ca>, consulté le 02/05/2024 à 16 :50.
- [7] Hegazy M.A., Abdallah M., Alfakeer M., Ahmed H., *Corrosion Inhibition Performance of a Novel Cationic Surfactant for protection of Carbon Steel Pipeline in Acidic Media*, Int. J. Electrochem. Sci. 13, 6824-6842, 2018.
- [8] Benarioua M., *Etude de l'Inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu acide par l'emploi d'inhibiteurs à base de plantes*, Thèse de Doctorat, Université de Mostefa Ben Boulaïd, Batna, 2019.

Conclusion générale



Conclusion générale

Le titane, l'aluminium et ses alliages trouvent une large variété d'applications conduisant à la combinaison des propriétés physiques, mécaniques et chimiques telles que les conductivités électrique et thermique, la densité basse, la ductilité élevée, la stabilité pour les traitements de surface, la bonne résistance à la corrosion, la facilité de recyclage.

La corrosion peut provoquer des dommages irréversibles à l'environnement et sur l'industrie. L'ampleur de la corrosion du métal dépend de la concentration et la nature de l'environnement agressif, la charge du métal et de sa nature, température du milieu, temps de contact et la présence ou l'absence d'inhibiteurs. L'utilisation des acides trouve une large application dans le domaine industriel, les principaux domaines d'applications étant le décapage ou le nettoyage et l'élimination de dépôts localisés (rouille, dépôts bactériens, tartre non uniformément réparti, etc...).

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus connues de protection contre la corrosion. L'efficacité de l'inhibiteur dépend de la nature du milieu, de l'état de la surface du métal, et de la structure de l'inhibiteur.

La plupart des composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, mais la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement.

En raison des préoccupations environnementales, les huiles essentielles et les extraits de plantes sont considérés de plus en plus comme une source d'inhibiteurs de corrosion verts. Ils sont biodégradables et respectueux de l'environnement.

Le premier objectif de ce travail a consisté à obtenir l'huile essentielle de Citron.

Le deuxième objectif était d'étudier les propriétés inhibitrices de l'huile essentielle obtenue sur le titane et l'aluminium dans une solution acide (H_2SO_4 (1M)) aérée.

L'analyse par UV-visible de la composition chimique de l'HE de citron, qui a été utilisé comme inhibiteur de corrosion dans cette étude, révèle la présence d'une bande d'absorption intense aux alentours de 250 nm. Cette absorption peut être expliquée par la présence de composés benzéniques. Ce résultat a été confirmé par l'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).

L'inhibition de la corrosion a été étudiée à l'aide de la perte de masse et les techniques de polarisation potentiodynamique.

L'extraction de l'huile essentielle de citron (HE) a été réalisée par hydrodistillation. La valeur du rendement en huile essentielle de Citron était de 79,4 %.

L'efficacité inhibitrice de corrosion se stabilise à partir d'une concentration de 2 g/L de l'HE de citron et atteint une valeur maximale de 72 % pour un temps d'immersion de 2 jours.

Nous avons constaté que l'adsorption de l'inhibiteur était compatible avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir pour les deux métaux étudiés (titane Ti-CP et aluminium pur).

D'après les courbes de polarisation, de l'aluminium et du titane dans la solution acide H_2SO_4 (1M) en absence et en présence de l'HE de citron, tracées à une vitesse de balayage de 1 mV/s, nous avons observé que l'augmentation de la concentration en inhibiteur pour ces deux métaux tend à déplacer le potentiel de corrosion vers le domaine positive.

Résumé

Le titane, l'aluminium et ses alliages trouvent une large variété d'applications conduisant à la combinaison des propriétés physiques, mécaniques et chimiques telles que les conductivités électrique et thermique, la densité basse, la ductilité élevée, la stabilité pour les traitements de surface, la bonne résistance à la corrosion, la facilité de recyclage.

Les produits naturels tels que les extraits et les huiles essentielles de plantes semblent être une alternative écologique idéale pour remplacer les traditionnels inhibiteurs de corrosion. Ces huiles et ces extraits de plantes sont devenus une source d'inhibiteurs, écologiques qui garantissent une efficacité élevée à un prix moins cher.

Le premier objectif de ce travail a consisté à obtenir l'huile essentielle de Citron (HE).

Le deuxième objectif était d'étudier les propriétés inhibitrices d'huile essentielle obtenue sur le titane et l'aluminium dans la solution acide H_2SO_4 (1M) aérée.

L'inhibition de la corrosion a été étudiée à l'aide de la perte de masse, et les techniques de polarisation potentiodynamique.

L'analyse par UV-visible de la composition chimique de l'HE de citron, qui a été utilisé comme inhibiteur de corrosion dans cette étude, révèle la présence d'une bande d'absorption intense aux alentours de 250 nm. Cette absorption peut être expliquée par la présence de composés benzéniques. Ce résultat a été confirmé par l'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).

L'adsorption de l'inhibiteur était compatible avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce modèle suppose que l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche sur la surface du métal.

L'ajout d'huile essentielle à la solution H_2SO_4 (1M) induit la diminution du courant correspondant à la dissolution du métal.

Mots clés : Titane, Aluminium, Huile essentielle de citron, Solution acide H_2SO_4 (1M), Corrosion.

Abstract

Titanium, aluminum and its alloys find a wide variety of applications leading to the combination of physical, mechanical and chemical properties such as electrical and thermal conductivities, low density, high ductility, stability for surface treatments, good resistance to corrosion, ease of recycling.

Natural products such as plant extracts and essential oils seem to be an ideal ecological alternative to replace traditional corrosion inhibitors. These oils and plant extracts have become a source of environmentally friendly inhibitors that guarantee high effectiveness at a cheaper price.

The first objective of this work was to obtain Lemon essential oil (EO).

The second objective was to study the inhibitory properties of essential oil obtained on titanium and aluminum in aerated H_2SO_4 (1M) acid solution.

Corrosion inhibition was studied using mass loss, and potentiodynamic polarization techniques.

UV-visible analysis of the chemical composition of lemon EO, which was used as a corrosion inhibitor in this study, reveals the presence of an intense absorption band around 250 nm. This absorption can be explained by the presence of benzene compounds. This result was confirmed by Fourier transform infrared (FT-IR) analysis.

The adsorption of the inhibitor was consistent with the Langmuir adsorption isotherm. This model assumes that corrosion inhibition is due to the formation of a monolayer on the metal surface.

The addition of essential oil to the H_2SO_4 solution (1M) induces a decrease in the current corresponding to the dissolution of the metal.

Keywords: Titanium, Aluminium, Lemon essential oil, H_2SO_4 acid solution (1M), Corrosion.

ملخص

يُجد التيتانيوم والألومنيوم وسبائكهما مجموعة واسعة من التطبيقات التي تؤدي إلى مزيج من الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والكيميائية مثل التوصيل الكهربائي والحراري، والكثافة المنخفضة، واللينة العالية، والاستقرار للمعالجات السطحية، والمقاومة الجيدة للتآكل، وسهولة إعادة التدوير. يبدو أن المنتجات الطبيعية مثل المستخلصات النباتية والزيوت الأساسية هي بديل مثالي صديق للبيئة لمثبطات التآكل التقليدية. أصبحت هذه الزيوت والمستخلصات النباتية مصدرًا للمثبطات الصديقة للبيئة التي تضمن فعالية عالية بسعر أقل.

كان الهدف الأول من هذا العمل هو الحصول على زيت الليمون العطري. أما الهدف الثاني فكان دراسة الخواص المثبطة للزيوت العطرية التي تم الحصول عليها من التيتانيوم والألومنيوم في محلول حمض H_2SO_4 (1M).

تمت دراسة تثبيط التآكل باستخدام تقنيات فقدان الكتلة والاستقطاب الديناميكي. يكشف التحليل المرئي للأشعة فوق البنفسجية للتركيب الكيميائي للليمون، والذي تم استخدامه كمثبط للتآكل في هذه الدراسة، عن وجود شريط امتصاص مكثف يبلغ حوالي 250 نانومتر. ويمكن تفسير هذا الامتصاص بوجود مركبات البنزين. تم تأكيد هذه النتيجة من خلال تحليل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FT-IR). كان امتزاز المانع متسقاً مع تساوي حرارة امتزاز لانجميور. يفترض هذا النموذج أن تثبيط التآكل يرجع إلى تكوين طبقة أحادية على سطح المعدن.

تؤدي إضافة الزيت العطري إلى محلول H_2SO_4 (1M) إلى انخفاض التيار المقابل لذوبان المعدن.

الكلمات المفتاحية: التيتانيوم، الألومنيوم، زيت الليمون العطري، محلول حمض H_2SO_4 (1M)، التآكل.