

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université 8 mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière

Département des Sciences de la Matière



Mémoire de fin d'études

Master



LI40 106

Spécialité : Chimie Physique

Présenté par : BRINIS Imen

Etude de l'activité anticorrosive des extraits des écorces de l'orange

Sous la Direction de : Pr NIGRI Soraya

Juin 2018

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université 8 mai 1945 Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études

Master



Spécialité : Chimie Physique

Présenté par : BRINIS Imen

Etude de l'activité anticorrosive des extraits des écorces de l'orange

Sous la Direction de : Pr NIGRI Soraya

Juin 2018

REMERCIEMENT

A ALLAH LE DIEU a absolu qui se révèle, le miséricordieux Le Tout-Pardonnant, celui qui étend sa générosité et Sa miséricorde, le majestueux, qui s'attribue la grandeur du pouvoir et la gloire de sa dignité, qui m'avoit donné tout le courage pour commencer et continué à réaliser ce travail.

Je tiens à remercier vivement Melle Nigri Soraya, pour avoir accepté de diriger ce travail, pour son aide, ses encouragements, et son soutien sans faille. Les nombreuses heures passées à discuter les résultats ont contribué à l'achèvement de ce mémoire.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux et du laboratoire de Chimie Appliquée de l'université de 8 mai 1945, Guelma.

Mes remerciements vont à notre responsable de Master Mr Oumeddour.

Mes remerciements vont également aux ingénieurs et techniciens des Laboratoires pédagogiques du département des sciences de la matière : Mr Drabla Tahar, Madame Isalhi Leila, Mlle Chiheb Nadia.

Je suis très reconnaissante envers Dr Bengourna pour leur aide et leur gentillesse.

Mes gratitudes va aussi à tous les enseignants du département des sciences de la matière, Université de 8 mai 1948 Guelma.

A la fin, je ne peux que remercier ma mère et mon père, sans qui tout cela n'aurait jamais été possible, et qui m'ont éduqué, soutenu, encouragé et motivé depuis ma naissance.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes chers parents pour leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien et leurs sacrifices.

Ma grand-mère et Mes sœurs, ainsi pour leur tendresse, leurs complicités et leur présence.

Mes Oncles Raboha et Salim, Pour se tenir à côté de moi jusqu'à la fin de ce travail, ainsi qu'à

Tous mes proches de la famille.

Tous mes chers amis : Zoynob, Bouthcyna, Nour, Marwa Pour leur soutien et leur amitié aussi pour leur aide et l'ambiance Chaleureuse qui nous a réunis dans ce travail et un grand merci pour vous.

Emmy 

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation de l'extrait des écorces d'orange obtenu par deux méthodes d'extraction (par solvant et assistée par ultrason) en tant qu'inhibiteur vert de corrosion. Les méthodes appliquées pour mesurer l'activité inhibitrice sont la gravimétrie et les mesures électrochimiques.

L'examen de cet inhibiteur, montre qu'il agit efficacement contre la corrosion de l'acier A9M aux différentes concentrations explorées dans la solution corrosive HCl. L'extrait des écorces d'orange forme un film et constitue ainsi une bonne barrière contre l'infiltration de l'électrolyte à la surface métallique. L'efficacité inhibitrice de cet inhibiteur augmente avec sa concentration pour atteindre 85% à la concentration optimale de 0,01 g/ml. Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction (chimisorption) entre l'extrait d'une part et la surface du métal d'autre part, cet inhibiteur forme une monocouche et son adsorption obéit à la loi de Langmuir.

Cet inhibiteur manifeste, à l'issue des courbes de polarisation, un caractère mixte d'inhibition affectant à la fois les branches cathodiques et anodiques et agissant par adsorption en bloquant les sites actifs de la surface de l'acier. L'extrait retarde à la fois la décharge du proton aussi bien que la dissolution du métal, ainsi que la résistance de l'acier est très grande en présence de l'extrait des écorces d'orange.

Il y a une bonne concordance des valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues à partir des trois techniques étudiées (perte en masse, droites de Tafel et la résistance à la polarisation).

Mots-clés : Corrosion, Inhibition, Extrait des écorces d'orange, Extraction, Inhibiteur vert, Isotherme, Chimisorption, Efficacité inhibitrice, Polarisation, Courbes de Tafel.

Abstract

This work is part of the valorization of orange peel extract obtained by two extraction methods (solvent and ultrasound) as a green corrosion inhibitor. The methods used to measure inhibitory activity are gravimetry and electrochemical measurements.

The examination of this inhibitor shows that it acts effectively against the corrosion of A9M steel at the different concentrations investigated in the corrosive solution HCl. The extract of the orange peel forms a film and thus constitutes a good barrier against the infiltration of the electrolyte on the metal surface. The inhibitory efficacy of this inhibitor increases with its concentration to reach 85% at the optimum concentration of 0, 01 g / ml. This behavior could be attributed to the strong interaction of the inhibitors with the metal surface, resulting from the chemisorption, and the formation of a monolayer is confirmed by the Langmuir isotherm.

This inhibitor manifests from the polarization curves, a mixed character of inhibition affecting both the cathodic and anodic branches and acting by adsorption by blocking the active sites of the surface of the steel. The extract delays both the proton discharge as well as the dissolution of the metal. The resistance of the steel is very large in the presence of the extract of the orange peel.

There are good concordances of the inhibitory efficiency values obtained from the three studied techniques (mass loss, Tafel straight lines and polarization resistance).

Keywords: Corrosion, Inhibition, Orange peel extract, Extraction, Green inhibitor, Langmuir isotherm, Chemisorption, Inhibitory efficiency, Polarization, Tafel curves.

ملخص

هذا العمل يهدف إلى تقييم مستخلص قشر البرتقال المتحصل عليه بطريقتين: باستعمال المذيبات و الموجات فوق الصوتية، كمثبط أخضر للتآكل. الطرق المستخدمة لحساب نسبة التثبيط هي قياسات فقدان الوزن و القياسات الكهروكيميائية. يظهر من فحص هذا المانع انه يعمل بشكل فعال ضد تآكل الفولاذ (M9A). بمختلف تراكيزه في وسط حمضي. يشكل مستخلص قشر البرتقال حاجزا جيدا ضد تسرب حمض كلور الماء إلى سطح المعدن وتزيد فعاليته مع ارتفاع تركيزه ليصل إلى 85% عند التركيز المثالي 0,01 غ/مل. يمكن ان يعزى هذا السلوك إلى الادمصاص الكيميائي للمستخلص على سطح المعدن مشكلا بذلك طبقة وحيدة خاضعة لنموذج لنجمير. توضح منحنيات الاستقطاب ان المثبط ذو طابع مختلط، مؤثرا بذلك على الفروع الكاثودية والانودية فيعمل على حجب المواقع النشطة لسطح الفولاذ، كما يؤثر على تفاعل ارجاع شوارد (H^+). في وجود مستخلص قشر البرتقال يبدي المعدن مقاومة شديدة للاستقطاب. هناك توافق جيد بين قيم فعالية التثبيط المتحصل عليها من التقنيات الثلاثة المدروسة (قياسات فقدان الوزن، مستقيمات تافل و مقاومة للاستقطاب).

كلمات مفتاحية: التآكل، تثبيط، مستخلص قشر البرتقال، استخلاص، مثبط اخضر، ادمصاص كيميائي، فعالية تثبيط، استقطاب، منحنيات تافل.

Liste des abréviations

| | |
|-------------|--|
| b_a, b_c | Les pentes de Tafel, anodiques et cathodiques. |
| bs | Base sèche. |
| C | Concentrations. |
| C_{inh} | Concentration de l'inhibiteur. |
| CE | Contre électrode. |
| E/ V vs ECS | Potentiel de courant (en volt) par rapport à l'électrode au calomel saturée. |
| EAG | Equivalent d'acide gallique. |
| EAU | Extraction assistée par ultrasons. |
| E_{corr} | Potentiel de corrosion. |
| ECS | Extraction conventionnelle par solvant. |
| EI % | Efficacité inhibitrice en %. |
| ER | Electrode de référence. |
| ET | Electrode de travail. |
| I_{corr} | Courant de corrosion. |
| K_{ads} | Constante d'équilibre d'adsorption. |
| M | Désigne le métal. |
| MEB | Microscopie électronique à balayage. |
| ΔM | Différence entre la masse initiale M_1 et la masse finale M_2 en mg. |
| R_p | Résistance de polarisation. |
| S | Surface totale de l'échantillon en (cm^2) . |
| T_A | Température ambiante. |
| V_{corr} | Vitesse de corrosion sans inhibiteur. |
| V_{inh} | Vitesse de corrosion avec inhibiteur. |
| Θ | Taux de recouvrement |

Liste des Figures

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : Etape réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide..... | 4 |
| Figure I. 2: Formation des couches barrières A) cathodiques et B), anodiques dans le cas d'une inhibition en milieu acide..... | 7 |
| Figure I. 3 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion..... | 7 |
| Figure I.4 : Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique... | 10 |
| Figure I.5 : Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière..... | 14 |
| Figure I.6 : Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte..... | 15 |
| Figure III.1 : Génération des bulles de cavitation par l'action des ultrasons..... | 33 |
| Figure IV.1 : Les écorces d'orange séchées et broyées..... | 38 |
| Figure IV. 2: Etapes d'extraction conventionnelle par solvant..... | 39 |
| Figure IV.3 : Etape de l'opération de polissage..... | 44 |
| Figure IV.4 : Echantillon d'acier dans une solution corrosive avec et sans inhibiteur..... | 45 |
| Figure VI.5 : Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure..... | 46 |
| Figure V.1 : Rendement des extraits obtenus au cours de l'extraction..... | 49 |
| Figure V.2 : Photo de l'extrait des écorces d'orange..... | 49 |
| Figure V.3 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique..... | 51 |
| Figure V.4 : Spectres FTIR pour les ECS et EAU..... | 52 |
| Figure V.5 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps..... | 53 |
| Figure.V.6 : Isothermes d'adsorptions de Langmuir, Temkin, Frumkin, Freundlich de l'acier A9M dans HCl 1M en présence des inhibiteurs..... | 56 |
| Figure V.7: variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température..... | 59 |
| Figure V.8 : Droites d'Arrhenius calculé à partir de la vitesse de corrosion de l'acier pour HCl 1M des inhibiteurs pour savoir l'énergie d'activation..... | 60 |
| Figure V.9 : Courbes de $\ln(V/T)$ en fonction de $1/T$ pour les deux inhibiteurs dans HCl 1M..... | 61 |
| Figure V.10 : Variation de potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion..... | 64 |

| | |
|---|----|
| Figure V.11 : Courbes de Tafel de l'acier A9M dans HCl 1M obtenues à 25°C sans et avec addition des inhibiteurs..... | 65 |
| Figure V.12 : Courbes de polarisation tracées au voisinage du potentiel de corrosion de l'acier dans HCl 1 M, en l'absence et en présence des deux extraits à 25°C..... | 68 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau II.1 : Utilisation des agrumes et leurs sous-produits comme des inhibiteurs de corrosion des métaux..... | 24 |
| Tableau II.2 : Utilisation des composés phénoliques de synthèse comme des inhibiteurs de corrosion des métaux..... | 26 |
| Tableau IV-1 : Préparation des dilutions de l'acide gallique pour la réalisation de la courbe d'étalonnage des polyphénols totaux..... | 41 |
| Tableau IV.2 : Teneur en masse des éléments présents dans l'acier. | 42 |
| Tableau V.1 : Comparaison du rendement global d'extraction des composés phénoliques des écorces d'orange..... | 48 |
| Tableau V. 2: Criblage phytochimique de l'extrait des écorces d'orange..... | 50 |
| Tableau V.3 : Teneurs en polyphénols totaux des extraits obtenus par les deux différentes méthodes d'extraction..... | 52 |
| Tableau V.4 : Vitesse de corrosion et temps d'immersion de l'acier dans HCl 1M à 25°C..... | 53 |
| Tableau V.5 : Vitesses de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différentes concentrations des extraits (ECS, EAU) des écorces d'orange..... | 54 |
| Tableau V.6: Coefficients de corrélation obtenus pour chaque inhibiteur..... | 56 |
| Tableau V.7 : Vitesses de corrosion et efficacités d'inhibition en absence et en présence d'inhibiteur à différentes températures..... | 58 |
| Tableau V.8 : Energie d'activation, ΔH_a et ΔS_a pour l'acier en HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs..... | 61 |
| Tableau V.9: Energies d'adsorption..... | 62 |
| Tableau V.10 : Paramètres électrochimiques..... | 67 |

Tableau V.11 : Efficacités inhibitrices et résistance à la polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur à 25°C..... 68

Sommaire

| | |
|-----------------------------|----|
| Liste des abréviations..... | iv |
| Liste des figures | v |
| Liste des tableaux..... | vi |
| INTRODUCTION GENERALE..... | 1 |

CHAPITE I : Généralités sur la lutte contre la corrosion par inhibition

| | |
|---|----|
| I.1. Généralité sur la corrosion..... | 3 |
| I.2. Protection par inhibition..... | 5 |
| I.2.1. Définition..... | 5 |
| I.2.2. Classification des inhibiteurs de corrosion..... | 6 |
| i. Classement à partir d'une réaction partielle..... | 6 |
| ❖ Inhibiteurs anodiques | 6 |
| ❖ Inhibiteur cathodique..... | 6 |
| ❖ Inhibiteur mixte..... | 7 |
| ii. Classement à partir des mécanismes réactionnels..... | 8 |
| ❖ Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique..... | 8 |
| ❖ Formation d'un intégrant les produits de dissolution du substrat..... | 8 |
| iii. Classement à partir du domaine d'applications..... | 9 |
| I.2.3. Structure moléculaire d'inhibiteur..... | 9 |
| I.2.4. Mode d'action d'un inhibiteur..... | 10 |
| ❖ Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides..... | 10 |
| ❖ Comportement des inhibiteurs en milieu neutre ou basique..... | 10 |
| I.2.5. Conditions et domaine d'utilisation..... | 11 |
| ❖ Conditions d'utilisation..... | 11 |
| ❖ Utilisations industrielles courantes..... | 11 |
| I.2.6. Pouvoir protecteur des inhibiteurs..... | 12 |
| I.2.7. Méthodes d'études des inhibiteurs de corrosion..... | 12 |
| i. La méthode de perte de masse..... | 12 |
| ii. Mesure du potentiel de corrosion..... | 13 |
| iii. Tracé des courbes de polarisation..... | 13 |

| | |
|--|----|
| iv. Spectroscopie d'impédance électrochimique..... | 14 |
| v. Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 15 |
| I.2.8. Méthodes d'évaluation de la corrosion..... | 15 |
| I.2.9. Isothermes d'adsorption..... | 16 |
| i. Isotherme de Langmuir..... | 16 |
| ii. Isotherme de Temkin..... | 17 |
| iii. Isotherme de Frumkin..... | 17 |
| iv. Isotherme de Freundlich..... | 17 |
| Conclusion..... | 18 |
| Références..... | 19 |

CHAPITRE II : Les inhibiteurs verts

| | |
|---|----|
| II.1. L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles..... | 21 |
| II.2. Les inhibiteurs naturels de corrosion à travers l'histoire contemporaine..... | 21 |
| Référence | 28 |

CHAPITRE III : Les méthodes d'extraction

| | |
|--|----|
| III. Introduction..... | 30 |
| III.1. Extraction conventionnelle par solvant (ECS)..... | 30 |
| III.1.1. Nature du solvant..... | 30 |
| III.1.2. Concentration du solvant..... | 31 |
| III.1.3. Température et temps de l'extraction..... | 32 |
| III.1.4. Nombre de cycles d'extraction | 32 |
| III. 2. Extraction assistée par ultrasons (EAU)..... | 32 |
| III.2.1.Type et concentration du solvant..... | 33 |
| III.2.2.Température et temps d'extraction..... | 34 |
| III.2.3. Puissance des ultrasons..... | 34 |
| Conclusion..... | 34 |
| Références | 36 |

CHAPITRE IV : Techniques et conditions expérimentales

| | |
|---|----|
| IV.1. Préparation de l'échantillon végétale..... | 38 |
| IV.2. Extraction des composés phénoliques des écorces d'orange..... | 38 |
| IV.2.1. Extraction conventionnelle par solvant (ECS)..... | 39 |
| IV.2.2. Extraction assistée par ultrason (EAU)..... | 39 |
| IV.3. Analyse qualitative..... | 40 |
| IV.3.1. Les polyphénols..... | 40 |
| IV.3.2. Les flavonoïdes..... | 40 |
| IV.4. Dosage des polyphénols..... | 40 |
| IV.4.1. Principe de la méthode de Folin ciocalteu..... | 40 |
| IV.4.2. Préparation de la gamme d'étalonnage..... | 41 |
| IV.4.3. Traçage de la courbe d'étalonnage de l'acide gallique..... | 41 |
| IV.5. Méthodes de caractérisation..... | 42 |
| IV.5.1. Analyse par infrarouge..... | 42 |
| IV.5.2. Analyse spectroscopique dans l'UV-visible..... | 42 |
| IV.6. Matériaux..... | 42 |
| IV.7. Milieu électrolytique..... | 42 |
| IV.8. Dispositifs et protocoles expérimentaux..... | 43 |
| IV.8.1. Méthode de perte de masse..... | 43 |
| A. Matériels..... | 43 |
| B. Protocoles de la mesure gravimétrique..... | 43 |
| i. Préparation de l'échantillon d'acier..... | 43 |
| ii. Préparation des solutions..... | 44 |
| iii. Protocole..... | 44 |
| IV.8.2. Méthode électrochimique..... | 45 |
| A. Dispositif..... | 45 |
| Références..... | 47 |

CHAPITRE V : Résultat et discussion

| | |
|---|----|
| V.1. Etude de l'effet des méthodes d'extraction sur le rendement en composés phénoliques..... | 48 |
| V.1.1 : Tests d'identification..... | 49 |
| V.2. Etude de l'effet des méthodes d'extraction sur la teneur en composés phénoliques..... | 50 |
| V.2.1 : Dosage des Polyphénols totaux..... | 50 |
| V.2.2 : Résultats de l'analyse par la spectroscopie infrarouge des extraits des écorces d'orange..... | 52 |
| V.3. Étude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier par l'extrait des écorces d'orange..... | 53 |
| V.3.1. Méthode de perte de masse..... | 53 |
| A. Effet du temps d'immersion..... | 53 |
| B. Effet de la concentration de l'extrait..... | 54 |
| C. Effet de la température..... | 58 |
| V.3.2 : Etude électrochimique..... | 63 |
| Références..... | 70 |
| Conclusion générale..... | 71 |

Introduction générale

Introduction

La corrosion des métaux et des alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et les collectivités. Plus grave encore, la corrosion peut engendrer des dommages irréversibles à l'environnement voire même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination,...). Toutes ces considérations justifient tout l'intérêt manifesté, actuellement dans presque tous les secteurs, pour la lutte anticorrosion et aussi les nombreux travaux consacrés à l'étude de la corrosion.

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion. Dans les deux dernières décennies, la recherche dans le domaine des inhibiteurs de corrosion verts a été dirigée vers l'utilisation des molécules bon marché, efficaces, à un impact négatif réduit voir nul envers l'environnement. Par conséquent, l'emploi d'inhibiteurs non toxiques est également devenu l'un des principaux critères de sélection. Malheureusement, de nombreux inhibiteurs de corrosion nocifs pour la santé sont encore commercialisés. En revanche, il existe toujours une attention accrue dirigée vers le développement d'inhibiteurs de corrosion amis de l'environnement, non polluants. Ainsi, au cours des dernières années, les inhibiteurs de corrosion verts ont été développés tels que les éléments des terres rares, des composés organiques comme les acides aminés et les extraits de plantes.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés d'un inhibiteur vert extrait à partir des écorces d'orange issu par deux méthodes d'extraction l'une est l'extraction conventionnelle par solvant (ECS) et l'autre est l'extraction assisté par ultrason (EAU), afin d'offrir des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier A9M en milieu acide. L'action inhibitrice est évaluée à l'aide des mesures pondérales et électrochimiques. Ces extraits peuvent former une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs. Leurs adsorptions à la surface métal-solution se traduit selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les données thermodynamiques et cinétiques permettent d'expliquer le phénomène d'adsorption de ces inhibiteurs à la surface d'un métal.

Les méthodes électrochimiques permettent d'étudier le mécanisme, le mode d'action de chaque inhibiteur et son efficacité inhibitrice. Les résultats trouvés ont prouvé que cet inhibiteur vert offre une bonne efficacité inhibitrice en milieu acide.

Le travail que nous allons présenter dans ce mémoire est subdivisé en cinq chapitres qui se terminent par une conclusion.

Le premier chapitre, purement théorique, est consacré aux différentes connaissances relatives au phénomène de la corrosion ainsi une description des différents types de la lutte contre la corrosion.

Le deuxième chapitre est relatif à l'application des inhibiteurs verts de corrosion.

Le troisième chapitre présente les deux méthodes d'extraction (Extraction conventionnelle par solvant et extraction assisté par ultrason) des composés phénoliques des écorces d'agrumes.

Le quatrième chapitre décrit les différentes méthodes expérimentales et les méthodes de traitement des résultats obtenus.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier, en milieu acide et en présence de l'extrait des écorces d'orange par la méthode de perte de masse et les mesures électrochimiques.

La dernière partie conclut sur l'ensemble de ce travail.

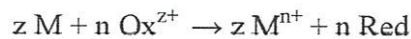
CHAPITRE I :

**Généralités sur la lutte contre la
corrosion par inhibition**

I.1. Généralité sur la corrosion

La corrosion des métaux est un phénomène physico-chimique naturel suivant lequel ceux-ci se dégradent ou retournent vers un état de la matière plus stable, correspondant à leur état d'origine, leur forme oxydée [1]. L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer ; elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solutions aqueuses. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique. Elle est due à une réaction d'oxydoréduction interfaciale et irréversible entre le métal et les agents oxydants contenus dans son environnement (eau, oxygène, acides...), Cette réaction s'écrit :



Où M : désigne le métal, M^{n+} : l'ion correspondant, Red désigne l'espèce réduite, Ox^{z+} : l'oxydant associé. Cette réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles anodique et cathodique :

- ❖ La réaction anodique : correspond à la dissolution du métal : $M \rightarrow M^{n+} + n e^-$.
- ❖ La réaction cathodique : quant à elle, varie suivant la nature des espèces oxydantes présentes en solution. Les phénomènes cathodiques les plus fréquemment rencontrés sont la réduction du proton H^+ en milieu acide et la réduction de l'oxygène dans les milieux aérés (neutres ou basiques).

Deux processus complémentaires interviennent ainsi dans la réaction électrochimique: le transfert électronique qui se produit à la surface de l'électrode dans la double couche (zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis-à-vis du métal, son épaisseur est de l'ordre du nanomètre) et le transport de matière des espèces redox du sein de la solution jusqu'à la surface de l'électrode : ce transport peut avoir lieu par diffusion, convection et migration [2].

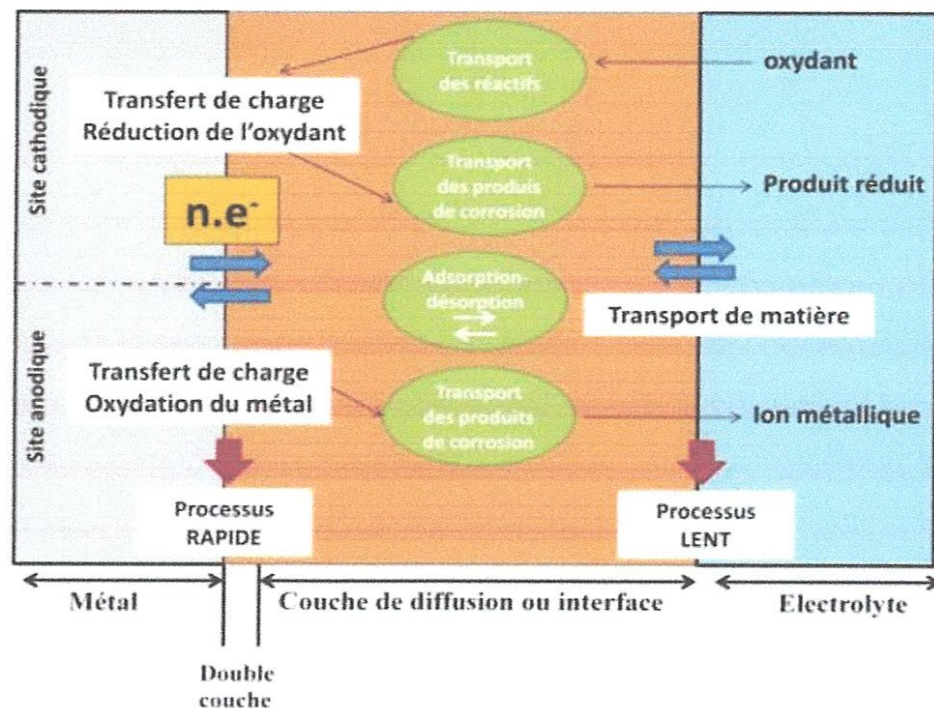


Figure I.1 : Etape réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

Il existe différentes formes de corrosion, notons parmi les plus importantes [3,4].

- La corrosion uniforme ou généralisée est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface.
- La corrosion galvanique ou bimétallique, est due à la formation d'une pile entre deux métaux. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif joue le rôle d'anode et subit par conséquent une corrosion accélérée.
- La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique.
- La corrosion par piqûres est produite par certains anions, notamment les halogénures et plus particulièrement les chlorures, sur des métaux protégés par des films d'oxyde très minces
- La corrosion sous contraintes est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc.....) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu

à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

I.2. Protection par inhibition

I.2.1. Définition :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux, l'originalité vient du fait que le traitement anti corrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif dans le milieu agressif [5].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : un inhibiteur est « une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration » [6].

L'inhibiteur doit satisfaire un certain nombre de critères, il doit [7] :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique.
- 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-toxicités.
- Être peu onéreux.

I.2.2. Classification des inhibiteurs de corrosion:

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

- Soit à partir d'une réaction partielle (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Soit à partir de leurs mécanismes réactionnels (adsorption et/ou formation d'un film).
- Soit à partir du domaine d'applications.

i. Classement à partir d'une réaction partielle :

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte.

❖ Inhibiteurs anodiques :

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif [8]. Il contribue à la formation d'une couche barrière passive sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal).

Les inhibiteurs anodiques sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates... Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [9].

❖ Inhibiteurs cathodique

Un inhibiteurs cathodiques permet de diminuer la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Ces inhibiteurs sont plus « sûrs » que les inhibiteurs anodiques, en effet, ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée, même en cas de sous-dosage [9].

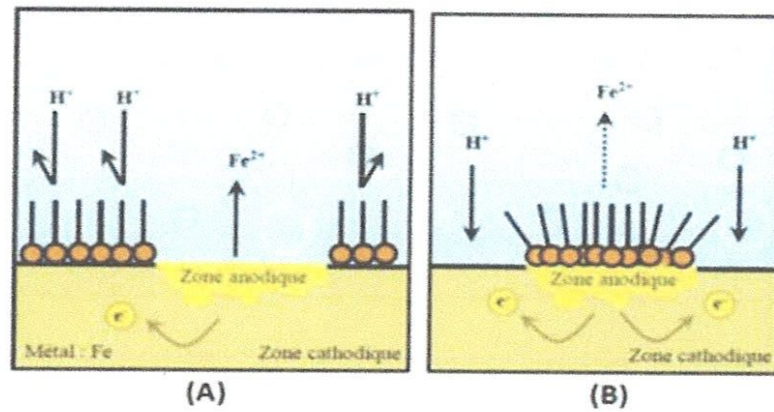


Figure I. 2 : Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques, dans le cas d'une inhibition en milieu acide [10].

❖ Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent à la fois sur les processus cathodiques et anodiques. Ces inhibiteurs diminuent la vitesse de deux réactions partielles, mais ils ne modifient pas le potentiel de corrosion. La figure I.3 montre schématiquement sur les courbes de polarisation l'influence de ces trois types d'inhibiteurs, dans un système où la cinétique des réactions partielles suivent l'équation de Butler-Vollmer [8].

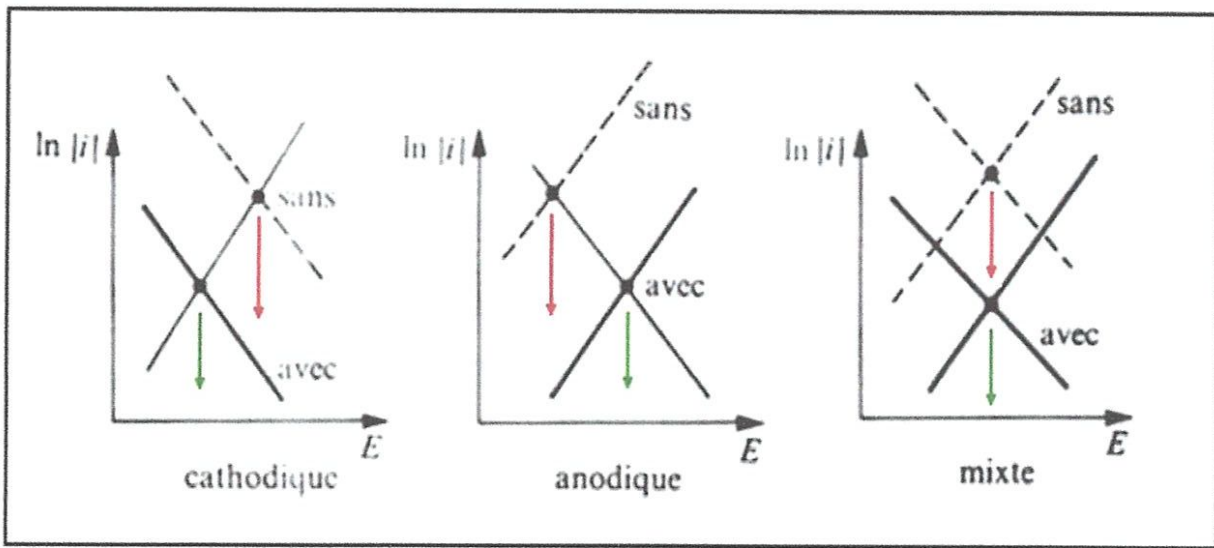


Figure I. 3 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [11].

ii. Classement à partir des mécanismes réactionnels :❖ Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité.

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

- la physisorption : encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées, trois types de forces sont à distinguer : Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes, les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique, (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine (s'établissant entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P, S porteurs de doublets libres).

L'adsorption physique est due à l'attraction électrostatique entre les ions inhibiteurs ou les dipôles et la surface chargée électriquement du métal. Ces forces sont généralement faibles. Les espèces inhibitrices adsorbées sur le métal, en raison des forces électrostatiques, peuvent également être désorbées facilement [12].

- La chimisorption : l'adsorption chimique, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P,... (tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité) L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées et est souvent un mécanisme irréversible [13].

❖ Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition «d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières

(en formant des complexes par exemple) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [14].

iii. Classement à partir du domaine d'applications

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leurs domaines d'applications [15]:

- En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage et les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.
- En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence et des inhibiteurs pour peintures tels les pigments inorganiques.
- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

I.2.3. Structure moléculaire d'inhibiteur :

Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire et de leur concentration. Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, 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 que oxygène, azote, soufre, phosphore..... etc. La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active [16].

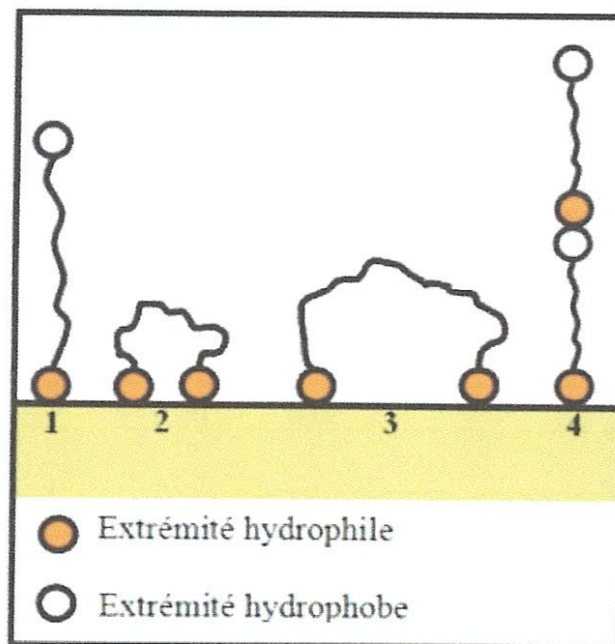


Figure I.4 : Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique :

- (1) Adsorption simple. (2) Chélation de surface. (3) Pontage de surface. (4) Adsorption en multicouche.

I.2.4. Mode d'action d'un inhibiteur :

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouvera [17].

❖ Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides

Dans ce type de milieu, la surface de nombreux métaux peut être considérée comme exempte de toute couche protectrice (oxyde, hydroxyde). Cependant, il ne faut pas oublier qu'elle peut être recouverte plus ou moins uniformément d'hydrogène atomique adsorbé, et, au cours du temps, de couches de produits de corrosion insolubles dans le milieu acide considéré.

❖ Comportement des inhibiteurs en milieu neutre ou basique

La plupart des inhibiteurs capables d'agir en milieu neutre ou basique sont des composés de type inorganique (mais certains composés organiques peuvent également être efficaces).

Deux mécanismes expliquent essentiellement leur action : un mécanisme par lequel l'inhibiteur aide à la formation d'une couche superficielle homogène et protectrice, généralement une couche d'oxyde, et un mécanisme par lequel l'inhibiteur forme un composé insoluble qui colmate les endroits faibles de la couche superficielle préexistante.

I.2.5. Conditions et domaine d'utilisation:

❖ Conditions d'utilisation :

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection [18] :

- Soit comme protection permanente, l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose.
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage) ; dans ce cas, le contrôle du système est a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

❖ Utilisations industrielles courantes :

- Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application:
- le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.)
 - l'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
 - la protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
 - l'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.2.6. Pouvoir protecteur des inhibiteurs :

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

$$EI \% = \frac{V_{\text{corr}} - V_{\text{corr}}(\text{inh})}{V_{\text{corr}}} \times 100$$

V_{corr} et $V_{\text{corr}}(\text{inh})$ représentent respectivement les vitesses de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder aux valeurs des courants de corrosion de manière expérimentale, plus précisément en se basant sur des dispositifs relevant d'études électrochimiques [8].

I.2.7. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion:

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non [19, 20], on peut citer les méthodes suivantes :

i. La méthode de perte de masse

La méthode de perte de masse est d'une mise en œuvre simple et ne nécessite pas un appareillage important, son principe repose sur la mesure de la perte de poids ΔM subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante:

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta M}{S \times t}$$

Où, V_{corr} en $\text{g.h}^{-1}.\text{cm}^{-2}$, $\Delta M (M_1 - M_2)$ représente la différence entre la masse initiale M_1 et la masse finale M_2 après un temps t et par une unité de surface.

S , est la surface du métal exposée à la solution corrosive. Cette valeur de la vitesse de corrosion est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration. La valeur de l'efficacité inhibitrice est donnée par la formule suivante :

$$EI\% = \frac{V_{\text{corr}} - V_{\text{corr}}(\text{inh})}{V_{\text{corr}}} \times 100$$

V_{corr} et $V_{\text{corr}}(\text{inh})$ représentent respectivement les vitesses de corrosion sans inhibiteur et en présence d'inhibiteur [8].

ii. Mesure du potentiel de corrosion

Cette technique consiste à mesurer le potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps d'immersion. Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel [21].

iii. Tracé des courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode....) à l'interface électrochimique.

Etant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Elle permet de déterminer d'une façon précise d'autres paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : le courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction:

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

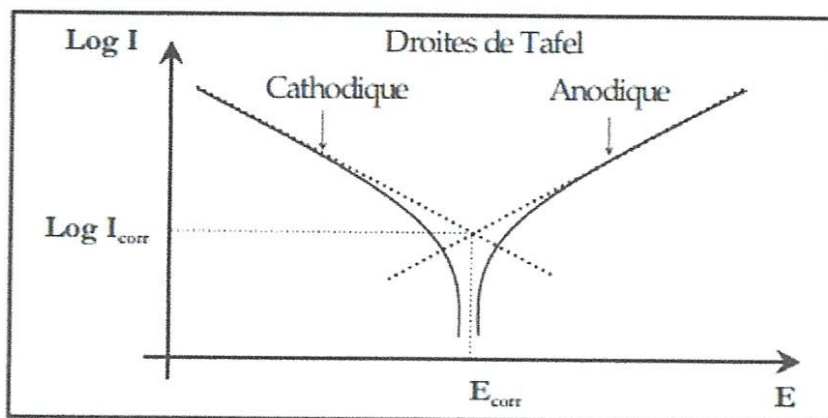


Figure I.5 : Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière.

iv. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique en fonction de la fréquence. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences [22].

Différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte : le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal est défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte est défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lieu où se retrouvent les produits de corrosion, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface (figure I.6).

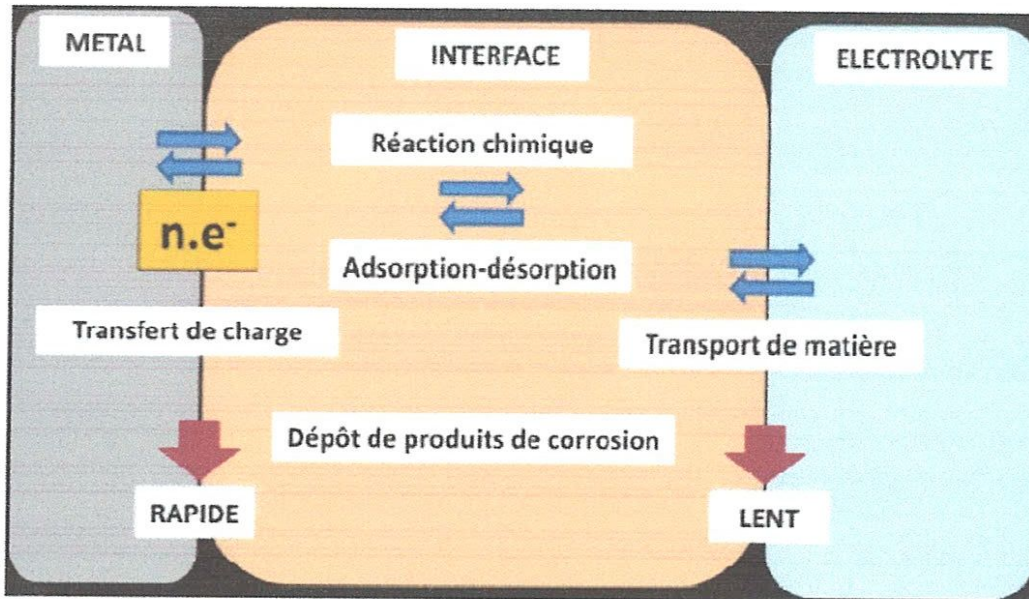


Figure I.6 : Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude.

v. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La MEB est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Cette technique, basée sur l'analyse des photons X émis par un échantillon bombardé par le faisceau d'électrons incident, a permis de caractériser de manière qualitative la composition chimique des produits de corrosion présents sur la surface de l'acier. Pour caractériser la composition chimique, on utilise la technique EDX (Energie Dispersive X-ray) basée sur l'analyse des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-matière [23].

I.2.8. Méthodes d'évaluation de la corrosion:

Les méthodes d'évaluation de la corrosion sont très nombreuses. Dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu acide, les plus utilisées et les plus citées dans la littérature sont: la gravimétrie, les techniques de polarisation potentiodynamique, la voltamétrie cyclique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces techniques sont

complétées par innovantes techniques qui permettent d'analyser et d'identifier les huiles et extraits de plantes utilisés comme inhibiteur de corrosion tel que [24] :

- 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).

L'état de surface des métaux est analysé dans la plupart des travaux étudiés par des techniques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB).

I.2.9. Isothermes d'adsorption:

Plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption sont proposés et qui sont les plus couramment utilisés, il s'agit de l'isotherme de Langmuir, isotherme de Temkin, isotherme de Freundlich et celle de Frumkin.

i. Isotherme de Langmuir :

Dans ce cas, l'inhibiteur conduit à un recouvrement par une monocouche d'adsorption sur la surface recouverte θ et que la fraction non recouverte $(1 - \theta)$ réagit avec l'acide comme s'il n'y avait pas d'inhibiteur. Ce modèle néglige tout type d'interaction entre les espèces et considère une adsorption par blocage géométrique de sites. L'équation de l'isotherme est de la forme suivant :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C$$

Où K_{ads} est une constante d'équilibre du processus d'adsorption ; C : est la concentration de l'inhibiteur en solution et θ est le taux de recouvrement. En effet, cette isotherme implique les hypothèses suivantes [8] :

- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode.
- Absence d'hétérogénéité de surface.
- Pour des activités élevées dans la solution, il y a recouvrement à saturation de l'électrode par l'espèce adsorbée.
- la supposition qu'il existe à la surface a un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule.
- l'énergie d'adsorption est constante.

Références:

- [1] P. Roberge, Corrosion Engineering: Principles and Practice, copyrighted material, (2011).
- [2] I. Ichchou, Etude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38, Thèse de Magister en chimie (2011).
- [3] R.M. Latanision, Mater. Perform. 26, 9 (1987).
- [4] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs, (1969).
- [5] ISO 8044 : (Fr) corrosion des métaux et alliage (1999).
- [6] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, vol. 4, n°1, pp. 79-80 (1965).
- [7] WWW. Academia.edu, moyens de lutte contre la corrosion, S. Doutou (04/06/2018).
- [8] AEK. Khadraoui. « Extraction et pouvoir de bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine végétale vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier » thèse de doctorat, Université de Blida 1 (2014).
- [9] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion. *Corrosion-Vieillessement*, COR1005, 14.www.techniques-ingenieur.fr (1990).
- [10] E. Schaschl, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, 28 (1973).
- [11] J. P. MILLET, - Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti (2008).
- [12] F.Mansfeld., M.W. Kendig, W.J. Lorenz. Journal of the Electrochemical Society. 132 (2), 290 (1985).
- [13] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M, Azzi, Journal of Materials and Environmental Science. 4 (6), 855 (2013).
- [14] F.H. Karman, I. IFelhosi, E. Kalman, I. Cserny, L. Kover, Electrochimica. Acta. 43, 75 (1998).

- [15] F. Bentiss, Thèse Synthèses Et Etudes Physicochimiques Des Inhibiteurs Organiques De Corrosion En Milieu Acide, thèse de doctorat, université de Lille, France (1999).
- [16] D.C. locher, *Materials Performance*, 15, 33 (1976).
- [17] R.H. Hausler, Corrosion inhibition in the presence of corrosion product layers. 6e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, p. 41 (1985).
- [18] E. Heitz, – Monitoring corrosion inhibition in practice. 4e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ferrare, p. 432 (1975).
- [19] Christian fiaud, « Protection des tuyauteries contre la corrosion » www.techniques-ingénieur.com –, CORR 660 (2006).
- [20] M.R. Gregg, «Review of corrosion inhibitor developements and testing for off shure oil and gas production systcms», Backer Petrolite corporation, newfound land, Corrosion, Paper n° 04422 (2004).
- [21] F. Khoukhi, Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz), these de magister, université de Boumerdes (2008).
- [22] C. Ribaut, Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédance métrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée, thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier (2008).
- [23] H.Hamani, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, thèse de doctorat, Université de Sétif (2015).
- [24] A.D. Mercer, F. Wormwell. Research and Experience with Sodium Benzoate and Sodium Nitrite Mixtures as Corrosion Inhibitors in Engine Coolants, SCI Monograph 4, The Protection of Motor Vehicles from Corrosion. Society of Chemical Industry; Belgrave Square, London, 69 (1958).
- [25] W. Jahouach, « décollation des huiles végétal sur des argiles étude de la stabilité physico-chimique des huiles décolorées », thèse de doctorat, Université de SFAX (2002).

CHAPITRE II :

Les inhibiteurs verts

Les inhibiteurs écologiquement toxiques sont quelquefois connus sous le nom d'inhibiteurs gris et les inhibiteurs amis de l'environnement sont appelés inhibiteurs verts. Très récemment de nombreuses alternatives écologiques inhibitrices de corrosion ont été développées, ceux-ci peuvent être : des composés organiques, des acides aminés, des extraits de plantes. Ce sont une source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs.

II.1. L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles

Ces dernières années beaucoup d'efforts ont été entrepris pour trouver des inhibiteurs de substitution plus respectueux des normes environnementales. Les inhibiteurs à base de sels de terres rares et des molécules organiques (carboxyliques, hétérocycliques ...) pourraient être potentiellement efficaces, écologiques et inoffensifs.

Les inhibiteurs doivent répondre conformément à trois critères [1] pour qu'ils soient choisis comme inhibiteurs verts : la biodégradabilité, la bioaccumulation et la toxicité. Selon la Commission de Paris (PARCOM) : un inhibiteur vert idéal est non-toxique, sans hésiter biodégradable et non bioaccumulable.

Les extraits de plantes sont devenus importants et acceptables pour l'environnement, source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs. Elles ont les sources d'ingrédients riches qui ont une efficacité d'inhibition très élevée.

II.2. Les inhibiteurs naturels de corrosion à travers l'histoire contemporaine

Les inhibiteurs d'origine naturelle sont utilisés pour la protection de métaux dans l'environnement acide, afin de remplacer les produits chimiques toxiques utilisés actuellement.

Très récemment, de plusieurs articles ont porté sur l'utilisation potentielle des huiles et des extraits de plantes comme inhibiteurs de la corrosion. Diverses substances naturelles ont été testées comme inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide. Parmi ceux-ci, des extraits de plantes :

En 1930 l'utilisation des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de Chélidoine (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisées dans un bain de décapage H_2SO_4 [2].

En 1964, les tannins et leurs dérivées sont utilisés pour la protection de l'acier, du fer et d'autres outils métalliques [2].

En 1972, Marangoni et Slephanelli rapportent l'utilisation des extraits de colle, de la gélatine et du son de blé pour inhiber la corrosion du fer dans les acides [3].

Baldwin impliquait l'utilisation de mélasses et d'huiles végétales pour le décapage de feuilles d'acier en milieu acide [4].

En 1981, Srivastava et al ont démontré le pouvoir inhibiteur du poivre noir, des graines de ricin, de la gomme d'*Acacia* et de la *lignine* sur la corrosion de l'acier en milieu acide [5].

En 1982, Saleh et al ont rapporté que l'extrait d'*Opuntia*, les feuilles d'*Aloe Vera*, les écorces d'orange et de mangue donnent une protection adéquate aux aciers dans un milieu contenant entre 5% et 10% HCl à 25-40°C [6].

En 1993, Pravinar et al ont étudié les effets d'inhibition de l'extrait aqueux des feuilles d'*eucalyptus* sur la corrosion de l'acier et du cuivre dans une solution d'HCl 1M. Il a été montré que l'extrait d'*eucalyptus* est un inhibiteur mixte de corrosion avec une efficacité d'inhibition qui croît avec l'augmentation de la concentration de l'extrait et diminue avec l'augmentation de la température [7].

En 2000, Al Sehaibani a étudié l'extrait des feuilles de Henné comme inhibiteur de métaux. Les extraits aqueux de la poudre de feuilles d'Henné (*Lawsonia inermis*) ont été évalués comme inhibiteur de corrosion pour l'acier et l'aluminium en solutions neutre, acide et alcaline. Le maximum d'efficacité a été atteint seulement par 20 g/L d'extrait. L'efficacité d'inhibition dans HCl était de 96% et celle de l'aluminium dans NaOH atteignait 99,8% [8].

En 2002, Khamis et al ont montré que des herbes (comme *coriandre*, *hibiscus*, *anis*, *cumin noir* et *cresson*) peuvent être envisagées comme nouveaux types d'inhibiteurs verts pour l'anticorrosion de l'acier en milieu acide [9].

En 2004, Parikh et al ont étudié l'activité anticorrosion de l'oignon, l'ail et l'amer gourde pour l'acier doux en milieu HCl [10].

En 2006, Abdel-Gaber et al ont analysés les extraits de *camomille*, *Halfabar*, *cumin noir* et du rein de haricots pour vérifier leur action inhibitrice de la corrosion de l'acier en milieu acide [11].

En 2009, Saratha et al ont étudiés les extraits des feuilles de *citrus aurantiifolia* comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide [12].

En 2011, Vasconcelos Torres et al ont étudiés l'extrait de café moulu comme inhibiteur de corrosion [13].

Deng et Li, ont étudié en 2012 l'effet d'inhibition de l'extrait des feuilles de *Ginkgo* sur la corrosion de l'acier laminé à froid dans HCl 1 à 5 M et dans H₂SO₄ de 0,5 M à 2,5M. Les résultats obtenus ont montré que l'extrait de *Ginkgo* est un inhibiteur plus efficace dans HCl 1 M (91%) que dans H₂SO₄ 0,5 M (80%) pour une concentration en extrait de 100 mg/L. Les résultats obtenus de la polarisation linéaire montre que l'extrait agit en milieu HCl 1M comme un inhibiteur mixte de corrosion alors qu'en milieu H₂SO₄ 0,5M l'extrait agit comme un inhibiteur cathodique [14].

En 2013, Umoren et al ont étudié l'efficacité inhibitrice des extraits de graines du palmier dattier [15].

En 2015, Ji et al ont étudié l'efficacité inhibitrice des extraits des écorces de fruits: les pelures de banane [16].

En 2017, Thomas Odey Magu a étudié le pouvoir inhibiteur des extraits d'origine naturelle sur la corrosion de fer en milieu acide [17].

Le tableau II.1 résume les études portant sur l'utilisation d'agrumes, d'autres fruits, de leurs sous-produits et de plantes comme inhibiteur de la corrosion.

Tableau II.1 : Utilisation des agrumes et leurs sous-produits comme des inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide (HCl).

| Source de l'inhibiteur | Ingrédient actif supposé | Type du métal | Efficacité inhibitrice | T(K) | Type d'inhibiteur | Réf |
|---|---|------------------|-------------------------------|---------|-------------------|------|
| <i>Citrus aurantiifolia</i> (Extrait de feuilles) | Acide oléique Acide linoléique Xanthyletine | Acier doux | 97,51% pour 2,5% de l'extrait | 343 | Inhibiteur mixte | [12] |
| Limonène | Limonène | Acier C38 | 72% pour 220 mg/l | 298-328 | Inhibiteur mixte | [18] |
| Ecorces de fruit (orange, mangue, fruit de la passion, noix de cajou) | Composés organiques contenus dans l'extrait : vitamine C, pectine, phénols, caroténoïdes... | Acier au carbone | 95% pour 400 mg/l | 298 | Inhibiteur mixte | [19] |
| Ecorces de fruit (orange, mangue, grenade, <i>d'Opuntia ficus indica</i> , des feuilles <i>Aloe vera</i>), mangue) | Composés organiques contenus dans l'extrait. | Acier doux | 80% pour 6% de l'extrait | 298-313 | Inhibiteur mixte | [6] |

Da Rocha et al. (2010) ont utilisé des extraits aqueux des écorces de fruits (mangue, orange, fruits de la passion et la noix de cajou), (conditions d'extractions : m/v: 5g/50ml, eau chaude, filtration de l'extrait) comme inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone dans des solutions d'acide chlorhydrique (HCl) 1M. Les auteurs ont conclu que les extraits des écorces de fruits agissent comme des inhibiteurs mixtes et que l'efficacité d'inhibition obtenue en présence de 400 mg/l d'extrait aqueux est dans l'ordre suivant : orange (95%), fruit de la passion (88%), mangue (83%) et la noix de cajou (75%) [19].

Chaieb et al. (2009) ont utilisé le limonène, extrait de l'orange et d'agrumes après séparation et purification comme inhibiteur vert de corrosion de l'acier dans des solutions

d'acide chlorhydrique. Les auteurs ont conclu que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de limonène jusqu'à atteindre 72% à 0,220 g/L. L'efficacité de l'inhibition est indépendante de la température variant de 298 à 328 K [18]. L'efficacité de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux avec l'HCl 1M par l'extrait de feuilles de *citrus aurantiifolia* (conditions d'extraction : m/v: 25g/500 ml, acide chlorhydrique 1M, 24h, filtration de l'extrait) a également été confirmée par Saratha et al. (2009) [12].

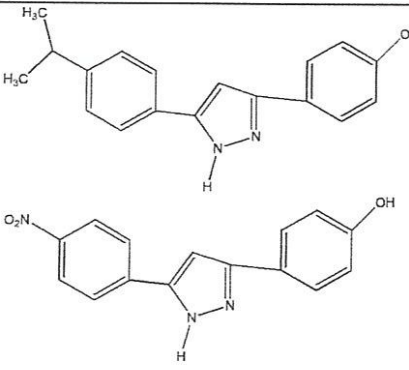
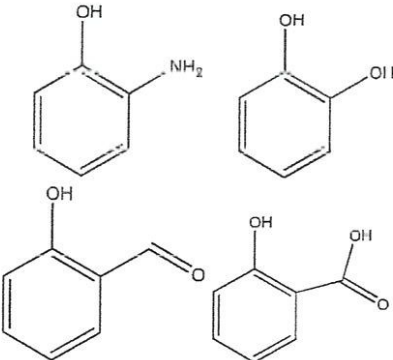
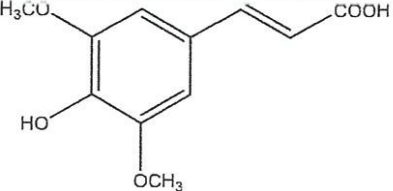
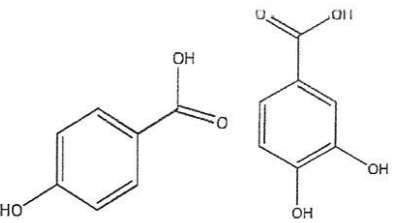
L'efficacité de l'inhibition est de 97,51% pour une concentration de l'extrait de 2,5% à 343 K. Les auteurs ont expliqué cette efficacité d'inhibition de la corrosion par le fait que les extraits de sous-produits d'agrumes sont riches en antioxydants et en composés polycycliques comme les phénols, particulièrement les flavonoïdes, ainsi qu'en vitamine C, en caroténoïdes et en polysaccharides aidant la formation du film sur la surface métallique [2, 19].

L'inconvénient majeur de ces études est que l'analyse phytochimique des extraits est rarement réalisée de sorte que l'identification des molécules actives est difficile. Il est également probable qu'un mélange de constituants présents peut potentialiser l'efficacité inhibitrice d'une substance particulière. Cet effet synergique est rarement investigué [20].

L'activité d'inhibition de la corrosion dans beaucoup de ces extraits de plantes pourrait être due à la présence de constituants hétérocycliques comme les alcaloïdes, flavonoïdes etc. Même la présence de tanins, cellulose et des composés polycycliques améliore normalement le film formé à la surface du métal, ce qui aide à la protection contre la corrosion.

Le tableau II.2 résume des études portant sur l'utilisation certains composés phénoliques pour l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans l'acide chlorhydrique.

Tableau II.2 : Utilisation des composés phénoliques de synthèse comme des inhibiteurs de corrosion des métaux.

| Ingrédient actif | Molécule | Type du métal | Milieu | Efficacité inhibitrice | Type d'inhibition |
|---|---|--------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|
| 4-(5-(4-diméthylamino)phényl)-1H-pyrazol-5-yl)phénol 4-(5-(4-nitrophényl)-1H-pyrazol-5-yl)phénol |  | Acier doux | 1M HCl | 85,0% pour 21×10^{-6} M | Inhibiteur mixte [21] |
| O-aminophénol Catéchol Salicylaldéhyde Acide salicyclique |  | Acier au carbone | 1M HCl | 89,7%; 87,9%; 87,0%; 86,3% pour 11×10^{-4} M | Inhibiteur mixte [22] |
| Acide sinapique |  | Alliage Al-2.5Mg | 0.5 mol dm^{-3} NaCl | 73,6% pour 5×10^{-4} mol/ dm^{-3} | Inhibiteur cathodique [23] |
| Acide p-hydroxybenzoïque (AHB) Acide protocatéchique (APC) |  | Alliage CuNi 10 Fe | 0.5 mol dm^{-3} NaCl | 77,9; 62,3% pour 10^{-3} mol/ dm^{-3} | Inhibiteur cathodique [24] |

Les auteurs ont conclu que ces composés phénoliques agissent comme inhibiteur mixte et que leur efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de leurs concentrations mais diminue avec l'élévation de la température.

Fouda et *al.* (2013) ont proposé de nouveaux inhibiteurs de corrosion écologiques à base de dérivés phénoliques pour la protection de l'acier doux contre la corrosion: 4-(5-(4-diméthylamino) phényl) -1 H-pyrazole-5-yl) phénol et 4- (5 - (4-nitrophényl) -1H-pyrazol-5-yl) phénol. Les auteurs ont conclu que ces composés phénoliques agissent comme inhibiteur mixte et que leur efficacité d'inhibition peut atteindre 85% [21].

Conclusion

Depuis quelques années, les recherches sur les inhibiteurs de corrosion se multiplient et ce pour plusieurs raisons: des contraintes écologiques, qui obligent à rechercher de nouvelles formulations "vertes" pouvant se substituer à des composés toxiques, et déjà ou en voie d'être interdits par la législation actuelle (nationale ou européenne), comme les formulations à base de Cr (VI), de composés organiques, on remarque la nécessité de proposer sur le marché des inhibiteurs biodégradables et hydrosolubles. Pour cela on s'oriente vers les extraits de plantes (feuilles, fleurs, racines) qui sont faciles à obtenir, ne sont pas chers et contiennent toujours plus d'un produit organique.

Références

- [1] Shaheen Taj, Aisha Siddekha "Some natural products as green corrosion inhibitors" NACE CORROSION CONFERENCE & EXPO. paper no 07690. pp. 2 (2007)
- [2] P.B Raja, M.G. Sethuraman, Mater. Lett. 62, 113 (2008).
- [3] J. Stephanelli. Chem.Soc. 25,116 (1972).
- [4] I. Putilova, S. Balezin, V. Barannik; "Metallic inhibiteurs de corrosion», New York, Pergamon Press (1960).
- [5] M.A. Quraishi, Corrosion, Paper No. 04411 (2004).
- [6] R.M Saleh, A.A. Ismail AA, A.A El Hosary, Br. Corros. J. 17,131 (1982).
- [7] K. Pravinar, A. Hussein, G. Varkey, G. Singh, Transaction of the SAEST, 28 (1993) 8.
- [8] A. Al-Schaibani, Meter. Wissen Werkst. Tech. 31, 1060 (200).
- [9] E. Khamis, N. Alandis, Herbs as new type of green inhibitors for acidic corrosion of steel, Material. Wissen Werks. Tech., 33, 9, 550, (2002).
- [10] K.S. Parikh, K.J. Joshi, Natural compounds onion (*Allium Cepa*), Garlic (*Allium Sativum*) and bitter gourd (*Momordica Charantia*) as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid, Transactions of the SAEST (Society for Advancement of Electrochemical Science and Technology, 48, 9, 2765 (2004).
- [11] A.M. Abdel-gaber, B.A. Abd-el-nabey, I.M. Sidahmed, A.M. El-zayady, M. Saadaway, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, Corrosion Science, 48, 9, 2765 (2006).
- [12] R. Saratha, S.V. Priya, P. Thilagavathy. Journal of Chemistry. 6(3), 785 (2009).
- [13] V. Vasconcelos Torres, R. Salgado Amado, C. Faia de Sa, T. Lopez Fernandez, C. Alberto da Silva Riehl, A. Guedes Torres, E. D'Elia, Corrosion Science. 53, 2385 (2011).
- [14] S. Deng, X. Li, Corros. Sci. 55, 407 (2012).
- [15] S. A. Umoren, Z. M. Gasem, I. B. Obot, Industrial & Engineering Chemistry Research. 52, 14855 (2013).

- [16] G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram, R. Prakash, *Corrosion Science*. 90, 107 (2015).
- [17] O.M. Thomas, *The international Journal Of Science & Technologe* (2017).
- [18] E. Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti, M. Berrabah, *Acta Physico Chimica Sinica*. 25 (7), 1254 (2009).
- [19] J. C, Da Rocha, Da Cunha Ponciano Gomes., E. D'Elia. *Corrosion Science*. 52, 2341-2348 (2010).
- [20] N. M'hiri, Thèse: Étude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydante des extraits des écorces de l'orange « Maltaise demi sanguine» et exploration de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier au carbone. Université de Lorraine (2015).
- [21] A. S. Fouda, A. M. Eldesoky, M. A. Elmorsi, T. A. Fayed, M. F. Atia, *International Journal of Electrochemical Science*. 8, 10219 (2013).
- [22] M. Abdallah, H.A. Basim, I. Zaafarany, A. S. Fouda, *International Journal of Electrochemical Science*. 7, 282 (2012).
- [23] L. Vrsalovic, E. Oguzie, M. Klissic, J. Radosevic, S. Gudic, *Journal of Applied Electrochemistry*. 37, 325-330 (2007).
- [24] L. Vrsalovic, E. Oguzie, M. Klissic, S. Gudic. *Chemical Engineering Communications*. 198, 1380 (2011).

CHAPITRE III :

Les méthodes d'extraction

Introduction

En raison de son efficacité et de sa facilité de mise en œuvre, l'extraction solide-liquide est la technique la plus utilisée pour la récupération de molécules bioactives à partir de sources végétales. Elle est largement appliquée en industries agro-alimentaire et pharmaceutique pour extraire des composés d'intérêt à partir des plantes pour la production des boissons et de médicament....

L'extraction solide-liquide est une opération qui consiste à un transfert de matière entre une phase solide, qui contient la substance à extraire et une phase liquide, le solvant d'extraction [1]. Suite au contact entre le solvant et le solide hétérogène, les substances ayant une affinité pour le solvant sont solubilisées et passent de la phase solide dans la phase liquide. Au cours de l'extraction, leurs teneurs (fraction) dans la phase solide diminuent et leurs concentrations dans la phase liquide augmentent. Le transfert de matière se réalise par diffusion moléculaire jusqu'à l'équilibre. Il existe plusieurs méthodes d'extraction utilisées pour pallier la dégradation des composés phénoliques des écorces d'agrumes comme l'extraction conventionnelle par solvant [2, 3, 4, 5, 6], l'extraction par eau chaude [7], l'extraction assistée par enzymes [8] et l'extraction par fluide supercritique [9].

D'autres innovantes techniques combinant l'extraction conventionnelle avec d'autres facteurs accélérant l'extraction (extraction par micro-ondes, extraction par ultrasons, extraction sous haute pression hydrostatique, extraction par fluide supercritique ou par eau sous critique) [10,11].

Dans ce chapitre seront présentées les caractéristiques des deux méthodes d'extraction des composés phénoliques des écorces d'orange utilisées dans cette étude.

III.1. Extraction conventionnelle par solvant (ECS)

L'extraction conventionnelle par solvant est la méthode la plus simple et fréquemment utilisée pour l'extraction des composés phénoliques. Plusieurs paramètres influençant l'extraction : le type et la concentration du solvant organique, la température, le temps d'extraction et le nombre de cycles d'extraction.

III.1.1. Nature du solvant :

La nature du solvant est très importante pour pouvoir extraire les molécules d'intérêt, et si possible de façon sélective. Le solvant doit avoir une affinité importante pour les molécules

ciblées et posséder une grande capacité de dissolution. Une faible viscosité facilitera la pénétration du solvant dans la matrice solide ainsi que le transfert de matière au sein de la phase liquide. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de la nature du solvant sur le contenu phénolique des écorces d'agrumes.

Zia-ur-Rehman (2006) a montré que le rendement le plus élevé a été obtenu en utilisant le méthanol (19,87%), suivi par de l'acétone (15%), de l'éther de diéthyne (12,75%) et de l'éthanol (11,00%) [6]. Ce résultat a été confirmé par Goulas *et al.* (2012) qui ont testé l'efficacité d'extraction de trois solvants (méthanol, éthanol, acétate d'éthyle) à partir de la pulpe de « Mandora ». Avec les mêmes conditions (T_A , $t=24$ h sous agitation) [12].

Pour l'obtention d'extrait d'antioxydants phénoliques, l'eau et l'éthanol sont les solvants les plus couramment utilisés pour des raisons d'absence de toxicité et d'abondance, même si parfois il y a des solvants plus efficaces [13].

Cheigh *et al.* (2012) ont comparé l'extraction des composés phénoliques des écorces d'agrumes avec trois solvants: l'éthanol, le méthanol et l'eau chaude (rapport: $m/v=1:100$; 3h avec agitation, 90, 65, 79°C). L'extraction par l'éthanol a donné la teneur la plus élevée en hespéridine (3,73 g/100 g bs), suivi par le méthanol (2,24 g/100 g bs) et l'eau chaude (0,21g/100 g bs) [14].

III.1.2. Concentration du solvant:

L'eau est généralement ajoutée au solvant d'extraction tel que l'éthanol ou le méthanol afin d'améliorer l'extraction des composés phénoliques polaires à partir des écorces d'agrumes. La polarité d'eau permet de dissoudre beaucoup de composés phénoliques antioxydants polaires. Pour des antioxydants peu polaires ou apolaires des solvants plus hydrophobes sont mieux adaptés tels que le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'acétone...

Une étude sur les valeurs théoriques de l'hydrophobicité des composés phénoliques, ainsi que ceux de certains solvants organiques a montré que le méthanol et l'éthanol mélangés avec de l'eau, sont les solvants les plus appropriés pour l'extraction des composés phénoliques des écorces d'agrumes. Selon Li *et al.* (2006) 85% d'éthanol est la concentration optimale pour l'extraction des composés phénoliques des écorces d'agrumes. Les auteurs ont montré que la teneur en phénols totaux augmente avec l'augmentation de la concentration d'éthanol jusqu'à 85%, puis elle diminue [5]. Ce résultat a été confirmé par Tumbas *et al.* (2010) et Cheigh *et*

al. (2012). Khan et *al.* (2010) ont conclu que la concentration optimale en éthanol pour l'extraction des flavanones des écorces d'orange est de 80% [15, 14, 16].

III.1.3. Température et temps de l'extraction:

L'effet de temps d'extraction est lié directement à la température d'extraction, des combinaisons temps-température ont fait l'objet de plusieurs études.

Par exemple, Xu et *al.* (2008) ont effectué des extractions des composés phénoliques des écorces d'agrumes à 100°C pendant 30 min [7], tandis que Zia-ur-Rehman et *al.* (2006) ont utilisé un temps d'extraction de 12h à température ambiante [6].

Le résultat de ces études implique que ces deux paramètres sont inversement proportionnels : pour une courte durée d'extraction, des températures élevées sont utilisées, et vice versa.

Le défi est de trouver la combinaison optimale de ces deux paramètres. En fait, la température est un accélérateur d'extraction, elle augmente la solubilité des composés phénoliques dans le solvant. Toutefois, en raison de la sensibilité des composés phénoliques à la chaleur, une température trop élevée peut conduire à leur décomposition et leur dégradation [13].

III.1.4. Nombre de cycles d'extraction:

Le nombre de cycles indique le nombre de répétition de l'extraction à l'objet d'améliorer le rendement d'extraction, ce dernier est limité par l'atteinte de l'équilibre, qui correspond à l'épuisement des composés phénoliques dans la matière végétale. En général, il est nécessaire de renouveler le solvant en utilisant le même volume afin de déterminer le rapport optimal (m/v). Une seule extraction (3h, rapport: m/v: 02:16, 80°C) [5], ou une double extraction (rapport: m/v: 01:10, à température ambiante, pendant une nuit) sont souvent utilisées [6].

III. 2. Extraction assistée par ultrasons (EAU)

L'extraction par ultrason est une méthode simple, efficace et peu coûteuse, qui permet d'extraire des composés naturels. Ces composés sont souvent extraits par la méthode conventionnelle qui dure de nombreuses heures. L'utilisation des ultrasons permet d'effectuer des extractions en quelques minutes avec une reproductibilité élevée.

Cette technique utilise des ondes sonores à fréquence supérieure à 20 KHz. La vibration se propage dans le milieu en transportant de l'énergie mécanique sous forme de rapides variations de pression. Le milieu de propagation de l'onde ultrasonore est soumis à une succession de compression et de décompression provoquant la formation de bulles [17]. Les ultrasons entraînent de très fortes modification de la température et de la pression à l'intérieure des bulles. Au moment où la dimension critique est atteinte, les bulles implosent (figure III. 1). Ce processus est appelé « cavitation » [18]. Ce qui facilite la libération des composés extractibles et améliore le transfert de matière en perturbant les parois cellulaires des plantes.



Figure III.1 : Génération des bulles de cavitation par l'action des ultrasons

L'EAU permet de travailler avec différent types de solvant et leurs mélanges. À rendement équivalent, L'EAU consomme nettement moins d'énergie que les méthodes classiques [17]. Elle permet l'extraction de composés thermosensibles car elle est très efficace à température relativement basses.

L'optimisation des paramètres d'extraction assistée par ultrasons tels que la fréquence, la puissance des ultrasons, le temps d'extraction ainsi que la distribution d'ondes ultrasonores permet aussi d'augmenter le rendement d'extraction [13].

III.2.1. Type et concentration du solvant:

Le méthanol et l'éthanol ont été utilisés beaucoup plus en tant que solvants pour l'extraction assistée par ultrasons des composés phénoliques des écorces d'agrumes. Ma et *al.* (2008, 2009) ont rapporté que le méthanol (80%) est le solvant le plus efficace pour l'extraction des composés phénoliques à partir des écorces de *Citrus reticulata*, suivi par l'éthanol et l'isopropanol [20, 21], tandis que Khan et *al.* (2010), Dahmoune et *al.* (2013) ont utilisé l'éthanol pour extraire l'héspéridine et la narirutine des écorces d'orange, [16, 21]. Londono-Londono et *al.* (2010) ont utilisé l'eau pour extraire les flavonoïdes des écorces d'agrumes [22].

III.2.2. Température et temps d'extraction:

Généralement, le rendement de l'extraction est lié à la température. Une augmentation de la température d'extraction entraîne une augmentation du rendement. À condition que la température doit être inférieure à la température du solvant pour éviter son évaporation. Plusieurs auteurs ont étudiés les conditions opératoires de cette nouvelle méthode d'extraction des composés phénoliques des écorces d'agrumes.

Ma *et al.* (2008) ont étudié l'extraction assistée par ultrasons de l'hespéridine des écorces de *Citrus reticulata*. Les auteurs ont conclu que la température optimale pour l'extraction assistée par ultrasons était de 40°C pendant 60 minutes, car des températures plus élevées, au-delà de 50°C, les composés phénoliques deviennent instables [19], Londono-Londono *et al.* (2010) et Khan *et al.* (2010) ont rapporté que les conditions optimales pour l'extraction assistée par ultrasons des composés phénoliques des écorces d'agrumes ont été 40°C pendant 30 min [22, 16]. Ma *et al.* (2009) ont également rapporté que les conditions optimales pour l'extraction des acides cinnamiques et benzoïques étaient 40 min à 30°C et 10 min à 40°C, respectivement [20]. Ces résultats suggèrent que l'avantage de l'extraction assistée par ultrasons est de pouvoir effectuer l'extraction à des basses températures et pendant un temps d'extraction plus court que l'extraction conventionnelle par solvant.

III.2.3. Puissance des ultrasons:

La puissance des ultrasons est l'un des facteurs qui influe sur le rendement d'extraction. De nombreuses études ont examinés la stabilité des biomolécules soumise aux ultrasons dans des conditions de haute puissance des ultrasons. Ma *et al.* (2008) ont conclu que la puissance optimale des ultrasons pour l'extraction de l'hespéridine des écorces de *Citrus reticulata* était de 30 W néanmoins une faible augmentation du rendement [19]. Cependant, Khan *et al.* (2010) ont testé trois puissances des ultrasons (50, 100, 150 W) pour l'extraction des flavanones des écorces d'orange et ont conclu que 150 W était la puissance optimale [16].

Conclusion

D'après les résultats de toutes ces études on n'admet que les conditions optimales de l'extraction assistée par ultrasons appliquée aux écorces d'agrumes est réalisable à basse température (30 - 40°C) pendant une courte durée de 30 à 60 minutes, en utilisant soit le méthanol ou l'éthanol en tant que solvant d'extraction et en appliquant des puissances variant de 30 W à 150 W. D'autre part pour l'extraction conventionnelle par solvant, le solvant le

plus utilisé est le mélange éthanol/eau à un pourcentage variant de 70 à 85%. Cette extraction peut être réalisée à une température de 25 à 100°C pendant 30 min à 24h. Il y a une très grande variabilité dans les travaux rapportés, par conséquent, il est difficile de généraliser.

Références :

- [1] J. Leybros, P. Frémeau. Extraction solide-liquide aspects théoriques. Technique de l'ingénieur, Génie des procédés (1990).
- [2] J. A, Manthey, K. Grohmann. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 44, 811 (1996).
- [3] S. M. Jeong, S. Y.Kim, D.R. Kim, S. C. Jo, K. C. Nam, D. U. Ahn, S. C. Lee. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 52, 3389 (2004).
- [4] M.A. Anagnostopoulou, P. Kefalas, V.P. Papageorgiou, A.N. Assimopoulou, D. Boskou. Food Chemistry. 94, 19 (2006).
- [5] B. B. Li, B.Smith, Md. M. Hossain, Separation and Purification Technology. 48, 182-(2006).
- [6] Zia-ur-Rehman. Foo Chemistry. 99, 450 (2006).
- [7] G.H. Xu, J.C. Chen, Y.H. Zhang, P.J. Iang, X.Q. Ye, Food Chemistry. 73, 1, 11 (2008).
- [8] B.B. Li, B. Smith, M.M. Hossain. Separation and Purification Technology. 48, 189 (2006).
- [9] A.N. Giannuzzo, H.J. Boggetti, M.A. Nazareno, H.T. Mishima. Phytochemical Analysis. 14, 221 (2003).
- [10] F. Chemat, M. Abert-Vian, Zill-e-Huma. Microwave assisted-separations: green chemistry in action. In: Pearlman, J.T. (Ed.), Green Chemistry Research Trends. Nova Science Publishers Inc., United States. 1- 30 (2009).
- [11] A. Rawson, A. Patras, B.K. Tiwari, F. Noci, T. Koutchma, N. Brunton, Food Research International. 44 (7), 1875 (2011).
- [12] V. Goulas, G.A. Manganaris. Food Chemistry. 131, 39-47 (2012).
- [13] L, Wang. & C.L, Weller. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. Trends in food Science & Technology, 17: 300-312 (2006).
- [14] C.I. Cheigh, E.Y. Chung, M.S. Chung, Journal of Food Engineering. 110, 472 (2012).

- [15] V.T. Tumbas, G.S. Ćetkovic, S.M. Djilas, J.M. Canadanovic-Brunet, J.J. Vulic, Z. Knez. *Biblid.* 40, 195 (2010).
- [16] M.K. Khan, M. Abert-Vian, A.S. Fabiano-Tixier, O. Dangles, F. Chemat, *Food Chemistry.* 119, 851 (2010).
- [17] M. Poux, P. Cognet et C. Gourdon. *Génie des procédés durables, du concept a la concrétisation industrielle. L'usine nouvelle*, Dunod, Paris, ISBN 978-2-10-051605-6 (2010).
- [18] T.J. Mason, L. et al. *Ultrasonic Sonochemistry*, 3: 253 (1996).
- [19] Y. Ma, J. Chen, D. Liu, X. Ye. *Journal of Food Sciences.* 73, 115 (2008).
- [20] Y. Ma, J. Chen, D. Liu, X. Ye. *Ultrasonics Sonochemistry.* 16, 57 (2009.)
- [21] F. Dahmoune, L. Boulekbache, K. Moussi, O. Aoun, G. Spigno, K. Madani. *Industrial Crops and Products*, 50, 77 (2013).
- [22] J. Londoño-Londoño, V. Rodrigues de Lima, O. Lara, L. Gil, T.B. Crecsynski Pasa, G.J. Arango, J. *Food Chemistry.* 119, 81 (2010).

CHAPITRE IV :
Techniques et conditions
expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter d'une part les méthodes expérimentales d'extraction des composés phénoliques des écorces d'orange utilisées dans cette étude.

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

IV.1. Préparation de l'échantillon végétale

Un approvisionnement unique d'oranges « Algérienne » a été effectué pendant le mois de février 2018 par un agronome de la région de Chihani willaya d'ELTaref. Les oranges cueillies étaient à maturité commerciale de couleur orangée et d'un poids moyen (180 g). Dès réception au laboratoire, les oranges ont été lavées avec de l'eau du robinet et épluchées. Le séchage des écorces d'orange doit être dans un endroit bien aéré et à l'abri de la lumière solaire pendant trois semaines. Ensuite, les écorces ont été broyées finement à l'aide d'un moulin à café. La poudre obtenue a été ensuite stockée.

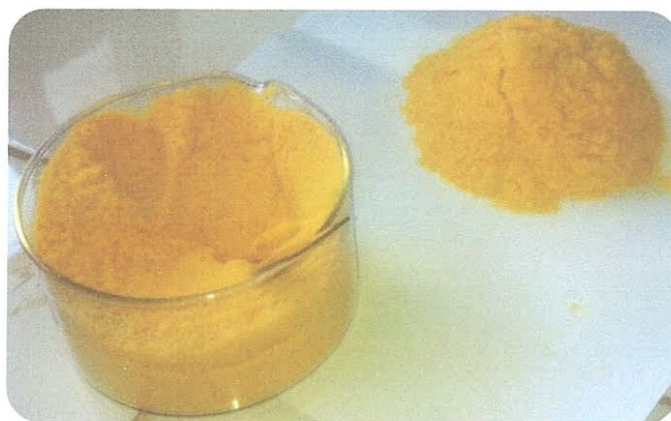


Figure IV.1 : Les écorces d'orange séchées et broyées.

IV.2. Extraction des composés phénoliques des écorces d'orange

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour extraire les composés phénoliques des écorces d'agrumes, La méthode la plus utilisée est l'extraction conventionnelle par solvant (ECS).

L'autre méthode étudiée dans ce travail est basée sur l'ECS mais intensifiée par l'utilisation d'ultrason, les teneurs en composés phénoliques ainsi que l'activité anticorrosive des différents extraits ont été déterminés.

IV. 2 .1. Extraction conventionnelle par solvant (ECS)

Les conditions de l'extraction conventionnelle par solvant (ECS) ont été choisies selon les données de la littérature [1 - 5], avec de petites modifications : Le solvant utilisé est un mélange d'éthanol/eau à 80% car c'est le plus respectueux pour l'environnement. Pour éviter la dégradation des composés phénoliques au cours du processus de l'extraction la température d'extraction choisie est la température ambiante.

Les conditions optimales de l'extraction conventionnelle par solvant sont : un rapport m/v : 5g/50 ml; 80% d'éthanol avec agitation magnétique, pendant 45 minutes à l'obscurité et à température ambiante. Après l'agitation on centrifuge le mélange avec une centrifugeuse du type Hettich (EBA III) avec une vitesse de 800 tr/min, la seule phase liquide obtenue est filtrée sur un papier wattman, le filtrat obtenu est considéré comme premier cycle d'extraction. Trois extractions successives ont été réalisées. Les filtrats recueillis des trois cycles sont évaporés à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide pendant 30 min à $T= 50^{\circ}\text{C}$ pour éliminer le solvant d'extraction.

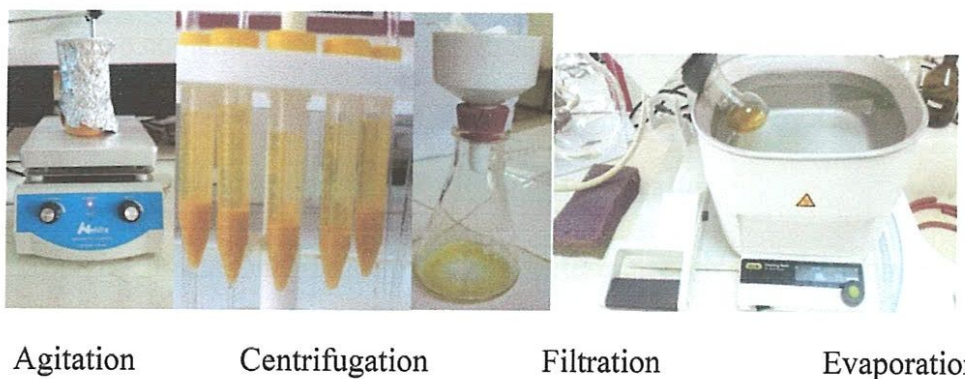


Figure IV. 2: Etapes d'extraction conventionnelle par solvant.

IV.2. 2. Extraction assistée par ultrason (EAU)

L'extraction assistée par ultrasons est réalisée dans des conditions identiques à l'ECS. L'extraction est accélérée par l'utilisation des ultrasons (J.P.SELECTA, s.a.). Ainsi que 5g de poudre des écorces d'orange avec 50 ml de solvant (éthanol 80%) sont introduites dans le sonicateur (bain d'ultrason) à température ambiante. L'extraction dure 15 minutes et répétée 3 fois. Les ultrasons peuvent varier selon la puissance du sonicateur. La puissance utilisée lors de nos essais est 720 W.

IV.4.2. Préparation de la gamme d'étalonnage :

- Peser 200 mg d'acide gallique.
- Dissoudre cette quantité dans 100 ml d'éthanol, soit une solution (S_0) avec une concentration de 2 mg/ml ;
- Diluer la solution mère comme suit :
- Prélever 5 ml de la solution mère puis ajouter 5 ml d'eau distillée et l'on obtient la dilution $S_0/2$ de la solution S_1 .
- Prélever 5 ml de la solution S_1 puis ajouter 5 ml d'eau distillée et l'on obtient la dilution $S_0/4$ de la solution S_2 .
- Refaire la même procédure pour les autres dilutions.

Tableau IV.1 : Préparation des dilutions de l'acide gallique pour la réalisation de la courbe d'étalonnage des polyphénols totaux.

| Dilution | S_0 | $S_0/2$ | $S_0/4$ | $S_0/8$ | $S_0/16$ | $S_0/32$ | $S_0/64$ | $S_0/128$ | $S_0/256$ |
|-----------------------|-------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| Concentration (mg/ml) | 2 | 1 | 0,5 | 0,25 | 0,12 | 0,06 | 0,03 | 0,01 | 0,007 |

IV.4.3. Tracage de la courbe d'étalonnage de l'acide gallique:

- Prélever 1 ml de chaque dilution d'échantillon dans des tubes à essais.
- Ajouter 1 ml de réactif de Folin – Ciocalteu.
- Après 5 min de repos, ajouter 10 ml de carbonate de sodium à 7 %.
- Compléter avec l'eau distillée à 25 ml.
- Laisser incuber pendant une heure à température ambiante et à l'abri de la lumière.

Le blanc est représenté par 1 ml d'eau distillée additionnée de 1 ml de Folin – Ciocalteu et 10 ml de carbonate de sodium à 7 % puis complété à 25 ml par l'eau distillée.

La lecture des absorbances est faite à 750 nm, après agitation et repos pendant une heure. La concentration en composés phénoliques totaux est déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage obtenue en utilisant l'acide gallique comme standard d'étalonnage. Rappelons que cette analyse a été réalisée au laboratoire de chimie appliquée de l'université de Guelma.

IV. 5. Méthodes de caractérisation

IV.5.1. Analyse par infrarouge :

Cette partie a été réalisée au niveau du laboratoire d'Analyse Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) de l'université de 8 mai 1945, Guelma.

Le spectromètre utilisé est un Spectrum one de Perkin Elmer piloté par un micro-ordinateur menu d'un logiciel d'acquisition des données Spectrum permettant l'enregistrement des spectres dans le moyen infrarouge en fonction de la combinaison source /séparatrice /détecteur utilisée.

IV.5.2. Analyse spectroscopique dans l'UV-visible :

Les mesures par spectroscopie UV-visible sont effectuées au laboratoire de Chimie Appliquée de l'université de 8 mai 1945, Guelma, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de type : UV-1800 Série équipé d'une cuve en quartz de 1 cm d'épaisseur.

IV .6. Matériaux

Le matériau utilisé dans notre travail est un acier ordinaire A9M. Sa composition chimique est mentionnée dans le tableau ci-dessous:

Tableau IV.2 : Teneur en masse des éléments présents dans l'acier.

| Composant | C | Mn | Sn | Si | P | S | Al | Cu | Cr | Ni | Ceq | Fe |
|-----------------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Pourcentage (%) | 0,08 | 0,31 | 0,002 | 0,033 | 0,005 | 0,004 | 0,05 | 0,042 | 0,011 | 0,015 | 0,134 | 99,314 |

IV.7. Milieu électrolytique

Au cours de notre travail nous avons utilisé comme solution corrosive une solution aqueuse préparée à partir d'une solution commerciale, d'acide chlorhydrique (HCl) 37% et de l'eau distillée.

IV.8. Dispositifs et protocoles expérimentaux

IV.8.1. Méthode de perte de masse:

A. Matériels :

- Des béchers de 100, 250 ml et des erlenmeyers de 100 ml.
- Des fils isolés en nylon utilisés comme support des échantillons.
- Une tronçonneuse à disque en lubrifiant utilisée pour le découpage des échantillons.
- un papier film.
- Des papiers abrasifs de granulométrie (P 80, 180, 320, 400, 800, 1000, 1500, 2000) utilisés pour le polissage des échantillons.
- Une balance de précision OHAUS.
- Un pied à coulisse pour la détermination des dimensions.

B. Protocoles de la mesure gravimétrique:

i. Préparation de l'échantillon d'acier :

Les étapes de préparation sont :

- découper les échantillons à l'aide d'une tronçonneuse sous formes des plaquettes de dimension déterminées.
- Les surfaces des coupons d'acier subit avant chaque manipulation, un prétraitement, qui consiste en un polissage mécanique (Struers Dap-V) au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine à l'aide du papier de carbure de silicium (SiC) (de grade 80 jusqu'au 2000), afin d'obtenir une surface lisse, ayant un aspect d'un miroir.
- Ensuite, les échantillons ont été lavés avec de l'eau distillée, dégraissés par l'éthanol puis rincés à l'eau distillée, enfin séchés et stockés.
- Les échantillons utilisés pour le test de corrosion ont subi un autre traitement qui consiste à fixer la surface active à 1 cm^2 , en utilisant une résine époxy et son durcisseur.

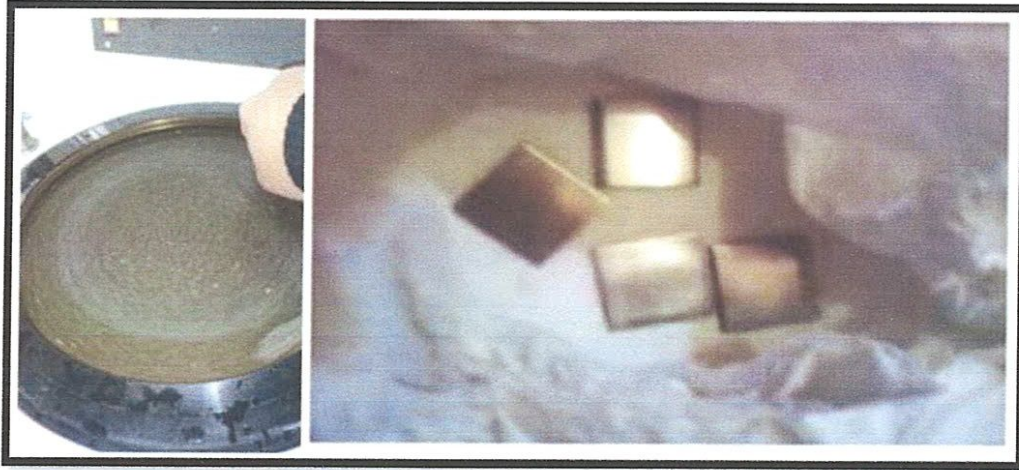


Figure IV.3 : Etape de l'opération de polissage.

ii. Préparation des solutions :

- Acide chlorhydrique (HCl, 1M), obtenu par dilution avec de l'eau distillée de l'acide commercial concentré HCl à 37% (SIGMA-ALDRICH).
- Préparation de la solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3) 7% à partir de la dilution de 7g dans un volume de 100 ml d'eau distillée.
- Préparation de la solution mère d'acide gallique de concentration (2 mg/ml), obtenue par la dilution d'une quantité de 200 mg (pesée à l'aide d'une balance de précision) dans 100 ml éthanol.

La gamme des concentrations utilisées pour les inhibiteurs des extraits des écorces d'orange : [0.005-0.025] g/ml avec un pas de 0.005.

iii. Protocole:

La gravimétrie est l'une des plus anciennes méthodes utilisées pour la détermination du taux de corrosion et l'efficacité inhibitrice dans le cas d'utilisation d'un inhibiteur dans une solution électrolytique. Les dimensions de ces échantillons sont des plaques rectangulaires de $1 \times 2 \text{ cm}^2$. Ces échantillons sont immergés dans le milieu corrosif, sans et avec addition de différentes concentrations d'extrait des écorces d'orange.

Après trois heures d'immersion l'efficacité inhibitrice a été déterminée, à une température constante.



Figure IV.4 : Echantillon d'acier dans une solution corrosive avec et sans inhibiteur.

IV.8.2. Méthode électrochimique:

La méthode électrochimique permet de tracer les courbes de polarisations, les courbes de Tafel et extrapolation les paramètres cinétiques de la corrosion de l'acier A9M en présence d'inhibiteur.

A. Dispositif:

Notre étude électrochimique a été réalisée au niveau du laboratoire d'Analyse Industrielles et Génie des Matériaux de l'université de 8 mai 1945, Guelma.

La chaîne électrochimique utilisée comprend :

- Un potentiostat/galvanostat 273A EG&G PAR de la société Princeton Applied Research (PAR).
- Une unité de traitement informatique comprenant un micro-ordinateur PC doté d'un logiciel «Power suite software» permettant de calculer les paramètres électrochimiques.
- Une cellule d'électrolyse en verre pyrex à trois électrodes de capacité de 50 ml de forme cylindrique.
- Une électrode de travail (ET) (Acier A9M), sous forme rectangulaire 1 cm^2 .
- Une contre électrode en platine (CE), assure le passage du courant.
- Une électrode de référence ECS.
- Les mesures s'effectuent lorsque le potentiel libre devient stable.
- Les courbes de polarisation sont tracées dans un domaine de potentiel (-200 à 200 mV/ E_{corr} à une vitesse de balayage de 5 mV/s.



Figure VI.5 : Schéma représentatif de la chaîne électrochimique de mesure.

Références :

- [1] Zia-ur-Rehman, Food Chemistry. 99, 450 (2006).
- [2] B.B.Li, B. Smith B, M. Hossain Md. Separation and Purification Technology. 48, 182 (2006).
- [3] S.M.S. Sawalha, D. Arráez-Román, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez, Food Chemistry. 116, 567 (2009).
- [4] V.T. Tumbas, G.S. Četkovic, S.M. Djilas, J.M. Canadanovic-Brunet, J.J. Vulic, Z. Knez. Biblid. 40, 195 (2010).
- [5] N. M'hiri, I. Ioannou, M. Ghoul, N. Mihoubi Boudhrioua. Food Reviews International. 30, 265 (2014).
- [6] J.B. Harborne. Phytochemical Methods. Chapman and Hall. Ltd. London. 49- 188 (1973).
- [7] M .Debray, H. Jacquemin, R. Razafindrambo, travaux et document de l'ors tom. Paris (1971).
- [8] S. Vuorela, Analysis, isolation, and bioactivities of rapeseed phenolics. Helsinki (2005).
- [9] B Smith, B. B. Li, MM. Hossain. Separation and Purification Technology. 48 182 (2006).

CHAPITRE V :
Résultats et discussion

L'objectif de ce chapitre est d'aborder une étude comparative de l'effet de l'extraction conventionnelle par solvant (méthode classique) avec une autre méthode non conventionnelle, extraction assistée par ultrasons, sur :

- ✓ le rendement en composés phénoliques.
- ✓ La teneur en phénol totaux.
- ✓ l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier.

Ces méthodes d'extraction citées précédemment sont les techniques les plus étudiées dans la littérature pour extraire les composés phénoliques des écorces d'agrumes.

V.1. Etude de l'effet des méthodes d'extraction sur le rendement en composés phénoliques

L'extraction des écorces d'orange par deux différentes méthodes d'extraction et sous plusieurs conditions, a pour but de chercher une augmentation du rendement d'extraction des composés phénoliques. Nous résumons ci-dessous les résultats expérimentaux obtenus dans les conditions optimales déterminées, dans le but de comparer l'efficacité d'extraction de ces deux méthodes. Les rendements globaux d'extraction correspondant aux résultats obtenus dans les différentes conditions d'extraction de chaque méthode sont présentés dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Comparaison du rendement global d'extraction des composés phénoliques des écorces d'orange.

| | Rapport m/v | t (min) | T (°C) | N° cycles | P(W) | Rendement (%) |
|--|----------------|---------|--------|-----------|------|------------------|
| Extraction conventionnelle par solvant (ECS) | 5g/50ml | 45 | 25 | 3 | — | 73,2 |
| Extraction assisté par ultrason (EAU) | 5g/50ml | 15 | 25 | 3 | 720 | 80 |

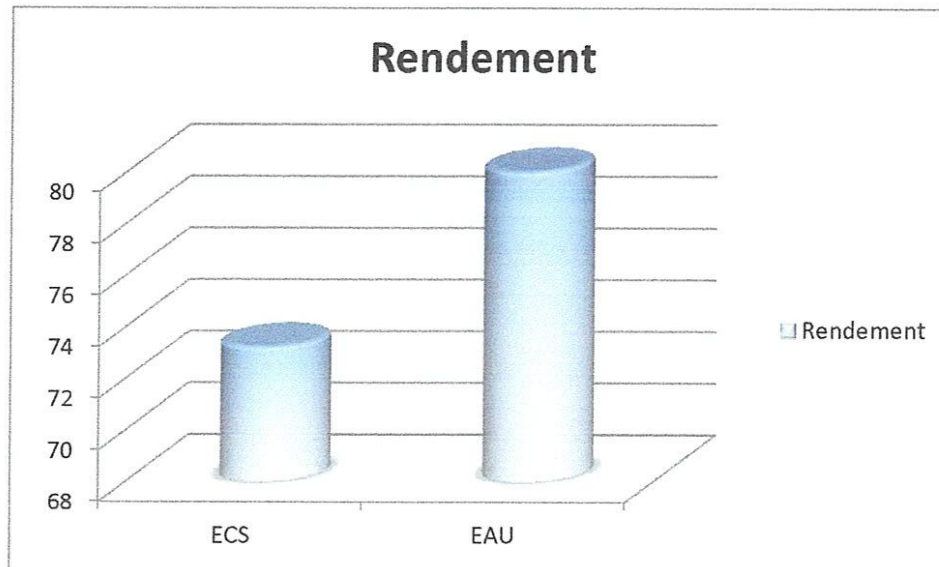


Figure V.1 : Rendement des extraits obtenus au cours de l'extraction.

Le rendement d'extraction le plus élevé est noté pour la méthode d'extraction assistée par ultrason (EAU).

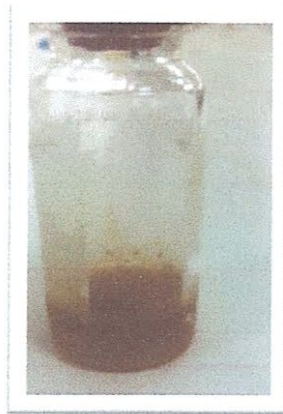




Figure V.2 : Photo de l'extrait des écorces d'orange.

V.1.1 : Tests d'identification:

Dans ce travail, l'existence des composés phénoliques et flavonoïdes dans nos extraits ont été vérifiés par deux tests préliminaires : Réaction au FeCl_3 et réaction au magnésium en milieu acide (HCl) respectivement.

Les résultats obtenus par la phytochimie effectués sur les extraits des écorces d'orange ont été récapitulés dans le tableau V.2.

Tableau V. 2: Criblage phytochimique de l'extrait des écorces d'orange.

| Composés organiques | Coloration | Résultats |
|---------------------|----------------|--|
| Polyphénols | Vert- noir |  |
| Flavonoïdes | Rouge-violacée |  |

Les résultats de cette manipulation indiquent clairement la présence des composés phénoliques en abondance, caractérisés par une réponse positive au test de chlorure ferrique (FeCl_3) et la présence des flavonoïdes mis en évidence par le test au magnésium en milieu acide (HCl). Les composés phénoliques se sont confirmés par l'apparition d'une coloration vert-noir et les flavonoïdes par une coloration rouge-violacée.

V.2. Etude de l'effet des méthodes d'extraction sur la teneur en composés phénoliques

V.2.1 : Dosage des Polyphénols totaux :

Les polyphénols sont des composés ubiquistes, ils attirent l'attention depuis quelques années à cause de leurs propriétés antioxydantes, en effet, ils sont capables de piéger des radicaux libres, d'inhiber la peroxydation lipidique en réduisant les radicaux hydroxyles, Ils sont aussi capables de piéger les ions métalliques, car ils ont des propriétés chélatrices.

La teneur en polyphénols a été estimée par la méthode colorimétrique de Folin-Ciocalteu. C'est l'une des méthodes les plus anciennes conçue pour déterminer la teneur en polyphénols, des plantes médicinales et les nourritures.

L'acide gallique est le standard (courbe d'étalonnage, Figure V.2) le plus souvent employé dans la méthode de Folin-Ciocalteu.

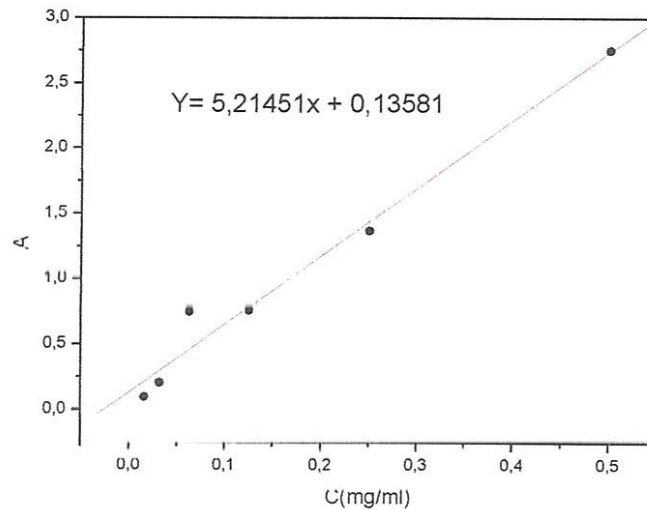


Figure V.3 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.

La courbe d'étalonnage obtenue présente une bonne linéarité avec un coefficient de corrélation $R = 0,988$.

La concentration des polyphénols totaux présents dans nos échantillons exprimée en mg Equivalents d'acide gallique/ mg de l'extrait a été calculée en se référant à la courbe d'étalonnage et en tenant compte du facteur de dilution (20 fois dans notre cas).

Les résultats du dosage des polyphénols totaux obtenus pour les extraits des écorces d'orange sont regroupés dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : Teneurs en polyphénols totaux des extraits obtenus par les deux différentes méthodes d'extraction.

| | ECS | EAU |
|---------------------------------------|------|------|
| Teneurs en polyphénols totaux (mg/ml) | 8,80 | 8,56 |

V.2.2 : Résultats de l'analyse par la spectroscopie infrarouge des extraits des écorces d'orange :

En vue d'une identification plus complète des fonctions des extraits des écorces d'orange, leurs structures ont été observées par spectroscopie infrarouge. Les spectres obtenus pour les deux extraits (ECS et EAU) sont présentés sur la figure V.4.

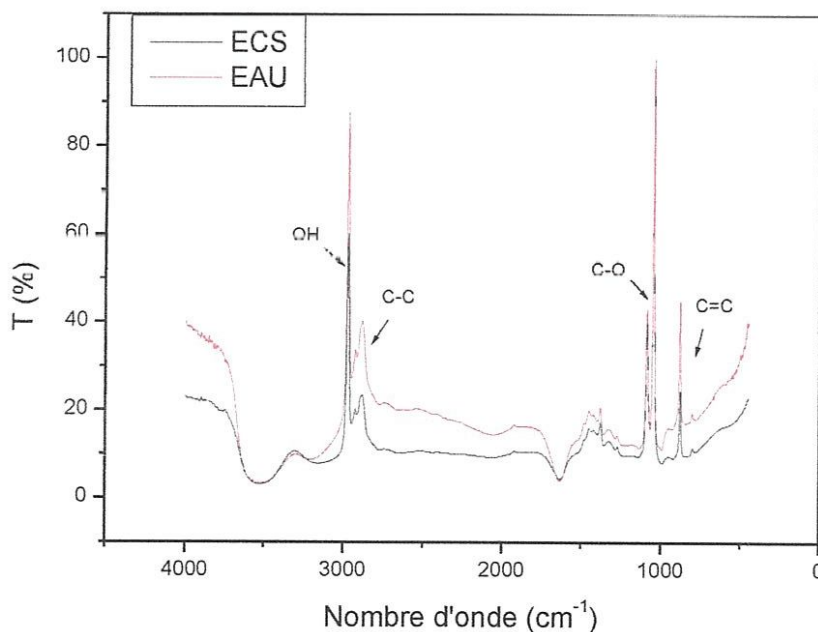


Figure V.4 : Spectres FTIR pour les extraits obtenus par ECS et EAU.

Les spectres IR montrent une distribution des pics clairement similaire pour les deux extraits, Les bandes enregistrées à 665 et 762 cm^{-1} sont résultantes de la déformation des C-H aromatiques di- substitués ou tri -substitués où le carbone est hybridé sp^2 . Les pics de 1044 à 1463 cm^{-1} sont dus aux vibrations d'élongation C-O d'un ester, éther, acide carboxylique ou

alcool. Les bandes 2880-2941 cm^{-1} représentent toujours les vibrations d'élongation C-H aliphatique. Les bandes dans la région de 3100 - 3674 cm^{-1} qui est assignée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles OH (de carboxyle, phénols ou alcools).

V.3. Étude de l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier par l'extrait des écorces d'orange

V.3.1. Méthode de perte de masse:

Une série de mesures de perte de masse a été effectuée dans une solution corrosive sans et avec addition d'inhibiteur testé à différentes concentrations.

Les vitesses de corrosion des échantillons de l'acier (V_{corr}) exprimées en $\text{g/cm}^2.\text{h}$ ont été calculées à partir de la détermination de la perte de masse.

A. Effet du temps d'immersion :

Parmi les facteurs qui ont un effet sur la vitesse de corrosion de l'acier, nous citons le facteur du temps d'immersion, donc pour cela nous avons testé différents temps d'immersion de l'acier à savoir 1h, 2h et 3h en milieu HCl 1M.

Tableau V.4 : Vitesse de corrosion et temps d'immersion de l'acier dans HCl 1M à 25°C.

| t (h) | 1 | 2 | 3 |
|------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|
| $V (\text{g/cm}^2.\text{h})$ | $14,62.10^{-5}$ | $10,48.10^{-5}$ | $7,09.10^{-5}$ |

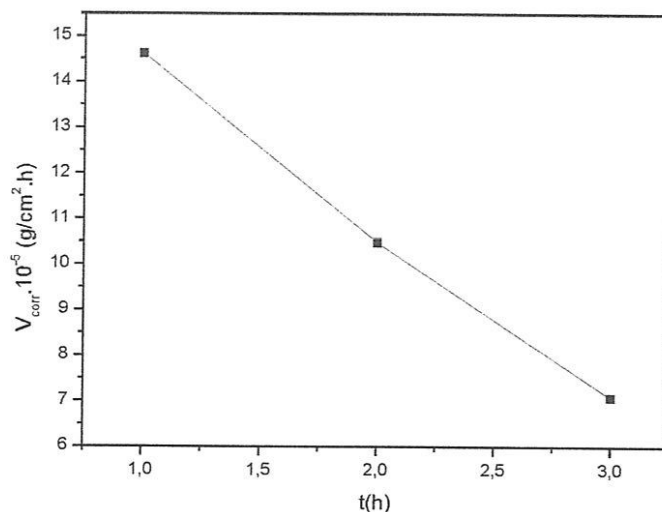


Figure V.5 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps.

L'analyse des résultats du tableau (V.4), montre clairement que la vitesse de corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique 1M, diminue avec l'augmentation du temps d'immersion. Cette diminution provient de la formation spontanée de la couche protectrice adsorbée à la surface du métal qui diminue la dissolution du ce dernier.

B. Effet de la concentration de l'extrait :

La vitesse de corrosion exprimée en ($\text{g}/\text{cm}^2.\text{h}$), l'efficacité inhibitrice et taux de recouvrement d'acier dans le milieu corrosif préparé par une solution de HCl 1M en fonction de différentes concentrations des deux extraits (ECS, EAU) des écorces d'orange est donnée par le tableau (V.5).

Tableau V.5 : Vitesses de corrosion, efficacités inhibitrices et taux de recouvrements pour différentes concentrations des extraits (ECS, EAU) des écorces d'orange.

| Inhibiteur | C_{inh} (g/ml) | $V_{\text{corr}} \cdot 10^5$ ($\text{g}/\text{cm}^2.\text{h}$) | EI% | Θ |
|------------|-------------------------|--|--------------|----------|
| Blanc | - | 7,09 | - | - |
| ECS | 0,005 | 5,025 | 29,13 | 0,2913 |
| | 0,01 | 4,06 | 42,73 | 0,4273 |
| | 0,015 | 3,006 | 57,60 | 0,5760 |
| | 0,02 | 1,746 | 75,37 | 0,7537 |
| | 0,025 | 3,028 | 57,29 | 0,5729 |
| EAU | 0,002 | 4,883 | 31,13 | 0,3113 |
| | 0,005 | 4,256 | 39,97 | 0,3997 |
| | 0,007 | 2,472 | 65,13 | 0,6513 |
| | 0,01 | 1,002 | 85,86 | 0,8586 |
| | 0,013 | 2,643 | 62,72 | 0,6272 |
| | 0,015 | 3,30 | 53,45 | 0,5345 |

D'après ces résultats :

- La vitesse de corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique (HCl) 1M et en présence de l'extrait de la méthode d'extraction conventionnelle par solvant (ECS) diminue avec l'augmentation de la concentration de l'extrait des écorces d'orange et atteint une valeur minimale pour une concentration de 0,02 g/ml.

- La vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M et en présence de l'extrait de la méthode d'extraction assisté par ultrason (EAU) diminue avec l'augmentation de la concentration de l'extrait des écorces d'orange et atteint une valeur minimale pour une concentration de 0,01 g/ml.

Ces résultats montrent que l'extrait obtenu offre une meilleure protection en terme quantité/pouvoir protecteur. Cette efficacité peut être expliquée par la facilité de libération des composés extractibles par cette technique.

La vitesse de corrosion diminue en fonction de l'augmentation des concentrations de l'inhibiteur jusqu'à atteindre une valeur optimale qui est la concentration optimale.

L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration résulte de la forte interaction de ces inhibiteurs avec la surface du métal, en effet ces inhibiteurs s'adsorbent davantage à la surface du métal et couvrent les sites actifs ce qui provoque la formation d'une couche barrière qui réduit la réactivité du métal envers la corrosion.

Pour identifier le type d'adsorption correspondant aux inhibiteurs étudiés, différents types d'isothermes ont été testés : Langmuir, Temkin, Frumkin et Freundlich.

Isothermes d'adsorption :

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

Les figures V.6 représentent les isothermes d'adsorption tracées à la température ambiante.

Le coefficient de corrélation a été choisi comme un critère de sélection de l'isotherme d'adsorption convenable.

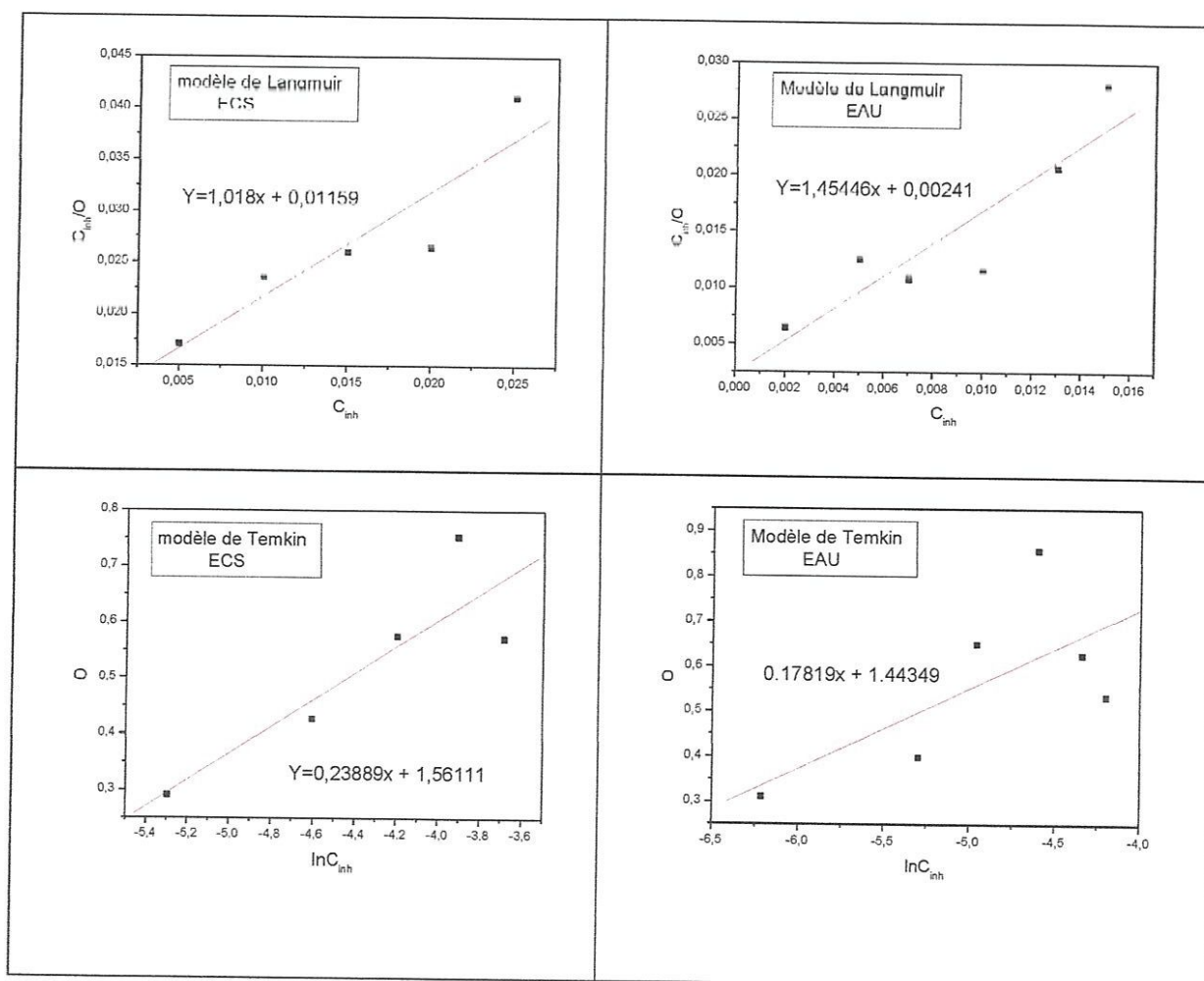
Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.6.

Tableau V.6: Coefficients de corrélation obtenus pour chaque inhibiteur.

| Inhibiteur | Type d'isotherme | | | |
|------------|------------------------------|---------|---------|------------|
| | Langmuir | Temkin | Frumkin | Freundlich |
| | Coefficient de corrélation R | | | |
| ECS | 0,91488 | 0,87177 | 0,51398 | 0,80754 |
| EAU | 0,90626 | 0,68016 | 0,55358 | 0,54579 |

Les coefficients de corrélation obtenus sont proches de 1. Ce qui prouve la bonne linéarité des isothermes retenus (Figure V.6) et nous pouvons choisir ainsi le modèle approprié pour chaque inhibiteur.

Les isothermes d'adsorption retenues sont représentées dans les figures ci-dessous.



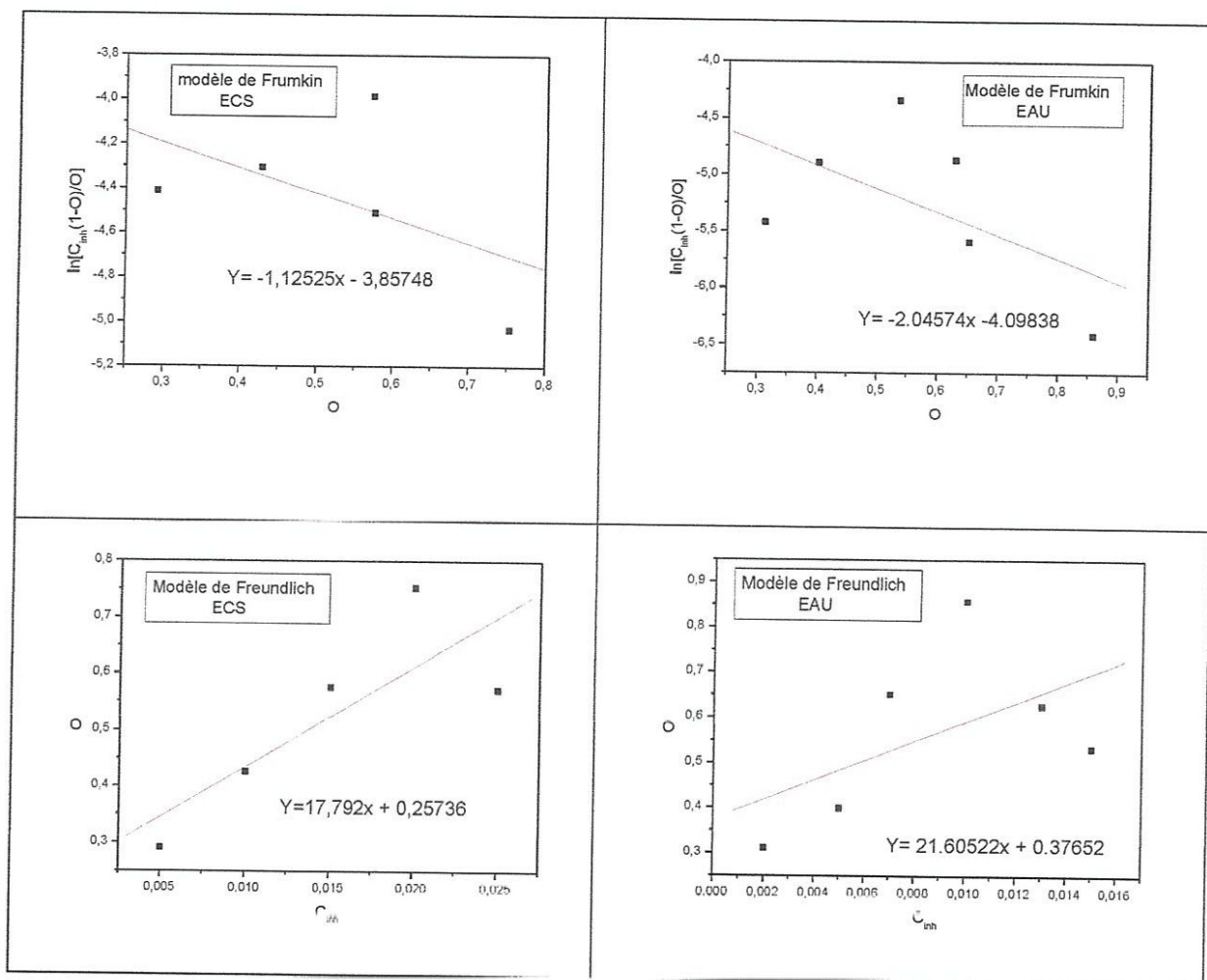


Figure.V.6 : Isothermes d'adsorption de Langmuir, Temkin, Frumkin, Freundlich de l'acier A9M dans HCl 1M en présence des inhibiteurs.

D'après ces résultats, parmi les modèles testés, nous avons optés pour l'isotherme de Langmuir où le coefficient de régression (coefficient de corrélation) de la courbe est le plus élevé par rapport aux autres isothermes. La droite obtenue pour l'extrait par ECS est de pente égale à l'unité. L'adsorption de ce dernier se traduit par la formation d'une monocouche. Pour l'extrait obtenu par EAU la pente de la droite de Langmuir est supérieure à l'unité. Cela peut être attribué aux interactions entre les espèces adsorbées sur la surface métallique, ainsi que des changements dans la chaleur d'adsorption, avec une couverture de surface croissante; ces facteurs qui n'ont pas été pris en compte par l'isotherme de Langmuir.

C. Effet de la température :

La température est l'un des facteurs susceptibles de modifier le comportement d'un matériau dans le milieu corrosif et aussi la nature de l'interaction métal/inhibiteur. Pour cela, nous avons fait une étude sur la concentration optimale des inhibiteurs à différentes températures pendant une durée d'immersion de 3 heures dans l'acide chlorhydrique de concentration égale à 1 M, Les vitesses d'attaques de notre échantillon en fonction de différentes températures sont représentées dans le tableau V.7.

Tableau V.7 : Vitesses de corrosion et efficacités d'inhibition en absence et en présence d'inhibiteur à différentes températures

| Température (K) | | V_{corr} ($\text{g cm}^{-2} \text{It}$) | EI % | θ |
|--------------------|-------|--|-------|----------|
| 303 | Blanc | $11,534.10^{-5}$ | - | - |
| | ECS | $6,166.10^{-5}$ | 46,54 | 0,4654 |
| | EAU | $6,011.10^{-5}$ | 47,88 | 0,4788 |
| 313 | Blanc | $23,44710^{-5}$ | - | - |
| | ECS | $15,402.10^{-5}$ | 34,31 | 0,3431 |
| | EAU | $13,849.10^{-5}$ | 40,93 | 0,4093 |
| 323 | Blanc | $44,096.10^{-5}$ | - | - |
| | ECS | $19,535.10^{-5}$ | 55,69 | 0,5569 |
| | EAU | $14,43.10^{-5}$ | 67,27 | 0,6727 |
| 333 | Blanc | $155,756.10^{-5}$ | - | - |
| | ECS | $31,271.10^{-5}$ | 79,92 | 0,7992 |
| | EAU | $48,437.10^{-5}$ | 68,90 | 0,6890 |

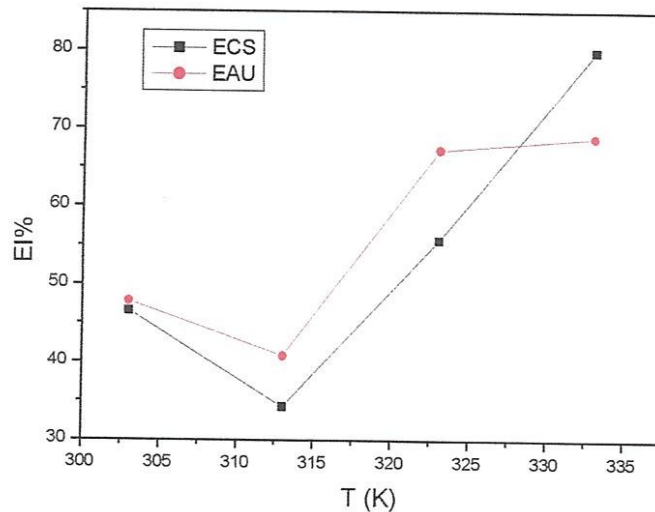


Figure V.7: variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la température.

L'analyse des résultats obtenus, permet d'observer une augmentation des vitesses de corrosion, en présence et en absence de l'inhibiteur avec la température et par conséquent, une diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température comprise entre (30 et 40°C) par contre au-delà de 50°C l'efficacité inhibitrice devient importante.

- La diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température de 30 à 40 °C indique qu'il y a une physisorption de l'inhibiteur à l'interface de l'acier étudié.
- L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température de 40 à 50 °C indique qu'il y a une chimisorption de l'inhibiteur à l'interface du métal.

Hoar et Holliday [2] ont suggéré que l'augmentation de l'efficacité inhibitrice aux hautes températures peut-être due à l'énergie d'activation élevée utilisable pour l'adsorption, et à la vitesse de diffusion élevée de la molécule de l'inhibiteur.

Singh et al. [3] considèrent qu'avec l'augmentation de la température, certains changements chimiques apparaissent dans la molécule de l'inhibiteur en provoquant une augmentation dans les densités électroniques au niveau des centres d'adsorption de la molécule et par conséquent, une amélioration dans l'efficacité de l'inhibiteur.

Selon Talati et Gandhi [4], la quantité de l'inhibiteur déposée à la surface du métal est plus grande à haute qu'à basse température. Ceci augmente l'aire recouverte de l'acier par les molécules de l'inhibiteur.

Dans le but d'obtenir plus de détails sur le processus de corrosion, les paramètres d'activation tels que (E_a), l'enthalpie ($\Delta H^{\circ a}$) et l'entropie ($\Delta S^{\circ a}$) sont évalués à partir de l'étude de l'effet de la température en utilisant la loi d'Arrhenius et l'équation de transition d'Arrhenius suivantes:

$$V = K \times \exp \frac{-E_a}{R \times T}$$

$$V = \frac{RT}{N \times h} \exp \frac{\Delta S}{R} \exp \left(\frac{-\Delta H}{R \times T} \right)$$

V : est la vitesse de corrosion. R est la constante des gaz parfaits. T : est la Température absolue. K : est le facteur pré-exponentiel. h : la constante de Planck. N : le nombre d'Avogadro.

La variation de logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les inhibiteurs étudiés est donnée par la figure V.8. À partir de ces droites, nous pouvons calculer les énergies d'activation.

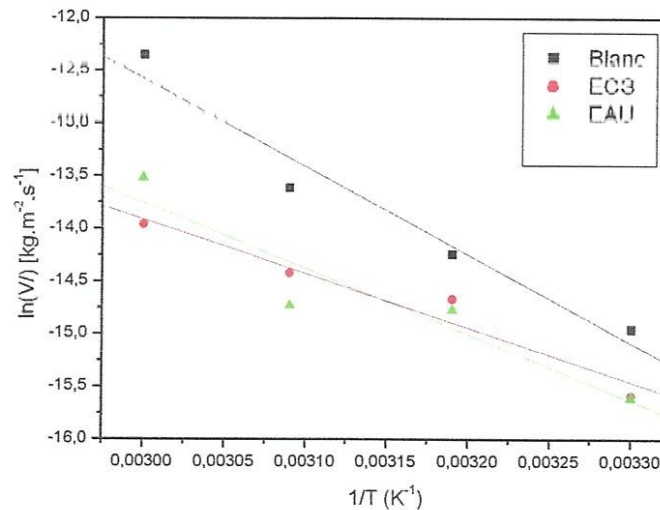


Figure V.8 : Droites d'Arrhenius calculé à partir de la vitesse de corrosion de l'acier pour HCl 1M des inhibiteurs pour savoir l'énergie d'activation.

La figure V.8 montre la variation de Ln (V) en fonction de l'inverse de la température sous forme des droites avec une pente de $(-E_a / R)$ à partir desquelles les valeurs de E_a sont calculées (Tableau V.8).

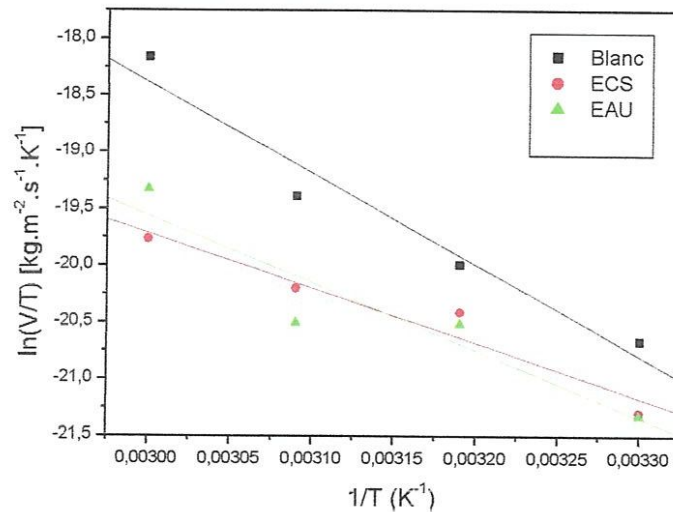


Figure V.9 : Courbes de $\ln(V/T)$ en fonction de $1/T$ pour les deux inhibiteurs dans HCl 1M.

La figure V.9 montre la variation de $\ln(V/T)$ en fonction de l'inverse de la température sous forme des droites avec une pente de $(-\Delta H^{\circ}a/R)$ et l'extrapolation de ces droites donnent les valeurs de $\ln(R/Nh) + \Delta S^{\circ}a/R$ à partir desquelles les valeurs de $\Delta H^{\circ}a$ et $\Delta S^{\circ}a$ sont calculées (Tableau V.8).

Tableau V.8 : Energie d'activation, ΔH_a et ΔS_a pour l'acier en HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs.

| | E_a (Kj/mol) | ΔH_a° (Kj/mol) | ΔS_a° (J/mol.K) |
|-------|----------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Blanc | 69,49 | 66,74 | -150,17 |
| ECS | 42,79 | 40,19 | -240,86 |
| EAU | 51,954 | 49,35 | -212,062 |

L'examen de ces résultats permet de constater que :

L'addition de l'extrait des écorces d'orange provoque une variation de la valeur de l'énergie d'activation, l'enthalpie et l'entropie.

- La diminution des valeurs de l'énergie d'activation en présence de l'extrait des écorces d'orange indique que l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier est due à des liaisons de nature chimique (liaisons stables), les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface du métal. Ce sont des réactions qui font intervenir un

- Pour les deux inhibiteurs ECS et EAU, la valeur de ΔG°_{ads} est moins négative de -40 KJ/mol sont liées à des interactions chimiques entre les molécules chargées et le métal (adsorption chimique).

Ces résultats sont en accords avec ceux trouvés précédemment.

Rappelons que la gravimétrie est la méthode qui reflète au mieux le phénomène de la corrosion tel qu'il est dans l'état réel. Elle reste une méthode de base et de référence. Cependant pour assurer la validité des résultats obtenus, il est indispensable de compléter les essais gravimétriques par des mesures électrochimiques.

La résistance de l'acier à la corrosion a été évaluée aussi après un traitement de surface d'une plaque d'acier. Un échantillon d'acier a été immergé pendant une semaine dans un milieu eau/éthanol 50 ml (50/50%) en présence de 1 g d'extrait des écorces d'orange.

V.3.2 : Etude électrochimique:

Suivi du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion :

Également désigné par potentiel d'abondant ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation.

Le potentiel libre ou potentiel de corrosion a été suivi en fonction du temps d'immersion dans la solution de référence HCl 1 M afin d'évaluer la stationnarité du système électrochimique.

Pendant les premières minutes d'immersion, E_{corr} augmente considérablement avec le temps. Il varie ainsi de -0,36 à -0,32 V/ECS. La valeur du potentiel de corrosion de l'acier devient de plus en plus noble reflétant ainsi l'évolution en épaisseur et composition de la couche passive formée à la surface au cours du temps d'immersion.

Les courbes du suivi de potentiel de corrosion (E_{corr}) au cours de temps pour les deux inhibiteurs issus d'ECS et EAU obtenues ont été comparées à une courbe de référence réalisée sans inhibiteur HCl 1M.

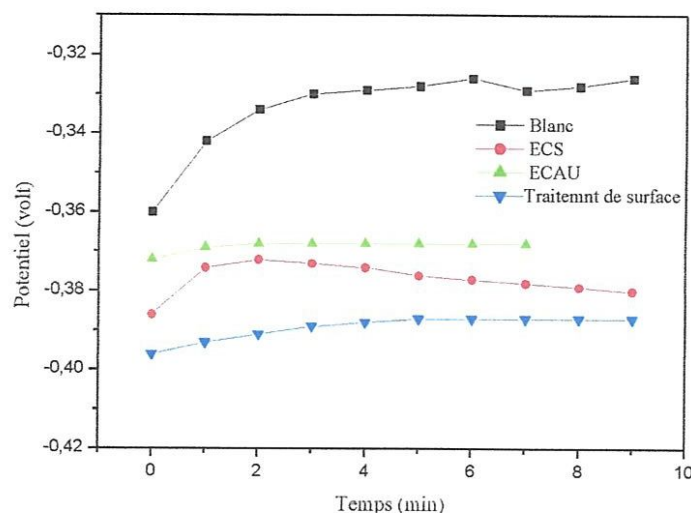


Figure V.10 : Variation de potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion.

D'après la figure V.10.

Sans inhibiteur, le potentiel de corrosion (E_{corr}) tend à se stabiliser à une valeur de $-0,326$ V/ECS après 9 min d'immersion par contre que le potentiel de corrosion tend à se stabiliser à une valeur de $-0,387$ V/ECS après 9 min pour l'acier qui a été traité. Lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur, on observe que le potentiel de corrosion atteint une valeur stable (environ $-0,380$ V/ECS) après 9 minutes d'immersion, en présence de l'extrait des écorces d'orange (ECS) et $-0,368$ V/ECS pour l'extrait (EAU) pendant 7 min d'immersion.

Toutefois, le potentiel le plus bas est obtenu pour l'échantillon qui a subi un traitement de surface suivi de celui en présence de l'extrait ECS alors que le potentiel le plus élevé est observé en présence de l'extrait EAU.

La figure V.11 représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques (Tafel) de l'acier A9M, en milieu HCl 1M sans et avec addition des inhibiteurs.

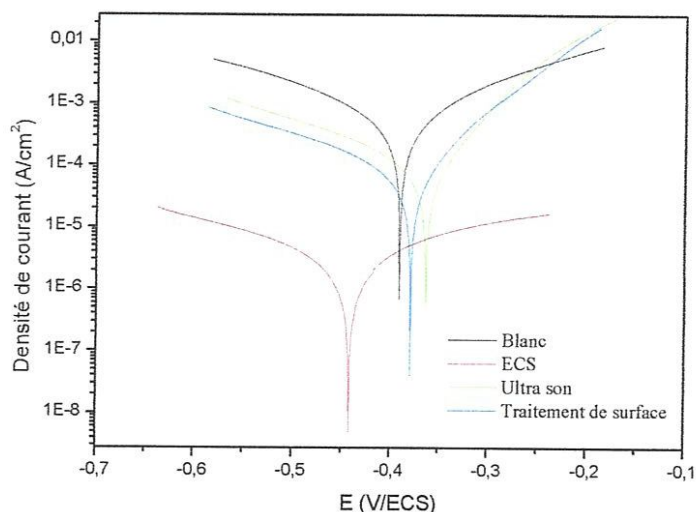
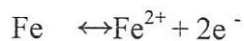


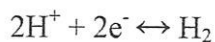
Figure V.11 : Courbes de Tafel de l'acier A9M dans HCl 1M obtenues à 25°C sans et avec addition des inhibiteurs

Une première analyse de ces courbes montre, que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur.

- L'action de l'extrait des écorces d'orange se traduit par une diminution des courants de corrosion. Ce résultat montre que l'addition d'inhibiteur réduit la dissolution anodique de l'acier :

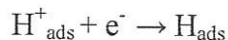


Et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ :



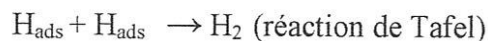
On admet généralement que cette réaction nécessite deux étapes successives [7] :

- La première est réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer) :

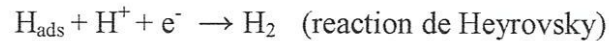


- l'opinion diffère cependant sur la seconde étape qui pourrait être :

- soit purement chimique :



- soit électrochimique :



La diminution de la densité du courant de corrosion est due de l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait [8].

➤ Les courbes de polarisation cathodiques se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pur

➤ La légère modification des pentes de Tafel cathodiques, en l'absence et en présence de l'inhibiteur issue par ECS, montre que la réaction de réduction des protons à la surface de l'acier n'est pas modifiée par l'addition du de cet inhibiteur et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'inhibiteur s'adsorbe d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs.

➤ Le potentiel de corrosion en présence de l'extrait ECS varie et se déplace vers des valeurs plus négatives (moins nobles) confirmant le caractère mixte avec une tendance cathodique plus marquée.

➤ Le potentiel de corrosion en présence de l'extrait EAU varie et se déplace vers des valeurs positives confirmant le caractère mixte d'inhibiteur avec toutefois une légère tendance anodique.

➤ Lorsque le potentiel dépasse la valeur -0,237 V/ECS, l'extrait obtenu par EAU n'a pratiquement d'effet sur la courbe anodique; la densité de courant anodique croît alors rapidement et l'acier se dissout dans la région des surtensions élevée. Cette croissance est attribuée à la désorption des molécules de l'inhibiteur initialement adsorbées à la surface du métal.

➤ Le potentiel de corrosion de l'échantillon qui a subi un traitement de surface est déplacé vers des valeurs positives et devient par conséquent plus noble que l'acier de départ.

Tableau V.10 : Paramètres électrochimiques

| | ba mV/dec | bc mV/dec | E corr (V/ECS) | I corr A/cm ² | EI% |
|--------------------|--------------|--------------|-------------------|-----------------------------|-----|
| Blanc | 186 | -257 | -0,390 | $9,19 \times 10^{-4}$ | - |
| ECS | 172 | -254 | -0,441 | $3,33 \times 10^{-5}$ | 96 |
| EAU | 113 | 204 | -0,363 | $1,16 \times 10^{-4}$ | 88 |
| Trait. de Surf. | 81 | -212 | -0,379 | $5,1796 \times 10^{-5}$ | 94 |

D'après les résultats :

- On constate que la diminution de la densité du courant et la vitesse de corrosion et par conséquent une augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à un maximum (96%) en présence de l'extrait (ECS).
- L'addition des extraits des écorces d'orange modifie les pentes de Tafel cathodiques et anodiques ce qui confirme leur classement comme des inhibiteurs mixtes en milieu acide.

La figure V.12 représente les courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M au voisinage du potentiel de corrosion sans et avec addition des inhibiteurs. Elles montrent également que les densités de courant de corrosion (anodique et cathodique) diminuent d'une façon très importante en présence de l'inhibiteur.

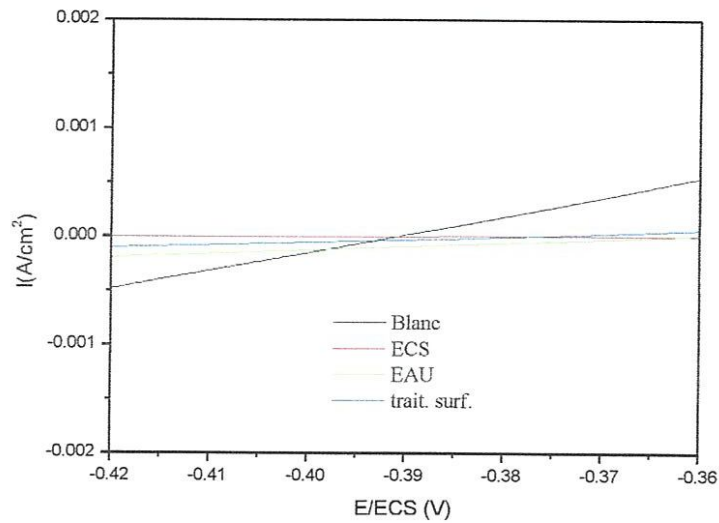


Figure V.12 : Courbes de polarisation tracées au voisinage du potentiel de corrosion de l'acier dans HCl 1 M, en l'absence et en présence des deux extraits à 25°C.

La résistance de polarisation étant inversement proportionnelle au courant de corrosion, l'efficacité inhibitrice EI_{Rp} est déterminée par la relation suivante :

$$EI = \left(1 - \frac{Rp(\text{blanc})}{Rp(\text{Inh})}\right) \times 100$$

Où R_p est la résistance à la polarisation

Les valeurs de la résistance de polarisation de l'acier, obtenues par polarisation linéaire dans HCl 1 M en l'absence et en présence de deux extraits, ainsi que celles de l'efficacité inhibitrice qui en découlent, sont également reportées dans le tableau V.11.

Tableau V.11 : Efficacités inhibitrices et résistance à la polarisation de l'acier dans HCl 1M sans et avec addition de l'inhibiteur à 25°C.

| | Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | EI% |
|-----------------|-----------------------------------|-----|
| Blanc | 60 | - |
| ECS | 12885 | 99 |
| EAU | 257 | 76 |
| Trait. de Surf. | 333 | 81 |

En présence de l'extrait ECS, l'acier présente une très grande résistance suivi de celui qui a subi un traitement de surface. Le classement obtenu est en bon accord à celui trouvé par les droites de Tafel.

Il y a une bonne concordance des valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues à partir des trois techniques étudiées (perte en masse, droites de Tafel et la résistance à la polarisation).

Conclusion générale

La présente étude s'intéresse à l'extraction des composés phénoliques, et l'évaluation de l'effet inhibiteur de corrosion en milieu HCl des composés phénoliques extraits à partir des écorces d'orange d'une part et la détermination de la teneur en composés phénoliques de chaque extrait (phénols totaux) d'autre part.

L'ensemble des résultats obtenus au cours des analyses quantitatives par spectroscopie UV-visible nous a permis de trouver des teneurs en polyphénols totaux très proche entre les deux extraits, tel que 8,80 mg/ml pour l'extrait issu de l'extraction conventionnelle par solvant (ECS) et 8,56 mg/ml pour l'extrait obtenu par la méthode d'extraction assisté par ultrason (EAU).

Nous avons étudié aussi le comportement de l'acier dans un milieu acide (HCl 1M), ainsi que les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de l'acier, notamment la température, le temps d'immersion et la concentration d'inhibiteur. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode de perte de masse et les mesures électrochimiques. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation du temps d'immersion, tandis que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et de la température du milieu.

L'évaluation de l'effet inhibiteur de corrosion en milieu acide, a révélé que les deux extraits ont une bonne activité inhibitrice tel que 75,37% pour l'extrait ECS et 85,86% pour l'extrait EAU enregistré par la méthode de perte de masse. Ce comportement pourrait être attribué à la forte interaction (chimisorption) des inhibiteurs avec la surface du métal.

Le modèle de Langmuir est adopté pour les deux inhibiteurs (ECS, EAU), et leur adsorption se traduit par la formation d'une monocouche.

Les mesures électrochimiques confirment le caractère mixte des inhibiteurs étudiés et montrent clairement que ces inhibiteurs réduisent la vitesse de dissolution anodique de l'acier et celle de la réduction des protons H^+ .

Au terme de cette étude, il serait nécessaire de signaler que les écorces d'orange, constituent une source de composés phénoliques avec des effets inhibiteurs de corrosion très marqué.