

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE ZIANE ACHOUR DE DJELFA
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
Département des Sciences de la Matière



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Master professionnel

Spécialité : **Chimie organique appliquée**

Par : **KOUSKOUS Ahlam**

***Etude de l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité
inhibitrice de l'extrait brut de Punica Granatum vis-à-vis de la
corrosion du cupronickel 90/10 en solution de NaCl 3% .***

Soutenu le : Octobre 2014

Devant le jury :

Dr. N. BELKHEIRI	Maitre de conférences « B »	Université de Djelfa	Président
Mme. R. BACHAR	Maitre assistante « A »	Université de Djelfa	Examinatrice
Mr. A. DJEMOUI	Maitre assistant « A »	Université de Djelfa	Examineur
Dr. L. SOULI	Maitre de conférences « B »	Université de Djelfa	Rapporteur

Dédicace

Dédicace

A ma très chère mère

A mon mari

A mes frères et sœurs

A toute ma famille

Je dédie ce travail

Table des matieres

Table des matieres

Introduction générale.....01

Chapitre I :CORROSION ET PROTECTION DES METAUX

I.1 le cuivre et ses alliages.....04

 I.1.1 Introduction.....04

 I.1.2 Les alliages de cuivre04

 I.1.3 Les laitons.....05

 I.1.4 Les cupronickel.....06

 I.1.5 Addition des éléments d’alliage.....08

I.2 La corrosion de cuivre.....09

 I.2.1 introduction.....09

 I.2.2 Notions théoriques de la corrosion09

 I.2.3 Notion de double couche.....09

 I.2.4 Définition de la corrosion09

 I.2.5 Importance de la corrosion.....10

 I.2.6 Facteurs de corrosion.....10

 I.2.7. Morphologie de la corrosion.....11

 I.2.8. Méthodes de prévention contre la corrosion.....14

 I.2.9 Corrosion des alliages de cuivre.....15

 I.2.10. Formes de corrosion des alliages de cuivre.....15

Références bibliographique.....17

Chapitre II :Inhibiteur de corrosion de cuivre et de ses alliages.....20

II.1Généralité sur la punica granatum20

 II.1.1Introduction.....20

 II.1.2 Aspects ethnobotaniques de P.granatum21

 II.1.3 Description de la plante.....21

 II.1.4 Phytochimie de P. granatum.....22

 II.1.5 Activités antibactériennes.....22

II.1.6 Activités antivirales	24
II.1.7 Activités antifongiques.....	25
II.1.8 Utilisation du grenadier dans les produits cosmétiques.....	26
II.1.9 Propriétés cicatrisantes de la grenade	28
II.1.10 Propriétés thérapeutiques historiques du grenadier et Connaissances scientifiques actuelles.....	28
II.1.11 Activité antioxydante de P. granatum.....	29
II.1.12 Activité anti-inflammatoire de P. granatum	30
II.1.13 Activité anticarcinogénique de P. granatum	30
II.1.14 Activité antidiabétique de P. granatum.....	30
II.1.15 Les alcaloïdes du grenadier	31
II.1.16 Conclusion.....	32
II.2 Eude bibliographique sue les alcaloïdes	34
II.2.1 Définition.....	34
II.2.2 Propriétés physico-chimiques	34
II.2.3 Solubilité des alcaloïdes selon le pH	35
II.2.4 Classification.....	35
II.2.5 Les alcaloïdes vrais	38
II.2.6 Les proto-alcaloïdes	39
II.2.7 Les pseudo –alcaloïdes	39
II.2.8 Détection des alcaloïdes	40
II.2.9 L'extraction d'alcaloïdes	40
II.2.10 Principes généraux	40
Références bibliographiques.....	43

Chapitre III : Etude de l'inhibition de la corrosion du cupronickel 90/10 par l'extrait de P. Granatum.....47

III. 1 Introduction.....	47
III. 2 Etude de l'efficacité inhibitrice de l'extrait brut de Punica granatum vis –à-vis de la corrosion du cupronickel 90/10 en milieu de NaCl 3% (massique).....	47
III. 3 Le Grenadier ou Punica granatum.....	47

III. 4 Mode opératoire des extractions d'alcaloïdes.....	48
III. 5 Préparation de l'extrait alcaloïdique (brut)	50
III. 6 Chromatographie sur couche mince des alcaloïdes de P. granatum.....	51
III. 2.1 L'alliage cupronickel 90/10.....	52
III. 2.2 Methodes de determination les parametres de corroisons.....	52
III. 2.3 Etude électrochimique.....	53
III. 2.4 Conditions opératoires pour le tracé des courbes de polarisation.....	55
Références bibliographiques.....	56
Chapitre IV :Resultats et discussion.....	57
IV. 1 Introduction.....	57
IV. 2 Etude de la corrosion par perte de masse	57
IV.3 : Eude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice	58
IV.4. L'étude de corrosion par voie électrochimique.....	61
IV.5. Comparaison entre les différentes concentrations	69
IV.6 Trace de courbe de l'efficacité inhibitrice en fonction de concentration D'inhibiteur	69
IV.7 Interprétation des résultants.....	70
IV.8 Conclusion.....	70
Références bibliographiques.....	71
CONCLUSION GENERALE.....	72

Liste des abréviations

Liste des abréviations

C° : Degré Celsius

pH : Potentiel hydrogène

ppm : Partie par million

Cu/Ni: cupronickel

i_{corr}: L'intensité de courant de corrosion

i_{inh}: L'intensité de courant de l'inhibiteur

S : Surface

E : Potentiel

E_{corr}: Potentiel de corrosion

m : la masse

% : pour cent

Δm : Variation de la masse

g : Gramme

nm : Nanomètre

R_p : Résistance de matériaux avec l'inhibiteur

Log : Logarithme décimale

I_a : Intensité de courant anodique

I_c : Intensité de courant cathodique

K : Constante d'équilibre de l'adsorption

C_i : Concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte

μA : Microampère

Liste des abréviations

ϕ : Taux de recouvrement

ΔG_{ads} : L'énergie libre standard d'adsorption

R : La constante de gaz parfait

T : Température en K°

M : Métal

Liste des tableau

Liste des tableaux

Tableau I.1 :regroupe les principaux facteurs de corrosion.....	15
Tableau I.2 :Hétérogénéités conduisant à la corrosion localisée.....	16
Tableau II.1 :principaux constituants des différentes parties du Grenadier.....	25
Tableau II.2 : <i>composés phytochimiques identifiés dans les extraits éthanoliques de la peau Punica granatum</i>	26
Tableau III.1 : <i>Composition chimique du cupronickel 90/10 en % masse</i>	47
Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques de l'alliage Cu/Ni	47
Tableau III.3 : <i>valeurs de la vitesse de corrosion du cupronickel dans un milieu de NaCl 3% à 20°C après 1heure d'immersion</i>	48
Tableau IV.1 : <i>valeurs de perte de masse dans un milieu de NaCl 3% à 20°C après 1heure d'immersion</i>	53
Tableau IV.2 : <i>valeurs thermodynamique de la corrosion du cupronickel 90/10 dans le milieu de NaCl 3% à 20°C après 1heure d'immersion</i>	55
Tableau. IV.3 : <i>Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de la concentration optimale de l'inhibiteur</i>	55
Tableau IV.4 <i>Energie d'activation de dissolution du cupronickel 90/10dans NaCl 3% en absence et présence de l'extrait brut de P.Granatum</i>	58
Tableau IV.5 : <i>comparaison entre les valeurs obtenues par perte de masse et par l'étude électrochimique de l'inhibition de corrosion du cupronickel dans le milieu de NaCl 3% à20°C</i>	69

Liste des figures

Liste des figures

Figure. I. 1. Cuivre dans l'eau de Bruxelles. Vue en coupe montrant la présence de rouge Cu_2O et $CuCl$ sous un champignon vert de malachite	11
Figure. I. 2. Fosse de cuivre dans l'eau de Bruxelles. Section de la fosse montre la figure. 10 après le retrait du dépôt meuble de 20 UM.....	12
Figure. I. 3. La structure d'un oxyde de duplex.....	13
Figure I. 4. Diagramme E-pH de système Cu-Cl-H, pour une solution contenant 355 ppm de Cl ⁻ (102 g ions).....	13
Figure II. 1 : P. granatum.....	23
Figure II. 2 : les alcaloïdes du grenadier, mis en évidence.....	27
Figure II. 3 : Alcaloïdes ne contenant pas d'oxygène.....	29
Figure II. 4 : Structure de quinoléine.....	29
Figure II. 5 : Structure d'Acétate de quinoléine.....	30
FigureII. 6 : Structure de l'Indole	31
FigureII. 7 : la structure de la morphine.....	31
FigureII.8: Quelques exemples d'alcaloïdes ayant un azote exocyclique ou aliphatique.....	31
FigureII.9 : Deux Alcaloides de type stéroïde ayant un azote endocyclique (Terminaline) et un azote exocyclique (jervine.....	32
Figure. II. 10 : Quelques exemples de proto-alcaloïdes	33
Figure. II. 11: structure de Conessine, exemple de pseudo -alcaloïdes	33

Fig. III.1 : Protocole d'HARBORNE d'extraction des alcaloïdes.....	43
Fig. III.2 : L'extraction des alcaloïdes.....	44
Fig. III. 3 : méthode d'identification des alcaloïdes, (a) : avec Dragendorff ; (b) : avec Mayer ; (c) témoin.....	45
Fig. III. 4 : méthode d'extraction, (1) : Evaporation de l'extrait ;(2) : extrait sec.....	45
Fig. III.5 : Chromatographie sur couche mince CCM.....	46
Fig III.6 : Potentiostat de type PGP 201	50
Fig III.7 : Cellule électrolytique	50
Figure IV.1 Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations	53
Figure IV.2 Model de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du cupronickel 90/10 dans 3% NaCl.....	54
FigureIV.3 Variation de masse (Δm) en fonction de températures (20°C, 30°C, 40°C, 50°C) dans un milieu de NaCl 3% à concentration optimal d'inhibiteur 30ppm.....	56
FigureIV.4 efficacité(E%) en fonction de température (20°C, 30°C, 40°C, 50°C) à concentration optimal d'inhibiteur 30ppm.....	56
FigureIV.5 Effet de la température sur la vitesse de corrosion du cupronickel 90/10dans NaCl 3% en présence de l'extrait brut de P.Granatum	57
FigureIV.6 Effet de la température sur la vitesse de corrosion du cupronickel 90/10dans NaCl 3% en absence de l'extrait brut de P.Granatum	57
Fig IV.5 : Droites de Tafel pour les branches anodique et cathodique de la courbe de polarisation $\log i - E$ dans B_C et B_A sont les coefficients de Tafel cathodique et anodique, i_0 est le courant d'échange ^[4]	61
Figure IV.6 : Courbe de polarisation du cupronickel 90/10 dans une solution de NaCl 3% sans inhibiteur.....	62
Figure IV.7 : Courbe de polarisation du cupronickel 90/10 dans une solution de NaCl 3% avec 10ppm de l'inhibiteur extrait de P U N I C A G R A N A T U M	63

Figure IV.8 : Courbe de polarisation du cupronickel 90/10 dans une solution de NaCl 3% avec 15ppm de l'inhibiteur extrait de *PUNICA GRANATUM*64

Figure IV.9 : Courbe de polarisation du cupronickel 90/10 dans une solution de NaCl 3% avec 20ppm de l'inhibiteur extrait de *PUNICA GRANATUM*65

Figure IV.10 : Courbe de polarisation du cupronickel 90/10 dans une solution de NaCl 3% avec 30ppm de l'inhibiteur extrait de *PUNICA GRANATUM*66

Figure IV.11 : Courbe de polarisation du cupronickel 90/10 dans une solution de NaCl 3% avec 50ppm de l'inhibiteur extrait de *PUNICA GRANATUM*.....67

Figure IV.12 : La superposition des courbes de polarisation du cupronickel 90/10 dans une solution de NaCl 3% avec les concentrations 10ppm, 15ppm, 20ppm, 30ppm68

Figure IV.13 : Courbe de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations68

**Autrefois, les conteurs orientaux posaient des devinettes au cours
des soirées au clair de lune. Le conteur s'écriait :
« Je ne suis ni roi, ni reine, je porte la couronne, qui suis-je ? »
Et devant le silence perplexe de l'assistance, il tonitruait :
« C'est la grenade! »**

Introduction générale

Introduction générale

Le cuivre et ses alliages sont largement utilisés dans de nombreux équipements industriels, ils ont une excellente conductivité thermique, une bonne résistance à la corrosion et aptitude au façonnage mécanique et sont largement utilisés dans les systèmes de chauffage et de refroidissement. En effet, la corrosion du cuivre et de ses alliages par les milieux corrosifs, tels que les ions chlorure, est inévitable et limite son application dans l'industrie.

Parmi les différentes méthodes disponibles pour atténuer la corrosion du cuivre et de ses alliages, l'utilisation d'inhibiteurs est l'un des choix les plus pratiques et rentables. Par conséquent, les composés organiques, qui contiennent soit des hétéroatomes, des doublets libres des atomes d'azote, d'oxygène de soufre et des liaisons- π , présentent généralement de bonnes propriétés inhibitrices ^[1-3].

Plusieurs chercheurs ^[4-11] ont étudié l'effet de quelques inhibiteurs organiques synthétiques sur la corrosion de cupronickel à différentes conditions. L'efficacité de l'inhibition des inhibiteurs utilisés pour réduire la corrosion de cupronickel était plus forte dans les solutions chlorure de sodium NaCl. Et pourtant, l'utilisation des inhibiteurs chimiques a été limitée par crainte de menacer l'environnement. Récemment, les composés naturels tel que les plantes sont réemployés comme inhibiteurs pour développer de nouveaux produits chimiques nettoyants pour l'environnement vert. Plusieurs études ont été publiées sur l'utilisation des produits naturels comme inhibiteurs de corrosion dans de différents médias.

La plupart des produits naturels sont non toxiques, biodégradables et facilement disponibles en abondance. Par ailleurs, toutes les parties différentes de la plante : les graines, les fruits, les feuilles et les fleurs ont été extraites et utilisées comme inhibiteur de corrosion.

Les alcaloïdes ont l'azote comme l'un de leurs principaux atomes constitutifs. En effet, beaucoup de plantes sont connues de produire des types variés d'alcaloïdes telles que la papavérine, strychnine, quinine et la nicotine comme l'objectif de ce travail présent et de découvrir une substance naturelle, moins coûteuse et rassurante pour l'environnement qui peut être utilisée dans l'inhibition de corrosion de cupronickel 90/10 l'utilisation de telles substances va simultanément établir les buts économiques et environnementaux, étudiés l'effet de certains synthétique des inhibiteurs organiques à la corrosion du cupronickel 90/10 dans le chlorure de sodium 3%.

Récemment, des composés naturels tels que les plantes sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion de métaux, afin de développer de nouveaux produits chimiques en respectant l'environnement ^[22]. En effet, plusieurs études ont été publiées sur l'utilisation des produits naturels comme inhibiteurs de corrosion dans différents médias ^[12-20].

La plupart des produits naturels sont non toxique, biodégradable et facilement disponibles en abondance ^[25]

Différentes parties de la plante ,graines ^[21, 22], fruits ^[23], les feuilles^[24-26] et ^[27-30] fleurs étaient extrait et utilisé comme inhibiteurs de corrosion. Ces plantes généralement contenant des alcaloïdes et par définition les alcaloïdes sont des métabolismes de la plante et ils ont un atome d'azote en tant que l'un de leurs atomes constitutifs principaux. En outre, de nombreuses plantes sont connus de produire différents types d'alcaloïdes ^[29, 30].

L'objectif de ce travail est de trouver une origine naturelle, substance pas cher et respectueux de l'environnement qui pourrait être utilisé pour l'inhibition de la corrosion du cupronickel 90/10.

Cette étude vise à avoir un aperçu de la corrosion cupronickel 90/10 dans du NaCl 3% en présence d'alcaloïdes à partir de P.Granatum comme inhibiteur de corrosion.

Les courbes de polarisation électrochimique ont été réalisées pour étudier le mécanisme de l'inhibition de la corrosion.

L'effet de la température sur les valeurs des paramètres électrochimiques également été réalisée pour établir le mécanisme de inhibition de la corrosion de extrait de P.Granatum cupronickel 90/10 en solution NaCl 3% .

Le manuscrit est subdivisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est reparti en deux parties ; la première partie est une généralité sur le cuivre et ses alliages et la deuxième partie sur la corrosion et la protection du cuivre. Le deuxième chapitre aussi reparti en deux parties, la première est un concept des inhibiteurs de corrosion et la deuxième partie c'est une généralité sur le P.Granatum.

Le troisième chapitre traite le procédé expérimental ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de ce mémoire.

Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le quatrième chapitre.

Enfin une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus lors de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] A.M. Al-Sabagh, N.M. Nasser, A.A. Farag, M.A. Migahed, A.M.F. Eissa, T. Mahmoud, Structure effect of some amine derivatives on corrosion inhibition efficiency for carbon steel in acidic media using electrochemical and quantum theory methods, *Egypt. J. Pet.* 22 (2013) 101–116.
- [2] S.M. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, E.E. Abd El Aal, A. Farouk, Factors affecting the corrosion behaviour of aluminium in acid solutions. I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions, *Corros. Sci.* 68 (2013) 1–13.
- [3] C.M. Goulart, A. Esteves-Souza, C.A. Martinez-Huitle, C.J.F. Rodrigues, M.A.M. Maciel, A. Echevarria, Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors, *Corros. Sci.* 67 (2013) 281–291.
- [4] I. Ahamad, R. Prasad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 933–942.
- [5] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 282–285.
- [6] I. Ahamad, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 651–656.
- [7] A.Y. Musa, A.A.H. Kadhum, A.B. Mohamad, M.S. Takriff, A.R. Daud, S.K. Kamarudin, *Corros. Sci.* 52 (2010) 526–533.
- [8] A.K. Singh, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 152–160.
- [9] M.A. Amin, K.F. Khaled, Q. Mohsen, H.A. Arida, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1684–1695.
- [10] M. Lebrini, F. Robert, H. Vezin, C. Roos, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3367–3376.
- [11] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1670–1681.
- [12] A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, Kumar Amit, P.V. Rodrigues, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2848–2856.
- [13] A.M. Abdel-Gaber, E. Khamis, H. Abo-ElDahab, Sh. Adeel, *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 297–305.
- [14] A.M. Abdel-Gaber, *Int. J. Appl. Chem.* 3 (2007) 161–167.
- [15] R. Saratha, V.G. Vasudha, *J. Chem.* 6 (2009) 1003–1008.

- [16] O.K. Abiola, A.O. James, *Corros. Sci.* 52 (2010) 661–664.
- [17] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, M. Saadawy, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1038–1042.
- [18] J.C. da Rocha, N.D.C. Ponciano Gomes, E. D’Elia, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2341–2348.
- [19] R. Kanojia, G. Singh, *Surf. Eng.* 21 (2005) 180–186.
- [20] A. Ostovari, S.M. Hoseinie, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1935–1949.
- [21] R.M. Saleh, A.A. Ismail, A.A. El Hosary, *Corros. Sci.* 23 (1983) 1239–1241.
- [22] F. Zucchi, I.H. Omar, *Surf. Technol.* 24 (1985) 391–399.
- [23] I.H. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini, *Corros. Prev. Control* 46 (1999) 93–96.
- [24] I. Ithaya Kumar, G. Udayabanu, N.S. Rawat, in: *Proceedings of the Seventh European Symposium on Corrosion Inhibitors*, *Ann. Univ. Ferrara* (1990) 735.
- [25] A.A. El-Hosary, R.M. Salah, H.A. El-Dahan, in: *Proceedings of the Seventh European Symposium on Corrosion Inhibitors*, *Ann. Univ. Ferrara* (1990) 725.
- [26] M. Kliškic´, J. Radošević, S. Gudic´, V. Katalinic´, *J. Appl. Electro. Chem.* 30 (2000) 823–830.
- [27] A. Minhaj, P.A. Saini, M.A. Quraishi, I.H. Farooqi, *Corros. Prev. Control* 46 (1999) 32–38.
- [28] K. Srivastava, P. Srivastava, *Corros. Prev. Control* 27 (1980) 5.
- [29] R.M. Saleh, A.A. Ismail, A.A. El Hosary, *Corros. Prev. Control* 31 (1984) 21–23.
- [30] A.A. El Hosary, R.M. Saleh, A.M. Shams El Din, *Corros. Sci.* 12 (1972) 897–904.

Chapitre I

Corrosion et Protection Des Métaux

Partie I

Le Cuivre et Ses alliages

Le cuivre et ses alliages

I.1. 1 Introduction

Le cuivre et ses alliages sont très utilisés dans l'industrie à cause de ses remarquables propriétés physiques et mécaniques, ils sont souvent employés dans les systèmes de chauffage et de refroidissement grâce à son excellente conductivité thermique ^[1]. Par ailleurs, le cuivre et ses alliages sont largement utilisés dans de nombreux milieux marins et dans les applications d'ingénierie en raison de leurs excellentes propriétés, telles que la conductivité électrique, mécanique et ses propriétés relativement nobles ^[2-5].

I. 1. 2 Les alliages de cuivre

Le cuivre et ses alliages, se réfère à l'une des deux propriétés importantes de ces matériaux : Leur bonne conductivité thermique et électrique et leur excellente tenue à la corrosion ^[6, 7, 8]. Le cuivre et ses alliages offrent des possibilités énormes, tant au niveau de la composition, que de la forme fabriquée ou encore que des propriétés.

I. 1. 2. 1 Les alliages monophasés

Les alliages dont les éléments ajoutés sont dissous dans le métal de base portent l'appellation d'alliages monophasés (ou alpha). Ils se travaillent en général plus facilement à froid que les alliages biphasés, tout en offrant une bonne résistance à la corrosion. Ils sont réputés pour leurs propriétés de ductilité et leur aptitude à la déformation à froid. Les alliages monophasés typiques sont :

- Les laitons- avec une teneur en zinc jusqu'à 36% et généralement aucun autre élément ajouté,
- Les bronzes d'étain avec une teneur en étain pouvant atteindre 8%,
- Les alliages cuivre nickel- toutes compositions.

I.1. 2. 2 Les alliages biphasés (alliage duplex)

Un alliage biphasé (ou duplex) est formé lorsque la quantité totale d'éléments d'alliage dépasse la limite de la solution solide. Il s'agit souvent d'un alliage alpha- bêta. La plasticité à des températures de travail élevées est conférée par la phase bêta. Les alliages duplex typiques sont :

- Les laitons d'étampage à chaud et les laitons de décolletage rapide,
- Les bronzes d'aluminium duplex.

I.1.3 Les cupronickel

Les alliages de cuivre- nickel ont la même structure cristallographique que le cuivre et le nickel, c'est-à-dire une structure cubique face centrée. Le paramètre de maille de l'alliage suit la loi de Végard entre celui du nickel et du cuivre ^[9].

Les alliages cuivre- nickel ont une structure identique constituée d'une seule phase. A l'état brut de coulée, l'intervalle de solidification relativement large donne naissance à une structure dendritique (fortement ségréguée). Les alliages commerciaux cuivre- nickel se présentent en deux groupes dans les domaines de composition 90/10 % et 70/30 %. Tous deux sont renommés pour leur remarquable résistance à la corrosion en milieu marin.

I.1.3.1. Le cuivre- nickel 90/10

Cet alliage est celui qui présente la plus grande souplesse d'emploi vis-à-vis des conditions de service et du milieu. Il est le plus accessible des alliages à teneur en nickel augmentée. Pour les applications marines et autres environnements agressifs semblables, cet alliage se normalise sous la forme de pièce forgée et inclut 1% de fer et 1% de manganèse. Il est disponible sous la forme de tube, de tôle, de plaque, de barre, de fil et de pièce forgée ^[10].

I.1.3.2. Le cuivre- nickel 70/30

L'alliage de cuivre- nickel 70/30 a été initialement développé de façon à satisfaire un besoin pour les matières de qualité encore supérieure pour la tuyauterie des condensateurs. Il a la meilleure résistance à la corrosion aqueuse.

Les propriétés essentielles des cupronickels sont :

- La résistance à la corrosion marine des cupronickels est due à la formation naturelle d'un film de produits de corrosion mince, adhérent et protecteur. La formation complète et la stabilité de ce film prennent 2 à 3 mois ^[11]. Le film de produit de corrosion est complexe et se compose de l'oxyde cuivreux Cu_2O , élément prédominant, de l'oxyde cuivrique CuO et de l'hydroxychlorure de cuivre (atacamite) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ^[12, 13].

La résistance à la corrosion varie avec la composition, l'épaisseur et les propriétés électriques de ce film ^[14].

I.1.4 Addition des éléments d'alliage

Les cupronickels renferment de faibles quantités d'autres éléments dont le principal est le fer. Le manganèse, l'Aluminium, le Zinc, le Plomb et le Silicium sont également utilisés pour améliorer certaines caractéristiques telles que la résistance à la corrosion-érosion, l'aptitude au moulage, la résistance mécanique et la dureté. L'une des principales découvertes des travaux de recherche effectués sur les cupronickels est l'effet bénéfique du fer sur la résistance à la corrosion de l'alliage Cu- Ni 90/10 ^[16, 17, 18, 19, 20, 21,22].

Les alliages qui contiennent en plus du fer et du nickel ont aussi une grande importance commerciale. Ces deux éléments ont chacun un effet important sur les relations entre phases et influencent les propriétés des alliages. L'élément fer s'imprègne totalement dans la solution solide Cu- Ni, mais une attaque par piqûres peut provoquer sa précipitation. Ainsi, la teneur préconisée est comprise entre 1 et 1,75% pour le Cu- Ni 90/10 ^[23, 24].

L'apport de nickel améliore la force et la résistance à la corrosion tout en préservant une bonne ductilité. Il est également utilisé en petites quantités dans les alliages corroyés tels que l'alliage de cuivre- nickel- silicium et l'alliage de cuivre- nickel- phosphore, qui ont une bonne résistance et une bonne conductivité. Le nickel est présent en grandes concentrations dans les récents alliages de cuivre- nickel- étain qui durcissent par décomposition spi nodale.

I.1.5 Domaine d'utilisation

Les cupronickels sont de plus en plus utilisés dans les eaux agressives et en particulier dans l'eau de mer, pour les centrales électriques, les navires, les unités de dessalement, les raffineries.

Partie II

La Corrosion De Cuivre

La corrosion de cuivre et de ses alliages

I.2.1 Introduction

Alliages Cu-Ni sont largement utilisés comme matériaux des tubes et des vaisseaux en raison de leur excellente résistance à la corrosion de ^[25]. Les alliages binaires de base sont souvent alliés avec de petites quantités de Fe et Mn comme UNS C70600 et C71500 alliages qui contiennent de 0,5 à 2,3 en poids. Fe%. Minor Fe, Cr et Mn additions sont nécessaires pour améliorer la résistance à la corrosion des alliages commerciaux de Cu-Ni ^[26-28].

I.2.2 Définition de la corrosion

La corrosion est définie ^[29] comme une « interaction physico chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie ». Pour qu'il y ait corrosion, il faut que deux zones de la structure métallique soient en contact électrique et qu'elles aient un rôle différent, l'une anodique et l'autre cathodique ; on notera que ces zones peuvent parfois se superposer. Donc, la corrosion d'un matériau est l'interaction destructive entre ce matériau (alliages métalliques, plastiques, béton,etc.) avec son environnement agressif.

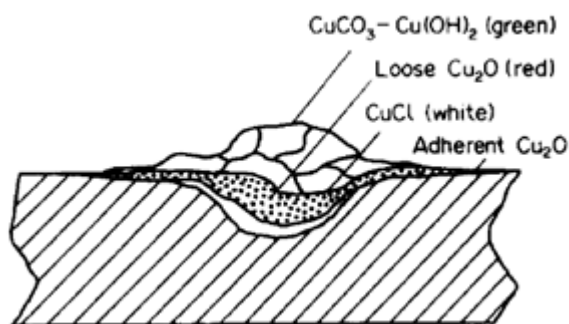


Figure. I. 1. Cuivre dans l'eau de Bruxelles. Vue en coupe montrant la présence de rouge Cu_2O et CuCl sous un champignon vert de malachite ^[30].

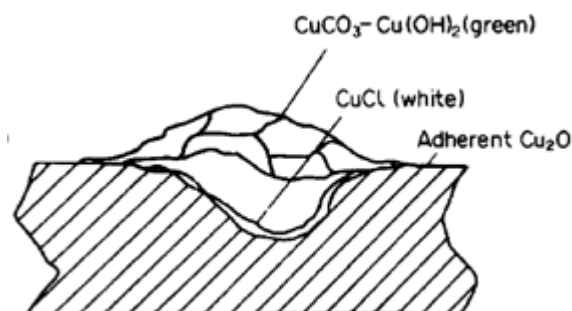


Figure. I. 2. Fosse de cuivre dans l'eau de Bruxelles. Section de la fosse montre la figure. 10 après le retrait du dépôt meuble de 20 μm ^[30].

I.2.3 Notions théoriques de la corrosion

Le processus de corrosion est le résultat des réactions intervenant entre un métal et son environnement. En milieux aqueux, les phénomènes de corrosion des métaux et alliages sont principalement de nature électrochimique : un échange de charges électriques libres (électrons) a lieu à l'interface métal/électrolyte. Cet échange implique obligatoirement l'action simultanée de deux réactions élémentaires : réaction anodique (oxydation) et réaction cathodique (réduction). Les deux réactions élémentaires se passent en même temps et avec la même vitesse. Ainsi les principes d'électroneutralité et de conservation de la matière sont respectés.

La corrosion obéit aux principes de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique. L'approche thermodynamique prévoit la possibilité ou non de la réaction de corrosion, tandis que l'approche cinétique permet d'évaluer les vitesses des deux réactions élémentaires et par conséquent la vitesse globale de la corrosion (dans le cas de corrosion uniforme).

I.2.4 Notion de double couche

La notion de double couche est essentielle pour comprendre et expliquer le comportement de l'interface métal/électrolyte. En effet, le métal comporte des électrons libres, mobiles, susceptibles de "quitter" le métal. La densité d'électrons est distribuée de telle sorte que la charge électrique n'est pas uniforme sur quelques dixièmes de nanomètres en surface, épaisseur dans laquelle s'effectuent les échanges électroniques de tous les phénomènes électrochimiques.

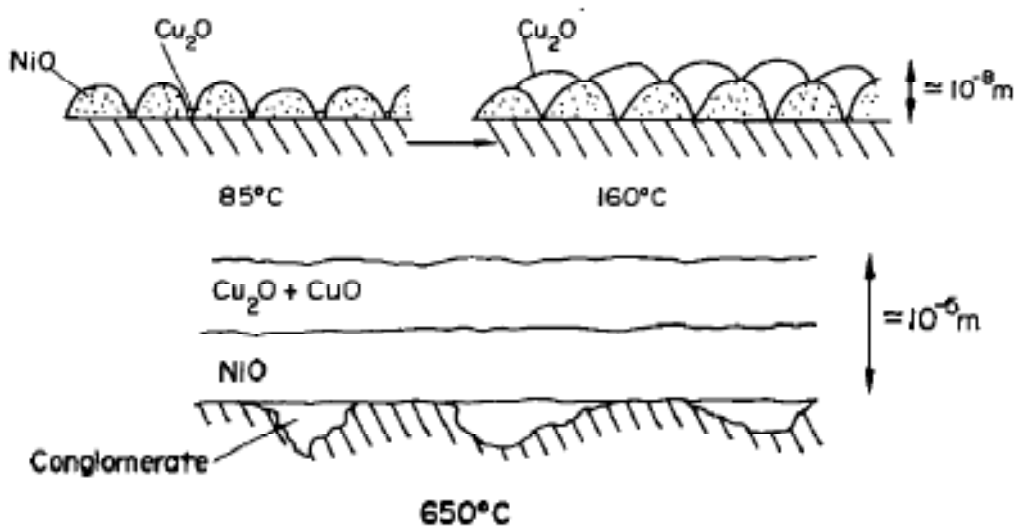


Figure. I. 3. La structure d'un oxyde de duplex^[31].

I.2.5 Courbe E-pH de cuivre

L'étude thermodynamique de la corrosion humide s'effectue avec les diagrammes E-pH, tracés avec les concentrations des espèces solubles étant prises égales à 10^{-6} mol/L, les phases condensées (hydroxydes, oxydes...) envisagées étant les plus stables et assurent une protection du métal contre l'agression de la solution aqueuse.

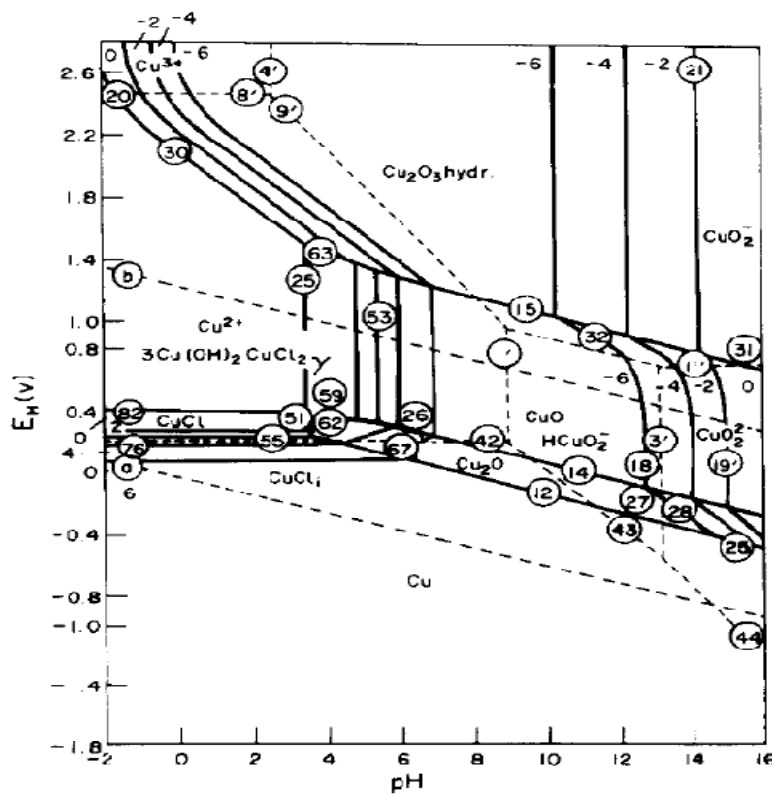
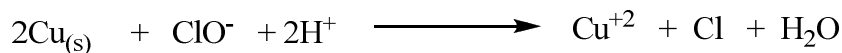
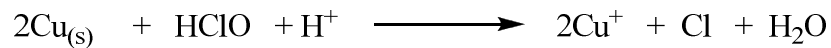


Figure I. 4. Diagramme E-pH de système Cu-Cl-H, pour une solution contenant 355 ppm de Cl⁻ (102 g ions)^[30]

I.2.6 Mécanisme de la corrosion

Le mécanisme conduisant à des piqûres de cuivre dans les systèmes distribution de l'eau chaude est mal comprise, mais, la plupart des auteurs CLIENT S'ENGAGE anions chlorure jouent un rôle important sur les piqûres initiation [32, 33,34].

Corrosion du cuivre par l'hypochlorite de sodium (Eq. (3) et (4)) peut influencer indirectement la durabilité de la structure en cuivre et la conductivité par la formation de chlorure de cuivre [35].



L'initiation de la fosse est liée à la formation d'une couche poreuse de produits de corrosion [36].

En présence d'anions chlorure, les produits de corrosion secomposent d'un mélange d'oxydes de cuivre, hydroxyde de cuivre en cuivre hydroxychlorideand. Augmentation locale de la concentration en chlorure en raison de la présence de défauts dans le film de produit de corrosion leadsto la diminution du pH. Ces facteurs sont connus pour favoriser la pittingcorrosion [33].

I.2.7 Facteurs de corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion.

Tableau I.1 regroupe les principaux facteurs de corrosion ^[36].

Facteurs relatifs au milieu et définissant les modes d'attaque	Concentration du réactif Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO ₂ , NH ₃ , H ₂ S,) Acidité (PH) du milieu, salinité, résistivité Température, Pression Présence de bactéries
Facteurs métallurgiques	Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines Procédés d'élaboration Impuretés dans l'alliage, inclusions Traitements thermiques, mécaniques Additions protectrices
Facteurs définissant les conditions d'emploi	Etat de surface, défaut de fabrication Forme de pièces Sollicitations mécaniques Emploi d'inhibiteurs Procédés d'assemblage (couple galvaniques, soudures,) Croûtes d'oxydes superficielles Force électromotrice extérieure (électrolyse)
Facteurs dépendant du temps	Vieillessement Tensions mécaniques internes ou externes Température- Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous Modification des revêtements protecteurs Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre)

1.2.8. Morphologie de la corrosion

Lors d'une attaque d'un métal par un milieu agressif : la morphologie de la surface de ce métal peut prendre les formes diverses, qui résultent de la répartition des zones anodiques et cathodiques à l'interface métal- électrolyte et éventuellement de l'interaction d'autres phénomènes (biologique, mécanique).

La corrosion peut se produire sur toute la surface du matériau de manière uniforme. On parle alors de corrosion généralisée. L'attaque peut être très fortement ralentie lorsque

des films d'oxyde protecteurs se développent à la surface du matériau, état que l'on qualifie de passivité. Mais les matériaux à l'état passif peuvent alors être sujets à des attaques de corrosion localisée.

Cette corrosion localisée n'affecte en général qu'une très faible part de la surface du matériau, le reste demeurant à l'état passif, c'est-à-dire pratiquement pas attaqué ^[37].

Cette attaque peut prendre différentes formes (corrosion par piqûres, corrosion intergranulaire, corrosion cavernueuse, corrosion sous contraintes) ^[38] selon les mécanismes qui sont à son origine, mais est toujours liée à des hétérogénéités (Tab. I.2).

Tableau. I. 2 : Hétérogénéités conduisant à la corrosion localisée

Hétérogénéités dans le métal ou à sa surface	Site anodique du matériau
Différences de structure métallique	Joint de grain, phases réactives (solutions solides, composés intermétalliques,...)
Différences dans l'état métallique liées aux traitements thermiques ou mécaniques	Etat écroui/ état recuit Etat contraint/ état non contraint
Discontinuités dans les films ou couches d'oxyde ou dans des revêtements cathodiques/ métal	Zones exposées du métal au niveau des défauts de films passifs et revêtements cathodiques poreux
Crevasses, dépôts ou configurations géométriques induisant des différences de concentrations en espèce réductible	En général, sites au contact du milieu le moins riche en espèce réductible
Métaux différents en contact (corrosion bimétallique)	Métal le plus actif potentiel le moins noble) dans le milieu considéré
Hétérogénéités de l'environnement	Site anodique du matériau
Différences dans l'aération ou dans la concentration des espèces réductibles	Surface du métal au contact du milieu le moins Riche
Différences de température	Métal au contact du milieu le plus chaud
Différences de vitesse du fluide	Métal au contact du milieu s'écoulant le plus Vite
Différences de PH ou de concentration saline	Métal au contact du milieu le plus acide ou le plus concentré en sel

I.2.9. Méthodes de prévention contre la corrosion

Pour ralentir la vitesse de dissolution des subjectiles et prolonger la durée de vie, on recourt aux diverses méthodes de protection. Le choix de tel ou tel procédé est dicté par son efficacité dans chaque cas précis ainsi que par les avantages économiques qu'il procède ^[39].

En fonction de l'agressivité de l'environnement et des conditions d'utilisation, des mesures doivent néanmoins parfois être prises afin de limiter ou d'empêcher la dégradation.

Il existe divers moyens de prévention focalisée sur le matériau ou le milieu ^[40].

I.2.9.1 Méthodes électriques

Reposent sur la variation des propriétés électrochimiques du métal sous l'effet du courant polarisant, et se résume en la protection cathodique ; cette méthode consiste à abaisser le potentiel électrochimique du métal à une valeur telle qu'aucune réaction d'oxydation ne puisse se développer. Le courant de protection peut être délivré, soit par un générateur de courant continu (courant imposé); soit correspondre au courant de dissolution anodique d'un métal plus électronégatif court-circuité avec l'ouvrage métallique à protéger (anodes sacrificielles).

I.2.9.2 Méthodes fondées sur la variation des propriétés du milieu corrosif (inhibition)

Ces méthodes consistent à isoler le métal du milieu environnant en agissant sur :

- La diminution de la température ;
- La diminution de la vitesse ;
- L'élimination de l'oxygène et des oxydants ;
- La modification de la concentration

D'une manière générale les inhibiteurs doivent abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physico- chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide).

I.2.9.3 Méthodes de protection fondées sur la variation des propriétés du métal corrodant (par revêtement)

Ce sont des méthodes qui ont pour but de modifier la nature ou les caractéristiques physico- chimiques de la surface ^[41].

Références bibliographiques

- [1] HARROIS MONIN F.-1977, L'eau et Nous Revue Science et Vie, Hors série, Décembre, pp.108-1180.
- [2] H. Tian, W. Li, K. Cao, B. Hou, Potent inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives, *Corros. Sci.* 73 (2013) 281–291.
- [3] D.Q. Zhang, L.X. Gao, G.D. Zhou, Inhibition of copper corrosion by bis-(1-benzotriazolymethylene)-(2, 5-thiadiazoly)-disulfide in chloride media, *Appl. Surf. Sci.* 225 (2004) 287–293.
- [4] R. Fuchs-Godec, V. Doleček, A effect of sodium dodecylsulfate on the corrosion of copper in sulphuric acid media, *Colloids Surf. A* 244 (2004) 73–76.
- [5] B. Duran, G. Bereket, Cyclic voltammetric synthesis of poly(N-methyl pyrrole) on copper and effects of polymerization parameters on corrosion performance, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 5246–5255.
- [6] M. Schumakel, *Sea Water Corrosion Handbook*, Noyes Data Corporation, Pack Ridge, New Jersey (1979)
- [7] F.L. Laque, *Marine Corrosion, Causes and Prevention*, John Wiley and Sons, New York (1975).
- [8] *Les propriétés du cuivre et de ses alliages*, centre d'information du cuivre, laitons et alliages, Paris (1992).
- [9] Fabien RIOULT, Thèse de doctorat, Cinétique et Mécanismes de Corrosion Sèche d'un Cermet à base Cu-Ni, Univ. SAINT-ETIENNE –France (2005).
- [10] Lahcene larbi, Omar benili, yahia harek corrosion inhibition of copper in 1M HNO₃ solution by N-Phenyl Oxalic Dihydrazide and oxalic N-Phenylthiosemicarbazide (2006)
- [11] A.H. Tuthill, *Guidelines for the use of Copper alloys in Seawater*, NiDI Publication 12003(1988).
- [12] M.S. Parvisi, A. Aladjem, and J.E.Castle, Behaviour of 90/10 Cupronickel in Seawater, *International Materials Reviews*, Vol.33, N°4, pp.169-200(1988).
- [13] K.D. Eford, The Interrelation of corrosion and fouling of Metals in Seawater, *Materials Performance*, Vol.15, N°4, pp.16-25, April 1976.
- [14] O.Forsén, J.aromaa and J.J. Kukkonen, Formation of product Layers on Copper Alloys in Chloride Solutions, *Materials Science Forum*, Proceedings of the 6th

International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research VI, Trento, Italy (1997).

[15] M. TOUIKER, Mémoire de Magister, Comportement du cupronickel 90/10 en milieu NaCl3% par les méthodes électrochimiques classiques, Univ. Skikda (2002)

[16] A.W. Tracy and R.L. Hungerford, Proceedings of ASTM, Vol. 45, p.591 (1945).

[17] G.L. Bailey, Journal of Institute of Metals, Vol. 79, p. 243 (1951).

[18] R.F. North and M.J. Pryor, Corrosion Science, Vol.8, p.149 (1968).

[19] P.A. Parish, M.S. Thesis, University of Florida, (1970).

[20] R.F. North and M.J. Pryor, Corrosion Science, Vol.10, p.297 (1970).

[21] P.J. Kievits and F.P. Ijsseling, Werkstoffu Korrosion, Vol.26, p.1084 (1973).

[22] J.M. Popplewel, R.J. Hart and J.H. Ford, Corrosion Science, Vol.13, p.295 (1973).

[23] U.S. Military Spec. MILL-C-15726C (Ships) 21 Mai 1958.

[24] Standard Handbook, Cu and Cu alloys, Wrought Mill Products, 5th ed., Copper development Association, Inc., NewYork (1964).

[25] A.J. Sedriks, Advanced materials in marine environments, Mater. Perf. 33 (1994) 56–63.

[26] C. Pearson, Role of iron in the inhibition of corrosion of marine heat exchangers, Br. Corros. J. 7 (1972) 61–682.

[27] L.J.P. Drolenga, F.P. Ijsseling, B.H. Kolster, The influence of alloy composition and microstructure on the corrosion behaviour of Cu–Ni alloys in seawater, Mater. Corros. 34 (1983) 167–178.

[28] K.D. Efird, The synergistic effect of Ni and Fe on the seawater corrosion of copper alloy, Corrosion 33 (1977) 347–351.

[29] AFNOR, “Corrosion des métaux et alliages : termes principaux et définitions”, NF EN ISO 8044, paris : AFNOR, 2000, 78 p.

[30] MARCEL POURBAIX, THERMODYNAMICS AND CORROSION, *Corrosion Science*, Vol. 3(1, No. 10, pp. 963-988, 1990.

[31] J. E. CASTLE and M. NASSERIAN-RIABI, THE OXIDATION OF CUPRONICKEL ALLOYS--I. XPS STUDY OF INTER-DIFFUSION, *Corrosion Science*, 1975, Vol. 15, pp. 537 to 543. Pergamon Press. Printed in Great Britain

[32] D.A. Lytle, M.N. Nadagouda, A comprehensive investigation of copper pittingcorrosion in a drinking water distribution system, *Corros. Sci.* 52 (2010) (2010)1927–1938.

- [33] T. Fujii, T. Kodama, H. Baba, The effect of water quality on pitting corrosion of copper tube in hot soft water, *Corros. Sci.* 24 (1984) 901–912.
- [34] M. Edwards, J.F. Ferguson, S.H. Reiber, Pitting corrosion of copper, *J. Am. WaterWorks Assoc.* 86 (1994) (1994) 74–90.
- [35] M.R. Schock, D.A. Lytle, Effect of pH, DIC, orthophosphate and sulfate on drinking water cuprosolvency, in: US-EPA/600/R95-085, Report, June 1995.
- [36] I. Suzuki, Y. Ishikawa, Y. Hisamatsu, The pitting corrosion of copper tubes in hot water, *Corros. Sci.* 23 (1983) 1095–1106.
- [37] H. BOULEMCHE, Mémoire de Magister, Etude de l'efficacité du revêtement de machine du secteur humide de la Tannerie de Jijel, Univ. Skikda (2006).
- [38] J L Crolet, Coût de la corrosion/ prévention et lutte contre la corrosion (Théma- Cor 2002) ID1 p.1-20, (octobre 2002) Anglet.
- [39] G.Béranger et H.Mazille, les facteurs de la corrosion/ prévention et lutte contre la corrosion (Théma- Cor 2002) ID2 P.1-16, (octobre 2002) Anglet
- [40] L. ANTROPOU, Electrochimie théorie, Edition Moscou, 1979
- [41] Elena Luminita Din-STIRBU, Thèse de doctorat, Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage, Univ.PITESTI –Roumanie (2005).

Chapitre II

Inhibiteurs De Corrosion De Cuivre et De Ses Alliages

Partie I

Généralité sur le Punica Granatum

Généralité sur le grenadier ou le *Punica granatum*

II.1 Introduction

Depuis des milliers d'années, le grenadier, *Punica granatum*, ses fruits ainsi que ses graines, son écorce et ses fleurs, sont utilisés, au Moyen-Orient et en Asie, régions dont cet arbuste est originaire, pour leurs propriétés médicinales.

Connu depuis plus de 4000 ans, le grenadier n'a cessé de fasciner toutes les civilisations par sa beauté et la succulence de son fruit, à la symbolique nombreuse. Le calice de la grenade, en forme de couronne, en fait un fruit majestueux. Utilisé, de façon empirique, dans les médecines traditionnelles, pour soigner les maladies gastro-intestinales et les affections parasitaires, le grenadier fait son apparition dans la pharmacopée française en 1818. Abandonné ensuite en raison de la toxicité de certains de ses principes actifs, le grenadier fait l'objet, depuis une dizaine d'années, d'un regain d'intérêt, tant sur un plan médical et pharmacologique que sur un plan cosmétologique.

II. 2 Aspects ethnobotanique de *P.Granatum*

Classification botanique :

- Règne : Plantae
- Division : Magnoliophyta
- Classe : Magnoliopsida
- Ordre : Myrtales
- Famille : Punicaceae
- Genre : *Punica*
- Espère : *P. granatum*



Figure II. 1. P. granatum

II. 3. Description de la plante

Le grenadier est un petit arbre à port arbustif des régions méditerranéennes qui peut atteindre 6m de hauteur, ses fleurs rouges vives mesurent 3cm de diamètre. Ses fruits, les grenades, contiennent en moyenne 600 graines pulpeuses. La grenade est une grosse baie ronde, de la taille d'une grosse orange, à écorce dure et coriace, de couleur rouge ou jaune beige, qui renferme de nombreux pépins de couleur rose à rouge. Seuls ses pépins sont comestibles, soit environ la moitié du fruit. Dans chaque pépin, la graine est enrobée d'une pulpe gélatineuse de chair rouge transparente, sucrée chez les variétés améliorées, sinon d'un goût plutôt âcre ^[1].

L'écorce du fruit est également appelée malicorium. Il s'agit de la partie dure du fruit. Elle est généralement utilisée séchée, sous la forme de morceaux brunâtres ou vert rougeâtre à l'extérieur, un peu verruqueux, brillants, jaunâtres sur la face intérieure concave, portant souvent l'empreinte des graines qui y étaient appliquées. Ces fragments sont de consistance coriace. Ils sont formés d'un parenchyme de cellules à parois minces, au milieu desquelles on distingue des groupes de cellules pierreuses et des faisceaux fibro-vasculaires. Saveur de l'écorce de grenade est amère et astringente ^[2].

II. 4 Photochimie du *Punica granatum*

Toutes les parties du fruit du grenadier semblent avoir des propriétés thérapeutiques et certaines études rapportent que l'écorce, les racines, les feuilles et le tronc ont aussi des effets médicaux bénéfiques. Des recherches actuelles semblent indiquer que les principaux constituants thérapeutiques du grenadier sont comme suite dans le tableau II. 1 liste les principaux constituants du grenadier ^[3]

Tableau II. 1: Principaux constituants des différentes parties du Grenadier

parties du grenadier	constituants
jus de fruit	Anthocyanines, glucose, acide ascorbique, acide ellagique, acide gallique, acide caféique, catéchines, EGCG, quercetine, rutine, nombreux minéraux, acides aminés.
Huile de graine	95 % acide punique, acide helladique et autres acides gras, stérols
Péricarpe (écorce et zeste) de fruit	Punicalagins phénoliques, acide gallique et autres acides gras, catéchine, EGCG, quercetine, rutine, et autres flavonoles, flavones, flavonones, nthocyanidines
Feuilles	Tannins (punicalin et punicafolin) et flavones glycosides (lutéoléine et apigénine)
Fleurs	Acide gallique, acide ursolique, triterpenoides
Racines et écorce	Ellagitannins (punicalins et punicalagins), nombreux alcaloïdes pipéridines

II. 1. 5 Activité antibactérienne

Malgré les progrès de la médecine, les maladies infectieuses constituent aujourd'hui la première cause de mortalité dans le monde. Les scientifiques sont perpétuellement à la recherche de nouvelles molécules. PRASHANTH. D et coll ^[4] ont étudiés, in vitro, l'action de différents extraits d'écorce de grenade (péricarpe) sur six espèces bactériennes : Staphylococcus aureus, Escherichia coli, Klebsiella pneumoniae, Proteus vulgaris, Bacillus subtilis, Salmonella typhi.

II. 1. 6 Activité antivirales

Le spectre d'action de la grenade contre les virus ne semble pas se limiter au virus du SIDA ^[5]. En effet, plusieurs études ont montré des résultats encourageants sur certains virus. Des extraits alcooliques de grenades entières, présentent une forte activité antivirale contre le virus de l'influenza, en cause dans tous les types de grippe, notamment dans la grippe aviaire ^[6]. En effet, des extraits de péricarpe de grenade se montrent actifs contre les trois variants du virus de l'herpe simplex de type 1, HSV 1, responsable de l'herpès buccal, neuroméningé, ophtalmique, et dans quelques cas génital.

Le virus respiratoire syncytial humain, VRS ou RSV, est la cause la plus fréquente, dans le monde, d'infections respiratoires des jeunes enfants. Ce virus semble également sensible aux extraits de grenade.

II. 5 La composition chimique de l'extrait brut de grenadier

Grâce aux relativement récents procédés d'analyse chimique, comme les techniques de chromatographie, de résonance magnétique ou encore de spectrométrie de masse, il a été possible d'identifier avec précision la composition des différents organes du grenadier. En effet, K.ASHOK KUMAR et coll ^[7], ont fait l'extraction éthanolique de grenadier et ils ont déterminé les compositions chimique de celui-ci en utilisant la technique d'analyse CG-SM (tableau II.1)

Tableau II.1 Les composés phytochimiques identifiés dans les extraits éthanoliques de la peau Punica granatum par

2-Hydroxycyclopent-2-en-1-one	D-Allose
glycerine	L-Glucose
Cymene	Palmitic acid
2-Hydroxy-3-methyl-4-pyrone	E thyl palmitate
2-Hydroxyacetyl furane	Oxandrolone
2 -Hydroxy-3-methyl-4-pyrone	cis-Oleic Acid
2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	Ethyl Oleate
Hydroxymethylfurfurole	(2E,6E)-9-(3,3-Dimethyl-2-oxiranyl)-3,7-dimethyl-2,6-nonadienyl phenyl sulfide
n-Nitrosoazacyclononane	Norolean-12-ene
1 -Methylhexyl acetate	Methyl commate A
Cis-Dimethyl morpholine	alpha.-Tocopherol- beta -Dmannoside
Pyrogallol	gamma.-Sitosterol
Guanosine	Cycloartenol acetate

II. 5 La peau de la grenade ou malicorium

La peau du fruit contient deux importants acides hydroxybenzoïques, l'acide gallique et l'acide ellagique. Elle renferme également des acides hydroxycinnamiques, des dérivés de flavones, molécules de coloration jaune, et des anthocyanidines, responsables de la couleur rouge des grenades. De nombreux ellagitanins sont aussi présents, tels que la punicaline, la punicalagine, la corilagine, la granatine A et la granatine B ^[8]. Ces tanins représentent jusqu'à 28% de la peau du fruit ^[9].

II.1.15.2 L'écorce de la racine

C'est en 1878 qu'un pharmacien français, Charles Tanret, découvre des alcaloïdes dans cette écorce, dont le principal qu'il appelle pelletiérine, et 3 autres, qu'il nomme isopelletiérine, pseudopelletiérine et méthylpeltiérine ^[10].

En plus de ces alcaloïdes, les écorces de grenadier contiennent une quantité importante de matières minérales, de l'ordre de 10 à 12%, correspondant à la richesse en oxalate de calcium ^[12], Elles renferment également environ 20 à 22% de tanins ^[11].

Plus récemment, l'analyse complète de cette écorce par des techniques modernes, met en évidence la présence d'ellagitanins tels que la punicaline, la punicalagine, les puniacortéines A, B, C et D, et la punigluconine, ainsi que des alcaloïdes pipéridiniques autres que la pelletiérine et ses dérivés ^[8].

Plus récemment, l'analyse complète de cette écorce par des techniques modernes, met en évidence la présence des alcaloïdes pipéridiniques autres que la pelletiérine et ses dérivés ^[8].

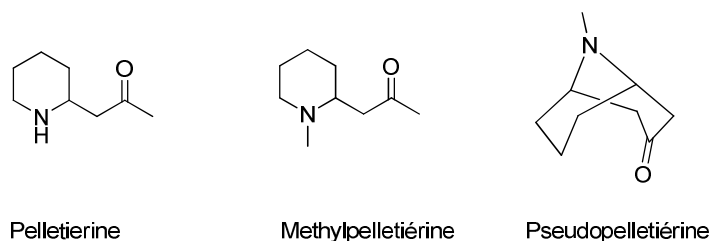


Figure. II. 2 : les alcaloïdes du grenadier, mis en évidence ^[8]

Partie II

Etude bibliographique sur les alcaloïdes

Les alcaloïdes

II. 2. 1 Définition

Le nom alcaloïdes est inventé par Carl Friedrich et Meissner en 1819 pour se référer aux produits naturels des plantes montrant des propriétés basiques similaires à celle de l'alcalin inorganique [13]. En effet un alcaloïde vrai est un composé d'origines naturelles, le plus souvent végétales, azotées, le plus souvent basiques, et doués à faible dose de propriétés physiques marquées [14]. Par ailleurs, les alcaloïdes sont principalement extraits des plantes fleurissantes, mais on les trouve également chez quelques animaux comme : les fourmis, les grenouilles et les coccinelles [15, 16].

Parmi les métabolites secondaires, alcaloïdes et hétérosides constituent les principes actifs majeurs en thérapeutique [17].

II. 2. 2 Propriétés physico-chimiques

La plupart des bases ne contenant pas d'oxygènes sont liquides à température ordinaire, volatile, entraînés à vapeur d'eau (nicotine, spartéine), celles qui comportent dans leur formule de l'oxygène sont normalement de solides cristallisables, rarement colorés.

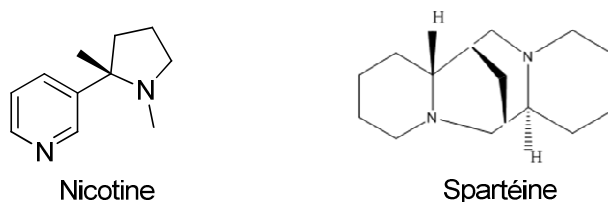


Figure II. 3 : Alcaloïdes ne contenant pas d'oxygène.

II. 2. 3 Solubilité des alcaloïdes selon le pH

Le pH alcalin : soluble dans les solvants organiques et les alcools exemple quinoléine [18]

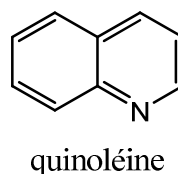


Figure II. 4 : Structure de quinoléine

Le pH acide (ex :ac . acétique) : soluble dans l'eau et les alcools

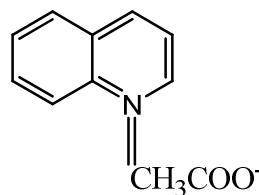


Figure II. 5 : Structure d'Acétate de quinoléine

II. 2. 4 Classification des alcaloïdes

On estime actuellement que plus de 8000 composés naturels ont été identifiés comme alcaloïdes. Tous les ans, une certain de nouvelles molécule seraient ajoutées par les scientifique du monde entier. Afin de pouvoir mieux maitriser cette grande liste, trois type de classification des alcaloïdes ont été proposées suivant : leur e beaucoup de molécules très différentes les une chimique, leurs voies de biosynthèse.

II. 2. 4. 1 Classification structurale

II. 2. 4. 1. 1 Les alcaloïdes hétérocycliques

La famille des alcaloïdes hétérocycliques inclue beaucoup de molécules très différentes les une des autres .Afin de différencier ces différentes molécules, des sous familles ont été créés selon la structure de hétérocycle parent qui compose la molécule ^[19]

II. 2. 4. 1. 2 Les alcaloïdes de type pyrrolidine

Les composés issus de cette famille dérivent de l'ornithine, un composé naturel.par exemple, la (..)-stachydrine, qui se retrouve dans plusieurs légumineuses, est biosynthétisée à partir de la proline ^[19, 20]

II. 2. 4. 1. 3 Les alcaloïdes de type Indole

Les alcaloïdes indoles contiennent un cycle pyrrolidine qui est relié à un cycle benzénique. Cette famille d'alcaloïdes contient plus de 1500 composés connus. Elle est divisée en plusieurs sous famille dépendamment des arrangements des différents atomes sur la structure. Différentes structures de base composent cette famille ^[21] .

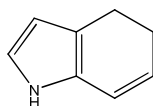


Figure II. 6 : Structure de l'Indole

II. 2. 4. 1. 4 Les alcaloïdes de type isoquinoline

Cette famille d'alcaloïde est comparable, en nombre de composés, à la famille des alcaloïdes indoles. Elle contient plus de 1200 différentes molécules connues. la molécule la plus connue de ce groupe est sans doute la morphine (figure 7). Elle est extraite de la plante pavot somnifère.

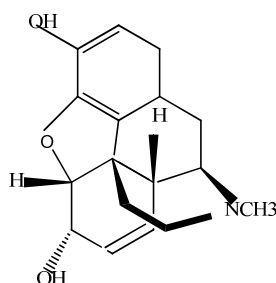


Figure II. 7 : la structure de la morphine

II.2.4.1.5 Les alcaloïdes avec un atome d'azote exocyclique ou aliphatique

Les molécules appartenant à cette famille d'alcaloïde contiennent tous un atome d'azote exocyclique. Elle est divisée en 6 catégories. Alcaloïde de type phénylalkylamine benzylamine, erythrophleum, colchicines, khat et muscarines ^[19].

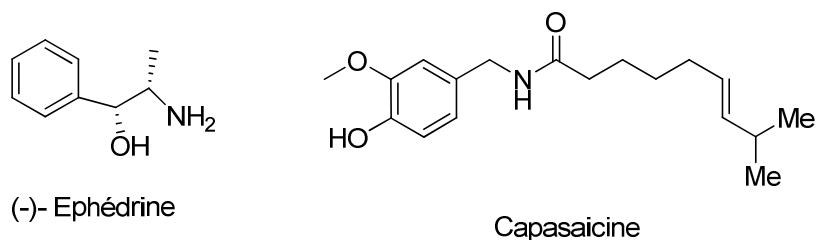


Figure II. 8 : Quelques exemples d'alcaloïdes ayant un azote exocyclique ou aliphatique

II.2.4.1.6 Alcaloïde stéroïdiens

Les alcaloïde stéroïdiens constituent une classe de composés qui possèdent un squelette de stéroïdes ayant un atome d'azote exocyclique, comme dans la terminaline, ou endocyclique, comme dans la jervine (figure. II. 6). Une variété impressionnante de molécules constitue cette famille. Elle peut être différenciée selon le squelette de la molécule ainsi que la manière dont l'azote est placé dans la structure.

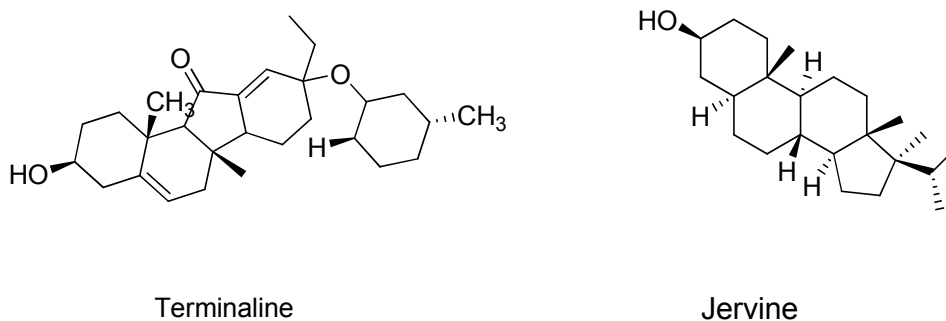


Figure II. 9 : Deux Alcaloïdes de type stéroïde ayant un azote endocyclique (Terminaline)^[22] et un azote exocyclique (jervine)^[23]

II. 2. 4. 2 Classification biogénétique^[21]

Les alcaloïdes peuvent être classés en fonction de leur précurseur avant leur synthèse dans une voie biologique alors trois grandes classes selon qu'ils comportent ou non un atome d'azote dans un hétérocycle.

	Alcaloïdes vrais	Proto-alcaloïdes	Pseudo-alcaloïdes
Dérivé d'acide aminé	Oui	Oui	Non
Hétérocycle azoté	Oui	non	

II. 2. 5 Les alcaloïdes vrais

Dérivent d'acides aminés et comportent un atome d'azote dans un système hétérocyclique. ce sont des substances douées d'une grande activité biologique, même à faibles doses. Ils apparaissent dans les plantes, soit sous forme libre, soit sous forme d'un sel, soit comme n-oxide.

II. 2. 6 Les proto-alcaloïdes

Sont des amines simples, dont l'azote n'est pas inclus dans un hétérocycle. Ils dérivent aussi d'acides aminés.

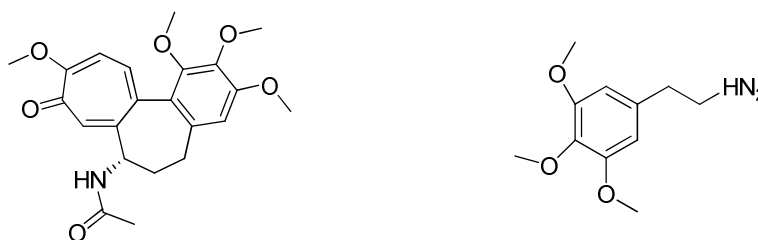


Figure II. 10 : Quelques exemples de proto-alcaloïdes

II.2. 7 Les pseudo –alcaloïdes

Ne sont pas dérivés aminés. Ils peuvent cependant être à la voie des acides aminés l'intermédiaire d'un de leurs précurseurs, ou d'un de leurs postcurseurs (dérivés) ils peuvent aussi résulter d'amination, ou les postcurseurs d'acides aminés.

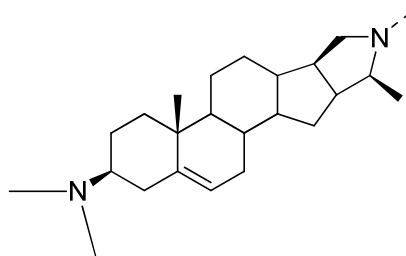


Figure II. 11: structure de Conessine, exemple de pseudo –alcaloïdes

II. 2. 8 Détection des alcaloïdes

Les alcaloïdes ont la propriété de former des sels et d'avoir un goût amer. La caractérisation de la présence d'alcaloïde peut se faire par précipitation l'aide de :

- Réactif siliotungstique: réactif de Bertrand.
- Réactif phosphotungstique: réactif de Scheibler.
- Réactif phosphomolybdique: réactif de Try-Sonsenschein .
- Réactif phosphoantimonique: réactif Schulze.
- Iodure de potassium: réactif de Bouchardat.
- Tétraiodomercurate de potassium: réactif de Valser-Mayer
- Iodobismuthate de potassium: réactif de Dragendorff.
- Iodoplatinate de potassium.
- Acide picrique.

De nombreuses autres méthodes comme la chromatographie sont également employées pour identifier et doser la molécule ^[24].

II. 2. 9 L'extraction d'alcaloïdes

Les alcaloïdes sont des substances organiques azotées généralement d'origine végétale, présentant du point de vue chimique un caractère basique plus ou moins prononcé et donnant des réactions générales de formation de composé insolubles ou de formation de substance colorées. Ils sont présents dans les végétaux sous forme de combinaisons généralement avec des acides.

La technique classique de leur extraction comporte trois étapes : la pulvérisation de la matière végétale, l'épuisement de la poudre au moyen de solvants appropriés et enfin la purification des produits bruts ^[25-26].

II. 2. 10 Principes généraux

Les particularités de l'extraction sont basées sur des principes généraux simples se prêtant à de très nombreuses modalités d'application en fonction des conditions de travail notamment : équipement, solvants, quantités de matière première. Aussi la plupart des alcaloïdes sont extraits en utilisant les caractères de solubilité :

- D'une part la solubilité des alcaloïdes libres dans les solvants organiques non miscibles à l'eau

- D'autre part la solubilité des sels d'alcaloïdes dans les solvants polaires comme l'eau, l'alcool éthylique.

A partir de ces principes généraux, nous avons retenu deux grands types de méthodes :

- a. les méthodes générales
- b. les méthodes spéciales.

II. 2.10.1 Méthodes générales

La première méthode générale d'extraction consiste à traiter directement la poudre végétale par une base qui libère les alcaloïdes présents. Ensuite, par épuisement du milieu au moyen d'un solvant organique approprié, l'on obtient un extrait qui, après évaporation du solvant donne l'alcaloïde brut. Ce dernier sera soumis enfin à différentes techniques de purification ou de fractionnement quand il s'agit d'un bloc alcaloïdique. Les techniques de purification réalisent de nouveau formation de sels solubles dans l'eau, elles mettent à profit des caractères différentiels de solubilité des divers sels. L'opération finale est la libération de l'alcaloïde par une base.

La deuxième méthode générale d'extraction traite la poudre végétale directement par de l'eau ou de l'alcool acidulé. Les alcaloïdes vont passer alors dans le solvant sous forme de solution de sels d'alcaloïdes par concentration de la solution, l'on obtient un extrait qui pourra être soumis à plusieurs types de traitement.

Un premier type de traitement est la libération de l'alcaloïde par un alcali, suivie de l'épuisement par un solvant organique.

Un deuxième type de traitement est la précipitation directe de l'alcaloïde à partir de la solution de sel par l'action d'une base, suivie de la séparation par filtration et de la dessiccation du précipité d'alcaloïde ;

Un troisième type de traitement est la séparation de l'alcaloïde par chromatographie sur colonne : cette séparation réalise dans un premier temps le passage de la solution sur une résine échangeuse d'ions (résine anionique) qui fixe la base. Dans un deuxième temps l'alcalinisation de la résine libère l'alcaloïde qui sera déplacé par un solvant organique approprié.

Dans le cas de blocs alcaloïdiques, l'élution à des pH variables permet un fractionnement des différents constituants.

Il convient de signaler aussi que autres traitements comme la précipitation sous forme de complexes métalliques permet tout l'isolement des alcaloïdes.

II. 2. 10. 2 Méthodes spéciales ^[26]

1. Pour les alcaloïdes volatils l'extraction est réalisée par traitement de la poudre végétale par de la soude en présence d'éther. L'élimination de l'éther par évaporation à basse température donne un extractum qui est soumis à la distillation à la vapeur ; l'alcaloïde volatil, comme dans le cas de la nicotine, est alors entraîné par la vapeur.
2. Pour les alcaloïdes donnant des combinaisons avec les bases fixes en raison de la présence d'une fonction phénol, il ne se produit pas de précipitation avec les bases : les phénolates restent solubles dans l'eau.

Références bibliographiques

- [1] SHUKLA M., GUPTA K, Bioavailable constituents/metabolites of pomegranate (*Punica granatum* L.) preferentially inhibit COX2 activity ex vivo and IL-1beta-induced PGE2 production in human chondrocytes in vitro. *Journal of inflammation*. **2008**. Vol. 5. N°9. Pages 1 à 10.
- [2] - PLANCHON G., COLLIN E. - *Traité pratique de la détermination des drogues simples d'origine végétale*. Librairie F. Savy. 1875. Tome I. Pages 235-236 et 307-308.
- [3] LANSKY E. P., HARRISON G., et al. - Pomegranate (*Punica granatum*) pure chemicals show possible synergistic inhibition of human PC-3 prostate cancer cell invasion across Matrigel®. *Investigational new drugs*. **2005**. N°23. Pages 121-122.
- [4] PRASHANTH D., ASHA M.K., et al. - Antibacterial activity of *Punica granatum*. *Fitoterapia*. **2001**. N°72. Pages 171-173.
- [5] NEURATH R., STRICK N., et al. - *Punica granatum* (pomegranate) juice provides an HIV-1 entry inhibitor and candidate topical microbicide. *BioMed Central infectious diseases*. **2004**. Vol. 4. N°41. 12 pages.
- [6] SEERAM N., SCHULMAN R., et al. - Pomegranates. Ancient roots to modern medicine. Editions Taylor & Francis. **2006**. 244 pages.
- [7] K.ASHOK KUMAR AND K.VIJAYALAKSHMI, GC-MS ANALYSIS OF PHYTOCHEMICAL CONSTITUENTS IN ETHANOLIC EXTRACT OF PUNICA GRANATUM PEEL AND VITIS VINIFERA SEEDS, *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, Vol2/ issue4/ Oct-Dec 2011.
- [8] LANSKY E. P., NEWMAN R. A. - *Punica granatum* (pomegranate) and its potential for prevention and treatment of inflammation and cancer. *Journal of ethnopharmacology*. **2007**. N°109. Pages 177-206.
- [9] FOURNIER P. - *Le livre des plantes médicinales et vénéneuses de France*. Editeur Paul Lechevalier. **1988**. Tome II. 504 pages. Pages 286 à 291.
- [10] GARNIER G., BEZANGER-BEAUQUESNE L., et al. – Ressources médicinales de la flore française. Editions Vigot Frères. **2009**. Tome II. 1511 pages. Pages 838-842.
- [11] S. K. Middha, T. Usha, and T. RaviKiran, “Influence of *Punica granatum* L. on region specific responses in rat brain during alloxan-induced diabetes,” *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, vol. 2, no. 2, pp. S905–S909, **2012**.

- [12] PARIS R.R., MOYSE H. - Matière médicale. Collection de précis de pharmacie. Editions Masson. 2^e édition. Tome II. **1981**. 518 pages. Pages 448 à 450.
- [13] P.BOMMERSBASH, evolution de propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et de condition hydrodynamique caractérisation par technique électrochimique, INSA Lyon, Décembre **2005**, pp15-24.
- [14] PASCALE BOMMERSBASH, thèse de doctorat (evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et de condition hydrodynamique) Institut National des sciences appliquées de Lyon, Décembre **2005**.
- [15] Ali Mandegary a, Mostafa Pournamdari b, Fariba Sharififar c, Shirin Pournourmohammadi a, Reza Fardiar b, Sedigheh Shooli, Alkaloid and flavonoid rich fractions of fenugreek seeds (*Trigonella foenum-graecum* L.) with antinociceptive and anti-inflammatory effects, Food and Chemical Toxicology, Elsevier, 50 (**2012**) 2503–2507,
- [16] ZAIN T et SAILAA, Etude de l'efficacité inhibitrice de (ATA) vis-à-vis la corrosion du cupro nickel 90/10 en solution (NaCl), pp10-12, pp20-21.
- [17] M.G. HOSSEINI, M.R. ARASHDI, INT. J. electrochem ; sci ; **2009**, 267.
- [18] Bernard Weniger, PLANTES A ALCALOÏDES ET PRODUITS APPARENTES, Pharmacognosie et Molécules Naturelles Bioactives UMR 7200, Lab. d'Innovation Thérapeutique Faculté de Pharmacie - Université de Strasbourg 2011.
- [19] HESS M. Alkaloids- nature's Curse or blessing, Wiley- VCH, 2002.
- [35] BUCHANAN. Métabolites secondaires Ref, cap 24.
- [20] = [35]**
- [21] Tadeusz Aniszewski, alkaloids- secrets of life, Alkaloids chemistry, biological significance, Application and Ecological Role, Elsevier, 2007.
- [22] Kikuchi, I, Uyeo, S. Tetrahedron Lett, 1965, 24, 1993.
- [23] Zhou, C, X; Lin, I, Y; Ye, W. C.; Lin, C, 1-1; Tan, R, X; Tetrahedron 2003, 59, 5743.
- [24] Jasna Halambek, Katarina Berkovi_c, Jasna Vorkapi_c-Fura, Laurus nobilis L. Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl media, Elsevier, Materials Chemistry and Physics 69 (2013) 292–301.
- [25] HAYOUNI, E, A, ABEDRABBA, M, HAMDI, M. (2007) the effect of solvents and extraction method. Food chem.
- [26] LOBSTEIN, A, L (2010) Cours Master science du médicament : les alcaloïdes ; faculté de pharmacie Strasbourg.

Chapitre III

Etude de l'inhibition de la Corrosion du Cupronickel 90/10 Par l'Extrait Brut De Punica Granatum

III. 1 Introduction

Le cuivre et ses alliages sont largement utilisés dans de nombreux domaines en raison de leurs propriétés d'excellente, telles que la conductivité électrique, thermique, mécanique et ses propriétés relativement nobles.^[1-4]

Toutefois, en présence des ions de chlorure, ils sont beaucoup plus sensibles à la corrosion, ce qui conduit à des pertes économiques énormes et de nombreux problèmes. Par ailleurs, on cherche à trouver des composés synthétiques ou naturels pour lutter ce métal contre les agressions des milieux corrosifs.

III. 2 Etude de l'efficacité inhibitrice de l'extrait brut de Punica granatum vis –à-vis de la corrosion du cupronickel 90/10 en milieu de NaCl 3% (massique)

Plusieurs études ont été faites pour la protection de cuivre contre la corrosion en utilisant soit des produits chimiques soit des extraits de plantes. En effet, Chuan-chuan Li et coll^[5], ont utilisé l'acide phytique calcium comme inhibiteur de corrosion de cuivre dans un milieu de 3% NaCl. En outre, Matjaz Finšgar et coll^[6] ont étudié l'efficacité inhibitrice de l'inhibition de la corrosion du cuivre par le 2-mercaptobenzothiazole (MBTH) en milieu de NaCl 3%. Ainsi que, Mahmoud N. El-Haddad^[7] a utilisé le chitosane comme inhibiteur de corrosion du cuivre en milieu d'acide.

III. 3 Le Grenadier ou Punica granatum

La plante a été récoltée dans la commune de **Messaad** (sud de Djelfa) durant le mois de septembre 2013 selon leur stade de maturation. Écorces de fruits ont été séchées à l'air ambiant puis réduits sous forme de poudre.

Quant au mot **malicorium**, il désigne l'écorce du fruit du grenadier^[8].

Dans le but d'identifier les composants chimiques les plus importants de l'extrait de l'écorces de grenade (analyse qualitative), une quantité de 100 g de poudre végétale et ajouté à 200 ml d'eau distillée, puis séché à une température de 50°C pendant 12 heures.

III. 4 Mode opératoire des extractions d'alcaloïdes

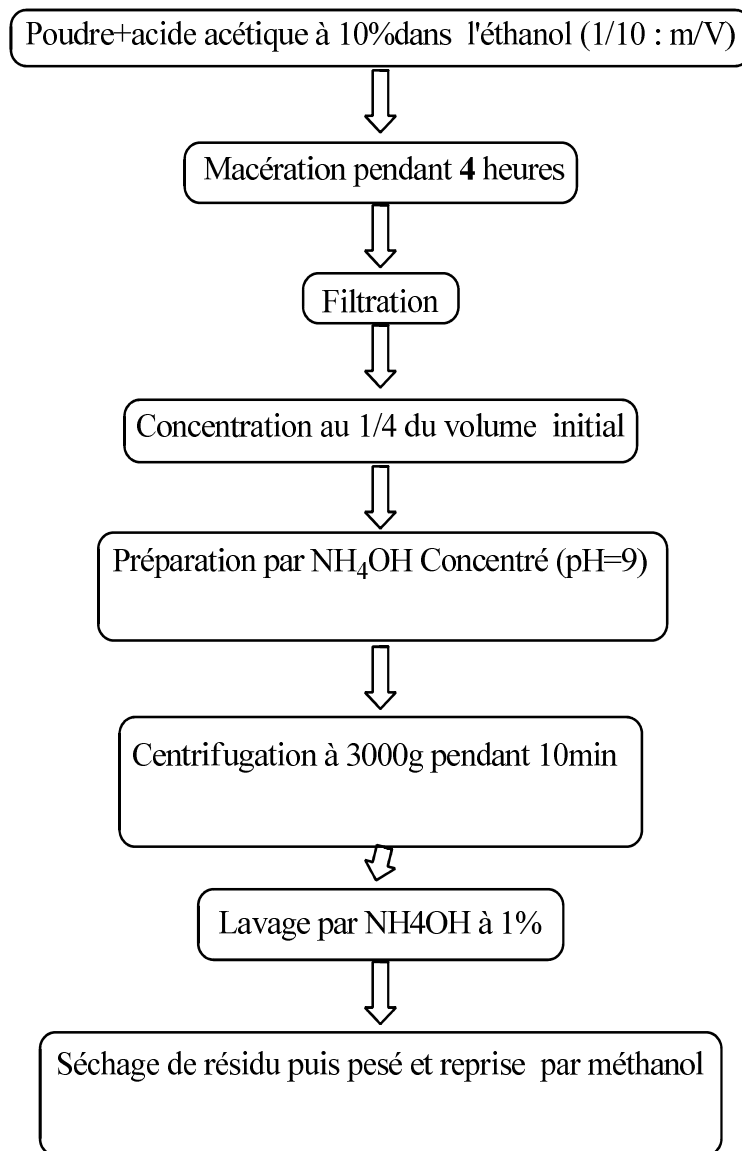


Figure III.1 : Protocole d'HARBORNE d'extraction des alcaloïdes.



Figure III. 2 : L'extraction des alcaloïdes

III. 4. 1 Calcul des rendements

Nous pouvons déterminer le rendement de différentes parties de la plantes en extrait brut, alcaloïdique avec le rapport :

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{(P_1 - P_2)}{P_3} \times 100 \quad (1)$$

P1 : Poids du ballon après évaporation

P2 : Poids du ballon avant évaporation (ballon vide)

P3 : Poids de la poudre végétale de départ

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{0,21}{5} \times 100 = 4,2 \%$$

III. 4. 2 Teste de présence des alcaloïdes

Pour faire les tests d'identification des alcaloïdes, on peut préparer un extrait selon le procédé suivant :

Dans un Erlen , -introduire successivement :

- Poudre végétale 200mg
- Dilution d'acide sulfurique à 10% 10ml

Boucher, Agiter pendant 2minutes.

Filtrer sur papier filtre

Répartir cette solution dans **3 tubes**,

- Dans le 1° tube, ajouter quelques gouttes de réactif de Dragendroff. (a)
- Dans le 2° tube, ajouter quelques gouttes de réactif de MAYER. (b)
- Le 3° tube, Témoin. (c)

Cet extrait de **malicorium** donne des **réponses positives** marquées aux 2 réactifs généraux des alcaloïdes :

- a) Réactif de Dragendorff : il se forme un précipité orange brun ;
- b) Réactif de Mayer : il se forme un précipité jaunâtre ;



(a) (b) (c)

Figure III. 3 : méthode d'identification des alcaloïdes, (a) : avec Dragendorff ; (b) : avec Mayer ; (c) témoin

III. 5 Préparation de l'extrait alcaloïdique (brut)

Une quantité de 5g de poudre végétale a été introduite Erlenmeyer avec un volume de 100ml d'éthanol (95%), le récipient a été ensuite placé sur une plaque chauffante, après l'ébullition en laisse 4h. **photo(1)**

Après filtration, l'extrait a été évaporé par l'évaporateur rotatif et le solvant récupéré a été ajouté à l'Erlenmeyer précédent afin de pouvoir répéter 2 fois l'opération pour obtenir finalement l'extrait brut, **Photo(2)** a été ensuite conservé à 4°C pour un usage ultérieur (utiliser dans le 2^{ème} partie expérimental).



Figure III. 4 : méthode d'extraction, (1) : Evaporation de l'extrait ;(2) : extrait sec

III. 6 Chromatographie sur couche mince des alcaloïdes de punica granatum

L'extrait brut sera utilisé pour étudier les alcaloïdes par CCM sont repris dans quelque ml d'éthanol pur.

Le solvant de migration :

Acide Acétique / Méthanol /Hydroxyde d'Ammonium NH_4OH 50% (9 :1 :1).

- Placer la plaque dans la cuve, la fermer. **Photo (1)**
- Après migration, les spots fluorescents à 365 nm, **photo (2)**
- Sont pulvérisés avec le réactif de Dragendroff. L'apparition en lumière visible de taches orange témoigne de la présence d'alcaloïdes. **Photo3**



Figure III. 5 : Chromatographie sur couche mince CCM

III. 2. 1 L'alliage cupronickel 90/10

Le cuivre et ses alliages, c'est la plus importante famille de métaux non ferreux après l'aluminium. Il existe plus de 200 alliages de cuivre, principales familles : laitons (Cu + Zn), bronzes (Cu + Sn), cupronickels (Cu + Ni), cuproaluminiums (Cu + Al) et maillechorts (Cu + Ni + Zn). Il présente un bel aspect décoratif, le cuivre pur est rouge (plus ou moins foncé), l'addition de zinc donne une couleur jaune et une addition de nickel une couleur argent.

Le cupronickel présente des teneurs nominale en nickel de 5, 10, 20, 30 et 45%, avec éventuellement de faible addition de fer (moins de 3%) et de magnésium (moins de 1,5%)

Certains cupro-nickels spéciaux au silicium (Ni 2 à 3%, Si 1%) ou à l'aluminium (Ni 14%, Al 2%) offrent des possibilités de durcissement structurale par trempe et revenu. La propriété dominante des cupro-nickels et leur excellente résistance à la corrosion par l'eau de mer circulant a grande vitesse, et à de nombreux agents chimiques.

III. 2. 1.1 Composition chimique du cupronickel 90/10

Le matériau utilisé dans notre travail est un alliage de cupronickel 90/10, de composition chimique illustrés dans le tableau II.1.

Tableau III.1 : Composition chimique du cupronickel 90/10 en % masse.

Ni	Fe	Mn	Cu	Zn max	C max	Pb max	S max	Autre max *
9-11	1.0- 2.0	0.5- 1.0	reste	0.5	0.05	0.02	0.05	0.2

*Total des autres impuretés

III .2.1.2 : Propriétés physico-chimiques du cupronickel 90/10

Les différentes propriétés du cupronickel 90/10 sont données dans le tableau II. 2.

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques de l'alliage Cu/Ni

Masse molaire	densité	valence	Pourcentage Cu/Ni
63.06 g/mole	8.76	2	90/10

III. 2.2 METHODES DE DETERMINATION LES PARAMETRES DE CORROSION

III. 2.2.1 : ETUDE GRAVIMETRIQUE (PERTE DE MASSE)

La vitesse de corrosion du cupronickel est déterminée par gravimétrie (perte de masse) après 1heure d'immersion dans NaCl 3%.

L'efficacité inhibitrice (EI%) est calculée à partir de la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{w_0 - w}{w_0} \times 100 \quad (2)$$

W_0 et W sont respectivement les vitesses de corrosion du cupronickel 90/10 en milieu NaCl 3% sans et avec addition de l'inhibiteur. Les vitesses de corrosion sont calculées par la relation suivante :

$$W_0 = \frac{m_0 - m_1}{St} \quad (3)$$

m_0 : la masse initiale de la pièce, $m_0 = 2.1503$ g

m_1 : la masse de la pièce après une heure d'immersion dans une solution de NaCl 3%

S : la surface de la pièce $S = 1.53$ cm²

t : le temps d'immersion (1h)

III. 2. 2. 1. 1 Etude sans inhibiteur

Par immersion de la pièce de surface bien déterminée dans une solution de NaCl 3%(massique) pendant une heure en variant la température (20, 30, 40, 50°C)

Tableau II. 3: valeurs de la vitesse de corrosion du cupronickel dans un milieu de NaCl 3% à 20°C après 1heure d'immersion

m_0 (g)	m_1 (g)	w_0 (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)
2.1503	2.149	0.39

III. 2. 2. 1. 2 Etude avec inhibiteur

m_1 : la masse de la pièce après une heure d'immersion dans une solution de NaCl 3%

m_2 : la masse de la pièce après une heure d'immersion dans une solution de concentration 10 ppm par exemple

$$W = \frac{m_1 - m_2}{St} \quad (4)$$

III. 2. 3 Etude électrochimique

III. 2. 3. 1 Mode opératoire

La méthode potentiostatique est une méthode électrochimique qui permet de prédire et d'évaluer les processus de corrosion. La polarisation anodique dans les tests potentiostatique est utilisée pour accélérer la vitesse de corrosion des métaux. Lorsqu'un courant est appliqué, le débit des réactions anodique et cathodique change de manière à amener la différence de potentiel à la même valeur que celle du courant appliqué. Cette différence de potentiel favorise les réaction d'oxydo-réduction. La méthode potentiostatique utilisée pour étudier le phénomène de corrosion, d'une part et d'autre part pour étudier l'efficacité inhibitrice d'un l'inhibiteur. Les mesures potentiostatique sont effectuées dans une cellule électrolytique. Cette dernière est constituée par : une électrode de travail (alliage du cupronickel 90/10). Une électrode de référence (Ag/AgCl dans KCl saturé). Cette électrode est placée de manière à ne pas avoir une chute de tension importante entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Une électrode auxiliaire (contre électrode) est conçue à partir de matériau inerte tel que le graphite ou le platine.

Ces trois électrodes sont immergées dans 250 ml d'une solution (3% de NaCl en présence et en absence d'inhibiteur). Elles sont liées à un micro ordinateur muni d'un logiciel permettant le tracé des courbes de **Tafel** : $I=f(E)$ et $\log I=f(E)$ pour les différentes concentrations d'inhibiteur (10ppm, 15ppm, 20ppm, 30ppm, 50ppm).

III. 3. 2 Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail est une plaque en cuivre-nickel 90/10, de la forme de disque. Afin d'assurer la reproductibilité et la validité des essais, la préparation de la surface de l'électrode de travail est un élément capital. Dans une première étape, la surface subit un traitement par polissage, pour éliminer la poussière, les graisses et d'autres couches de métal ou de sel déposées sur la surface de l'échantillon (l'alliage cupronickel), qui empêche le passage de courant électrique entre la cathode et l'anode.

L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries : 180, 400, 600 et 1000. Ensuite, les échantillons sont lavés avec une solution savonneuse, puis rincés avec de l'eau distillée.

III. 2. 3. 3 Préparation des solutions

III. 2. 3. 4.1 Préparation électrolytique

La préparation de la solution électrolytique 3% NaCl a été obtenue en dissolvant 30g de NaCl dans un litre d'eau distillée. L'électrolyte obtenu a été stocké dans des fioles jaugées.

III. 2. 3. 4. 2 Préparation des solutions inhibitrices

Dans un ballon de 1000 ml de solution NaCl 3% on ajoute 1g de l'extrait brut de malicorium de grenade pour obtenir 1000ppm de solution mère.

Ainsi, on prépare les différentes concentrations de l'inhibiteur : 10ppm (dilution 100 fois); 20ppm (dilution 50fois); 30ppm; 50ppm (dilution 20 fois) par rapport à la solution mère et la solution électrolytique.

III. 2.4 Conditions opératoires pour le tracé des courbes de polarisation

Le temps d'attente avant de polariser l'échantillon est de 30minutes, la vitesse de balayage est de 05 mV/sec et la surface de l'électrode de travail est de 1.13cm².L'électrolyte est une solution de NaCl 3% à température ambiante .



Figure III. 6 : Potentiostat de type PGP 201



Figure III. 7 : Cellule électrolytique

Références bibliographiques

- [1] H. Tian, W. Li, K. Cao, B. Hou, Potent inhibition of copper corrosion in neutral chloride media by novel non-toxic thiadiazole derivatives, *Corros. Sci.* 73 (2013) 281–291.
- [2] D.Q. Zhang, L.X. Gao, G.D. Zhou, Inhibition of copper corrosion by bis-(1-benzotriazolymethylene)-(2,5-thiadiazoly)-disulfide in chloride media, *Appl. Surf. Sci.* 225 (2004) 287–293.
- [3] R. Fuchs-Godec, V. Dolec̃ek, A effect of sodium dodecylsulfate on the corrosion of copper in sulphuric acid media, *Colloids Surf. A* 244 (2004) 73–76.
- [4] B. Duran, G. Bereket, Cyclic voltammetric synthesis of poly(N-methyl pyrrole) on copper and effects of polymerization parameters on corrosion performance, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 5246–5255.
- [5] Chuan-chuan Li, Xiao-yu Guo, Shu Shen, Ping Song, Ting Xu, Ying Wen, Hai-Feng Yang, Adsorption and corrosion inhibition of phytic acid calcium on the copper surface in 3 wt% NaCl solution, *Corrosion Science* 83 (2014) 147–154.
- [6] Matjaz̃ Finšgar, Darja Kek Merl, An electrochemical, long-term immersion, and XPS study of 2-mercaptobenzothiazole as a copper corrosion inhibitor in chloride solution, *Corrosion Science* 83 (2014) 164–175.
- [7] Mahmoud N. El-Haddad, Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium, *International Journal of Biological Macromolecules* 55 (2013) 142– 149
- [8] AMOURETTI M.C., COMET G. - Cahier d'histoire des techniques – Des hommes et des plantes : plantes méditerranéennes, vocabulaire et usages anciens. Publications de l'université de Provence. 1992. 174 page 81.

Chapitre IV

Résultats et discussion

Résultats et discussion

IV. 1 Introduction

Le taux d'inhibition ou l'efficacité inhibitrice de la corrosion du cupronickel 90/10 immergé dans une solution de NaCl 3% sont déterminés par deux techniques différentes à savoir la méthode gravimétrie et la méthode potentiostatique. Les séries des expériences ci-dessous sont réalisées sans et avec l'addition d'un extrait brut de *punica gratum*, dans le but de déterminer la meilleure concentration donnant une meilleure efficacité inhibitrice avec des paramètres contrôlés. On fait varier les deux paramètres la température du milieu réactionnel et la concentration de l'inhibiteur ainsi que la température de

IV. 2 Etude de la corrosion par perte de masse

IV. 2. 1 Cinétique de la corrosion

La pièce utilisée est un disque de surface 1.13cm^2 , elle est immergée dans une solution de NaCl 3% pendant une heure d'immersion à une température fixée (20°C). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau IV.1: Valeurs de perte de masse du cupronickel 90/10 immergée dans une solution de NaCl 3% à 20°C après 1 heure d'immersion

C(ppm)	$m_1(\text{mg})$	$m_2(\text{mg})$	$\Delta m(\text{mg})$	W (mg $\text{cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	EI%	Θ
10	$2,1458.10^3$	$2,1455.10^3$	0,3	0.195	50	0.5
20	$2,1358.10^3$	$2,1356.10^3$	0,2	0.13	66.66	0.666
30	$2,1375.10^3$	$2,1374.10^3$	0,1	0.06	83.2	0.832
50	$2,1338.10^3$	$2,1337.10^3$	0,1	0.06	83.2	0.832

Θ : taux de recouvrement

Les résultats du tableau ci-dessus sont représentés sur la figure ci-dessous.

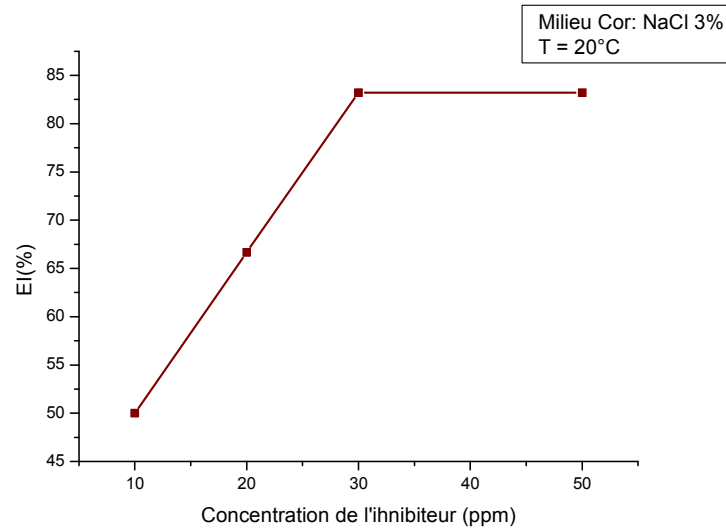


Figure IV.1 Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'extrait brut de *punica granatum*

Dans l'intervalle de concentration de l'inhibiteur de corrosion de cupronickel (10 à 50 ppm), l'efficacité inhibitrice augmente lorsque la concentration en inhibiteur augmente, à partir de 30 ppm l'efficacité est constante (83.2%), et donc la concentration de 30ppm est la concentration optimale (C_{opt}) à 20°C.

IV. 2. 1 Mécanisme d'adsorption

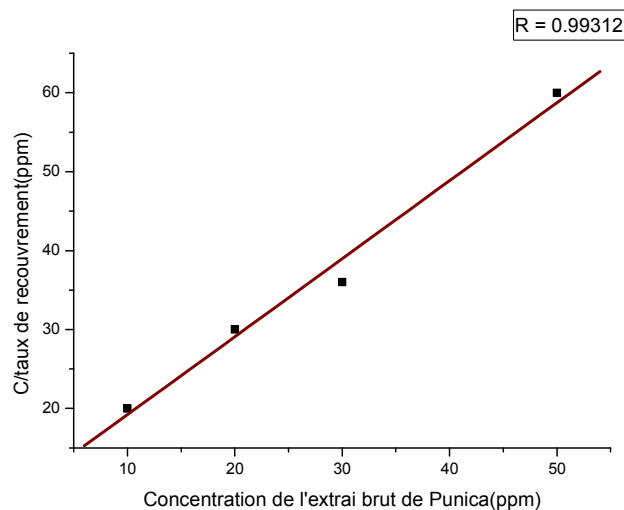


Figure IV.2 Model de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface du cupronickel 90/10 dans 3% NaCl à 20°C

La courbe représentant $\frac{c}{\theta} = f(C)$ est une droite (figure IV.2) indiquant que l'adsorption de l'inhibiteur se fait selon le model de Langmuir en utilisant la relation suivante ^[1] :

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (4)$$

k : constante d'équilibre d'adsorption

C : concentration de l'inhibiteur

K est lié à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG°_{ads}) par l'équation ^[2]

$$K = \frac{1}{55.5} e^{-(\Delta G^{\circ}_{ads})/RT} \quad (5)$$

La courbe représentant $\frac{c}{\theta}$ en fonction de la concentration en inhibiteur est une droite la (FigIV.2) indiquant que l'adsorption de l'inhibiteur se fait selon le model de Langmuir. Toutefois, en analysant l'équation de droite expérimentale nous obtenons une pente égale à 1.40171, ce résultat montre que l'extrait de P.granatum occupe plusieurs sites actifs (pente supérieure à l'unité), la valeur de la constante d'équilibre d'adsorption est égale à $1,0606 \cdot 10^3$ l/mol, celle-ci suggère la formation d'un film chimisorbé à la surface du métal ^[3].

D'autre part, la valeur négative de l'enthalpie libre standard d'adsorption ($\Delta G^{\circ} = -4.64$ kJ/mol) Montre que l'adsorption est spontanée.

On peut tirer les paramètres thermodynamique suivant :

Tableau IV.2 : valeurs thermodynamique de la corrosion du cupronickel 90/10 dans le milieu de NaCl 3% à 20°C après 1heure d'immersion

K (l/mol)	ΔG°_{ads} (kJmol ⁻¹)
$1,0606 \cdot 10^3$	- 4.64

IV. 3. 1 Eude de l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau composite Cu/Ni ^[4].

Tableau. IV.3 : Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de la concentration optimale de l'inhibiteur

T°(C)	20	30	40	50
W _o (g cm ² h ⁻¹)	3.32.10 ⁻⁴	5.81. 10 ⁻⁴	12.43. 10 ⁻⁴	40.46 10 ⁻⁴
W (g cm ² h ⁻¹)	6.5310 ⁻⁵	1.3. 10 ⁻⁴	1.5. 10 ⁻⁴	1.907. 10 ⁻⁴
E%	83.2	68.293	64.286	62
θ	0.832	0.6829	0.6428	0.62

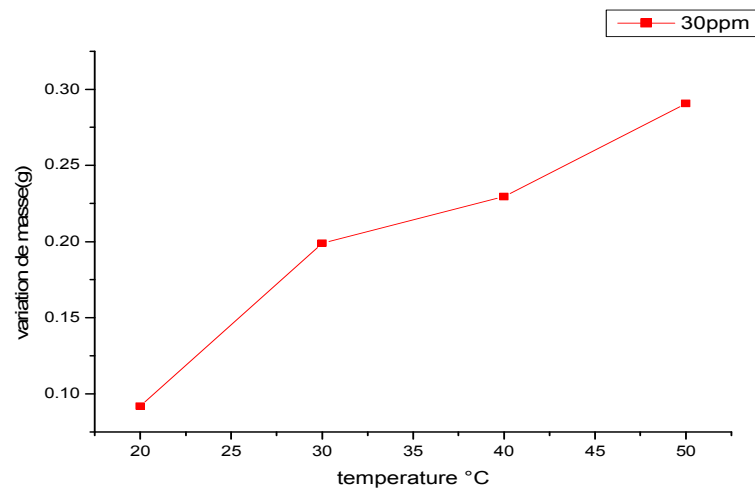


Figure IV.3 Variation de masse (Δm) en fonction de températures (20°C, 30°C, 40°C, 50°C) dans un milieu de NaCl 3% à concentration optimal d'inhibiteur 30ppm

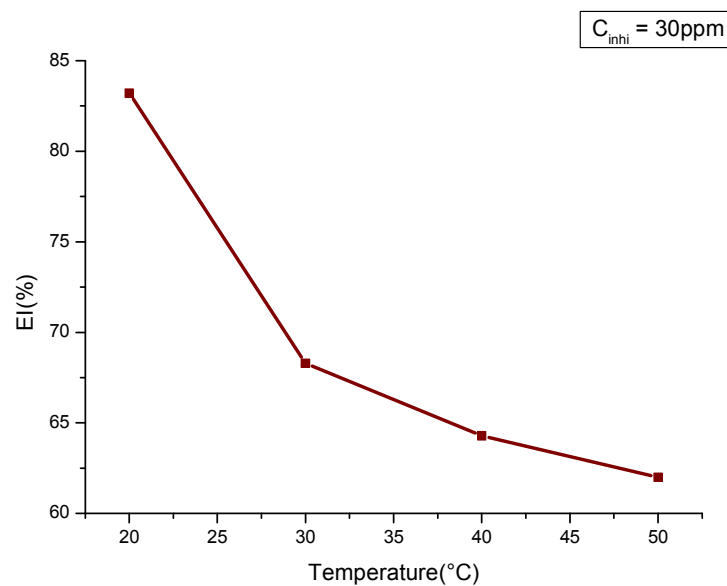


Figure IV.4 efficacité(E%) en fonction de température (20°C, 30°C, 40°C, 50°C) à concentration optimale d'inhibiteur 30ppm

La présentation graphique de ces résultats montre que la perte de masse augmente avec l'augmentation de la température. Cependant l'efficacité inhibitrice évolue dans le sens inverse. En effet, la diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température indique qu'il y a une chimisorption de l'inhibiteur à l'interface de notre alliage.

IV. 3. 2 les énergies d'activation

La température du milieu corrosif est l'un des facteurs pouvant modifier l'efficacité inhibitrice d'un composé ainsi que le comportement des substrats dans un milieu agressif donné.

Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir des relations suivantes :

En appliquant les équations suivantes

$$w_0 = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

$$w = K' \exp\left(\frac{-E_a'}{RT}\right) \quad (6)$$

K, K' sont des constantes et E_a et E_a' les énergies d'activations respectivement, en absence et en présence de l'inhibiteur

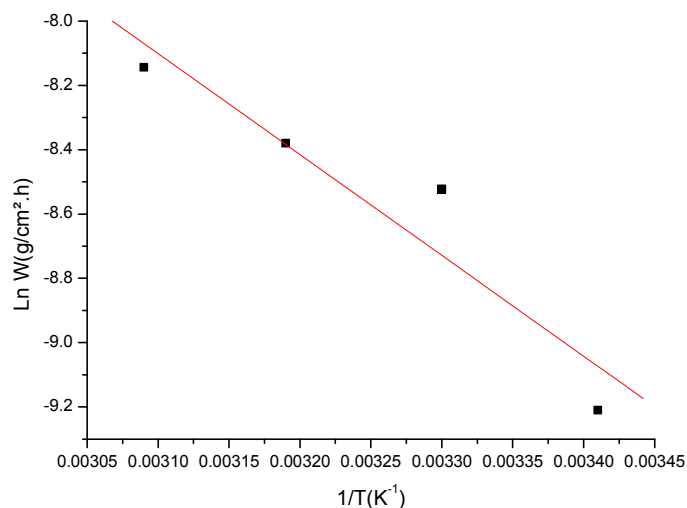


Figure IV.5 Effet de la température sur la vitesse de corrosion du cupronickel 90/10 dans NaCl 3% en présence de l'extrait brut de P. Granatum

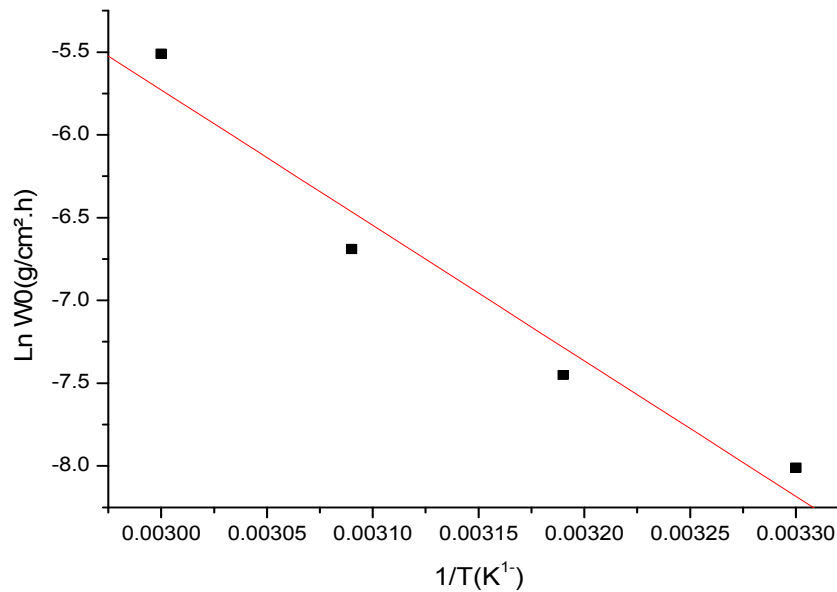


Figure IV.6 : Effet de la température sur la vitesse de corrosion du cupronickel 90/10 dans NaCl 3% en absence de l'extrait brut de *P. Granatum*

Tableau IV.4 : Energie d'activation de dissolution du cupronickel 90/10 dans NaCl 3% en absence et présence de l'extrait brut de *P. Granatum*

Echantillon	E _a (Kj/mol)
blanc	68
Avec inhibiteur	66.84

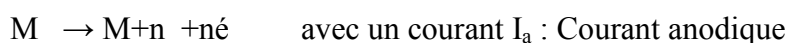
Au vu des résultats du tableau IV.4 nous remarquons l'énergie d'activation en présence d'inhibiteur est inférieure à celle correspondante à NaCl 3% seul (à blanc), ceci pourrait indiquer qu'en présence d'inhibiteur le mécanisme d'activation est attribué à la chimisorption à la surface du cupronickel 90/10 [5-3]. Ainsi, les molécules d'inhibiteurs étudié pourraient, en premier lieu, être adsorbée chimiquement sur la surface du cupronickel 90/10, en formant vraisemblablement une couche monomoléculaire sur laquelle un composé insoluble (formation d'un complexe) formé grâce à l'interaction entre les ions du cuivre et molécules d'inhibiteur va croître protégeant ainsi le métal contre la corrosion [7].

IV. 4. L'étude de corrosion par voie électrochimique

La méthode potentiostatique est une méthode électrochimique qui permet de prédire et d'évaluer les processus de corrosion. La polarisation anodique dans les tests potentiostatique est utilisée pour accélérer la vitesse de corrosion des métaux. Lorsqu'un courant est appliqué, le débit des réactions anodique et cathodique change de manière à amener la différence de potentiel à la même valeur que celle du courant appliqué. Cette différence de potentiel favorise les réactions d'oxydo-réduction. La méthode potentiostatique utilisée pour étudier le phénomène de corrosion, d'une part et d'autre part pour étudier l'efficacité inhibitrice d'un l'inhibiteur. Les mesures potentiostatique sont effectuées dans une cellule électrolytique. Cette dernière est constituée par : une électrode de travail (alliage du cupronickel 90/10). Une électrode de référence (Ag/AgCl dans KCl saturé). Cette électrode est placée de manière à ne pas avoir une chute de tension importante entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Une électrode auxiliaire (contre électrode) est conçue à partir de matériau inerte tel que le graphite ou le platine.

Ces trois électrodes sont immergées dans 250 ml d'une solution (3% de NaCl en présence et en absence d'inhibiteur). Elles sont liées à un micro ordinateur muni d'un logiciel (Voltalab4) permettant le tracé des courbes de Tafel : $I=f(E)$ et $\log I= f(E)$ pour les différentes concentrations d'inhibiteur (10ppm, 15ppm, 20ppm, 30ppm, 50ppm).

On a un couplage de deux systèmes redox avec le potentiel du métal.



D'après la loi de Tafel, ces courants varient en fonction du potentiel (E). On obtient des courbes élémentaires qui ne sont pas accessibles par l'expérience. C'est la courbe globale qui est la résultante des courbes élémentaires qui donne : $I=I_a - |I_c|$ en fonction de E.

Le courant i est le courant qui passe entre l'électrode de travail et électrode auxiliaire. Le potentiel de corrosion E_{corr} , correspond au cas où :

$$I_{corr} = |I_a| = |I_c|$$

La réactivité des matériaux étudiés est déterminée par le tracé des courbes de polarisation courant-potentiel qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydo-réduction du processus de corrosion.

Les droites de Tafel anodique et cathodique seront choisies manuellement, de manière identique pour chaque Courbe.

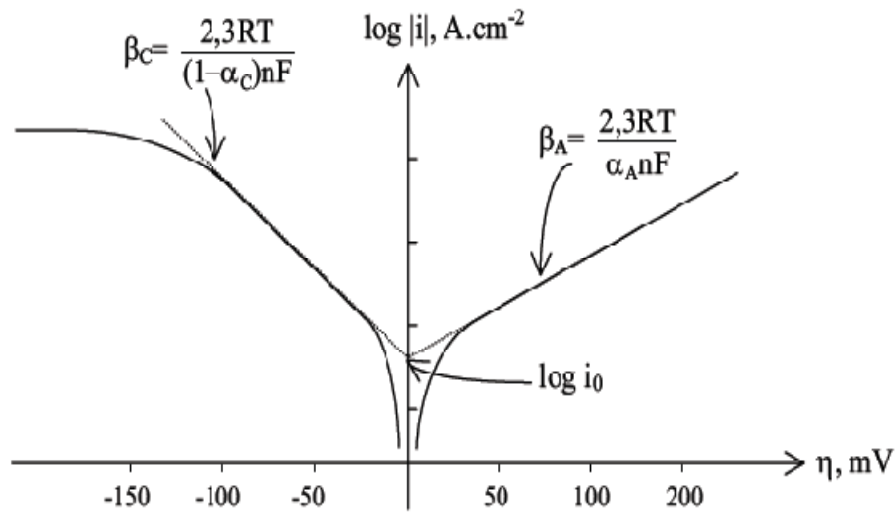


Figure IV.5 : Droites de Tafel pour les branches anodique et cathodique de la courbe de polarisation $\log i - E$ dans B_C et B_A sont les coefficients de Tafel cathodique et anodique, i_0 est le courant d'échange ^[6]

IV. 4. 1 L'étude sans inhibiteur

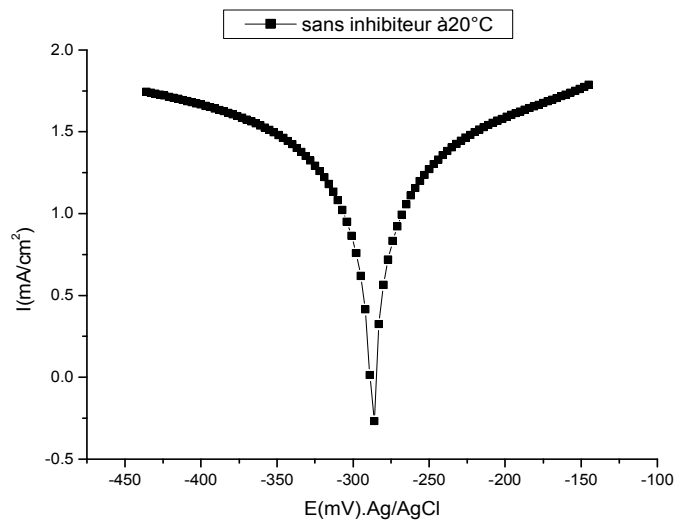


Figure IV.6 : Courbe de polarisation du cupronickel 90/10 dans une solution de NaCl 3% sans inhibiteur

Résultats obtenus

E_{corr}	-291 mV
I_{Corr}	28.27 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

IV. 4. 2. L'étude avec inhibiteur

a. $C_{\text{inhi}} = 10 \text{ ppm}$

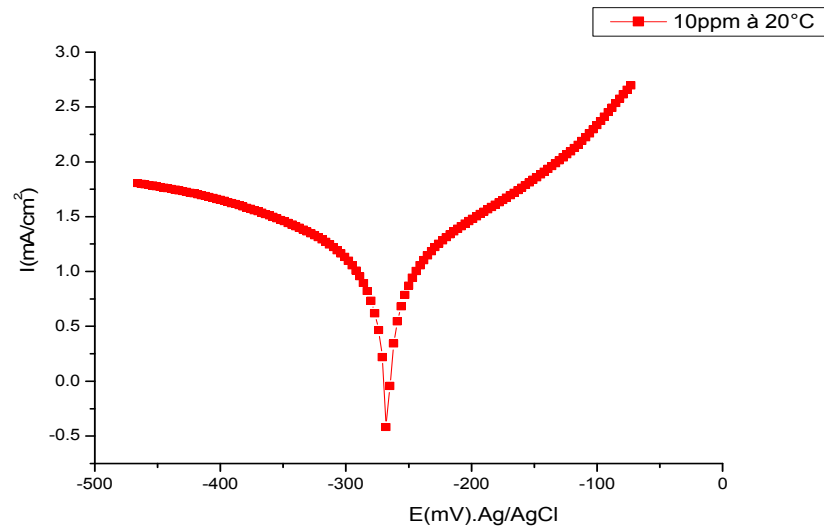


Figure IV.7 : Courbe de polarisation du cupronickel 90/10 dans une solution de NaCl 3% avec 10ppm de l'inhibiteur extrait de punica granatum

L'efficacité inhibitrice est calculée par la formule :

$$E\% = \frac{i - i(\text{inh})}{i} \times 100$$

Résultats obtenus

E_{corr}	-271 mV
I_{Corr}	9.76 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
efficacité	65.47 %

b. $C_{\text{inhi}} = 15 \text{ ppm}$

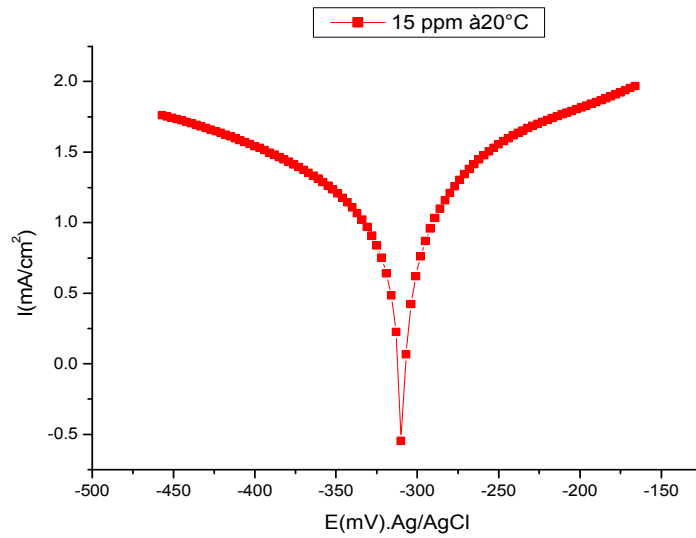


Figure IV.8 : Courbe de polarisation du cupronickel 90/10 dans une solution de NaCl 3% avec 15ppm de l'inhibiteur extrait de PUNICA GRANATUM

Résultats obtenus

E_{corr}	-314.1 mV
I_{Corr}	9.11 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
efficacité	67.77 %

c. $C_{\text{inhi}} = 20 \text{ ppm}$

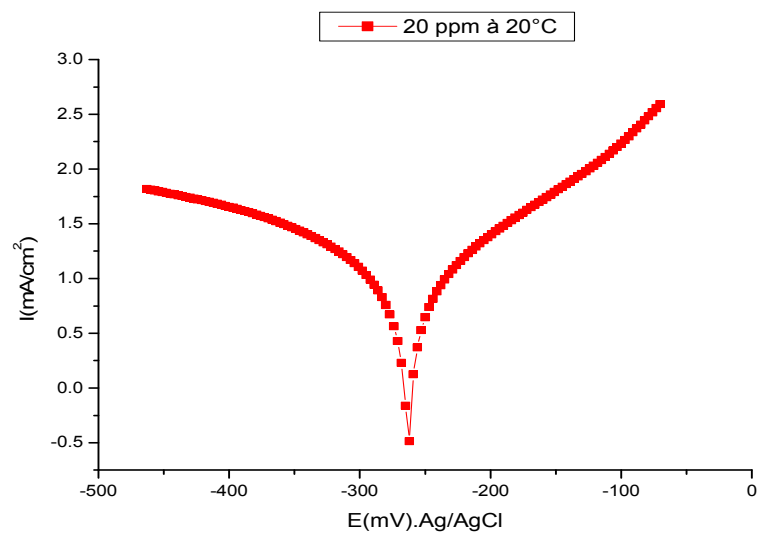


Figure IV.9 : Courbe de polarisation du cupronickel 90/10 dans une solution de NaCl 3% avec 20ppm de l'inhibiteur extrait de PUNICA GRANATUM

Résultats obtenus

E_{corr}	-267 mV
I_{Corr}	8.31 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
efficacité	70.66%

d. $C_{\text{inhi}} = 30 \text{ ppm}$

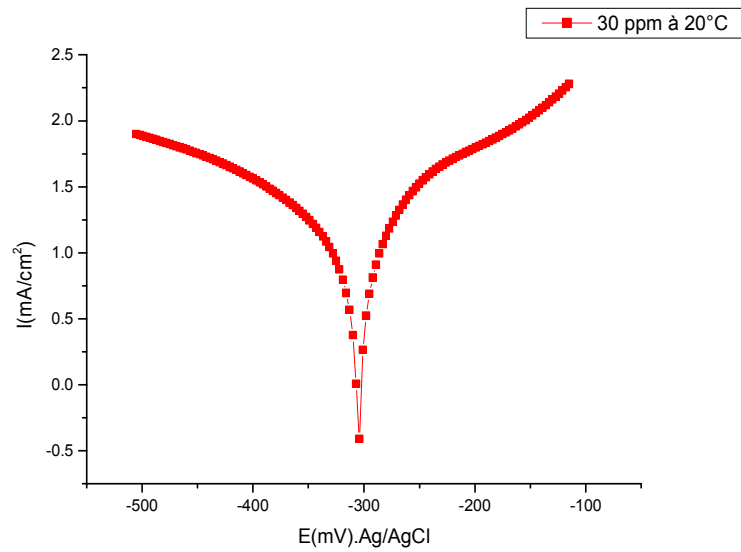


Figure IV.10 : Courbe de polarisation du cupronickel 90/10 dans une solution de NaCl 3% avec 30ppm de l'inhibiteur extrait de PUNICA GRANATUM

Résultats obtenus

E_{corr}	-302.3 mV
I_{Corr}	13.25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
efficacité	53.13 %

e. $C_{\text{inhi}} = 50 \text{ ppm}$

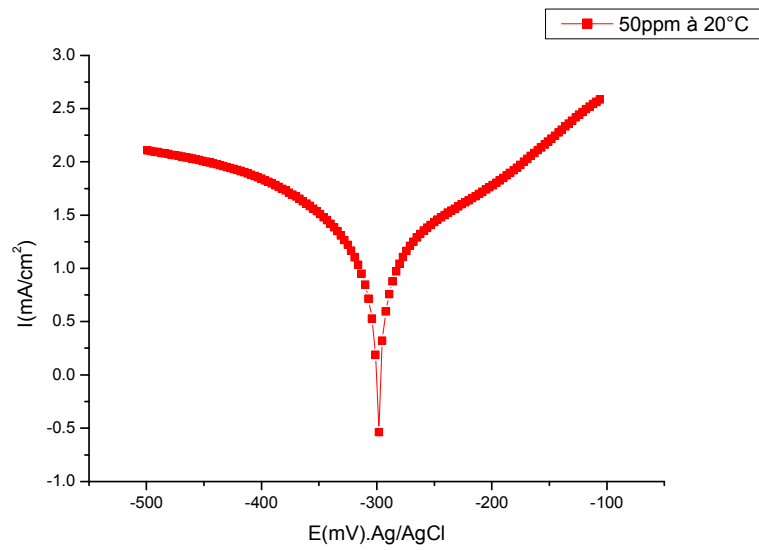


Figure IV.11 : Courbe de polarisation du cupronickel 90/10 dans une solution de NaCl 3% avec 50ppm de l'inhibiteur extrait de PUNICA GRANATUM

Résultats obtenus

E_{corr}	- 300.5 mV
I_{Corr}	13.9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
efficacité	50.83 %

IV. 5. Comparaison entre les différentes concentrations

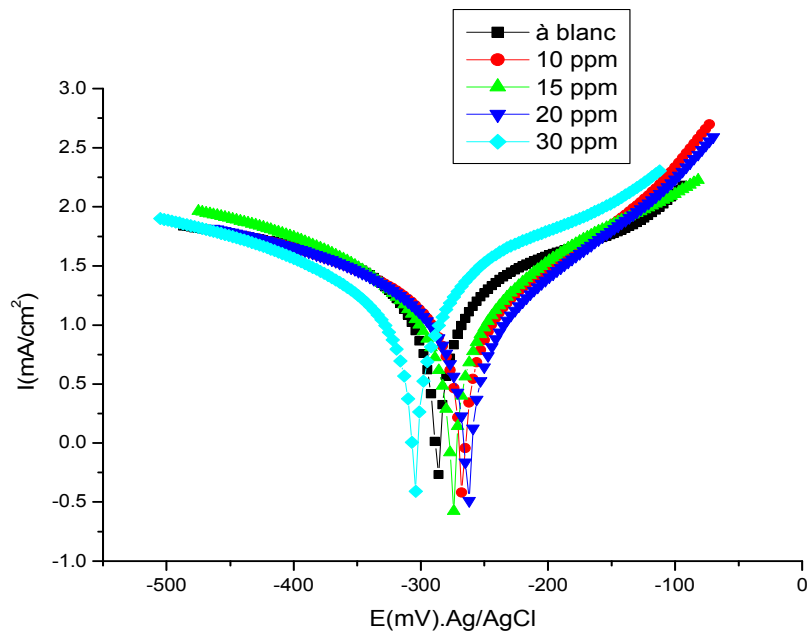


Figure IV.12 : La superposition des courbes de polarisation du cupronickel 90/10 dans une solution de NaCl 3% avec les concentrations 10ppm, 15ppm, 20ppm, 30ppm

IV. 6 Trace de courbe de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur

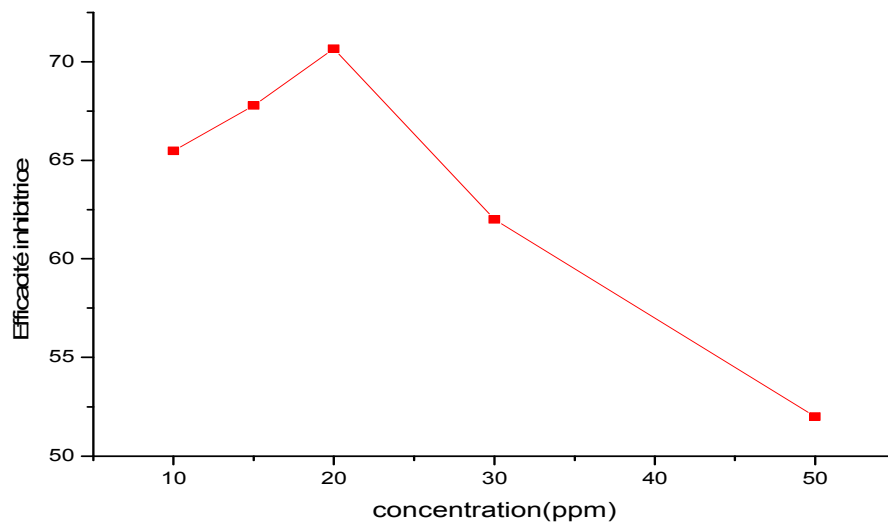


Figure IV.13 : Courbe de l'efficacité inhibitrice en fonction de différentes concentrations

Tableau IV.4 : comparaison entre les valeurs obtenues par perte de masse et par l'étude électrochimique de l'inhibition de corrosion du cupronickel dans le milieu de NaCl 3% à 20°C

Concentration (ppm)	V_{cor} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹) Perte de masse	E_{cor} (mV) Tafel	I_{cor} (mAcm ⁻²) Tafel	ba V/dec	bc V/dec	EI% Perte de masse	EI% Tafel
0	0.3	291	28.27	437.5	508.6	/	/
10	0.195	271	9.76	137.7	171.3	50	65.47
20	0.13	267	8.31	127.4	159.1	66.66	70.66
30	0.06	284.3	13.25	153.4	129.7	83.2	53.13
50	0.06	300	13.25	151.2	128.1	83.2	50.83

$$E\% = \frac{i - i(\text{inh})}{i} \times 100$$

Ou I_{cor} , $I_{\text{cor}}^{\text{inh}}$ respectivement les densités de courant de corrosion déterminés par extrapolation des droites cathodiques et anodique de Tafel au potentiel de corrosion, en se servant du logiciel VoltaMaster 4, avec et sans addition de l'inhibiteur.

IV.7 Interprétation des résultats

En l'absence de l'inhibiteur, la densité de courant de corrosion (I_{cor}) est de 28.27 mA/cm². En présence de l'inhibiteur on observe que les densités des courants diminuent, c'est-à-dire l'inhibiteur protège la surface de l'alliage, il fait diminuer, ainsi, la transition des électrons entre la solution électrolytique et l'alliage de cupronickel.

IV. 8 Conclusion

Nous avons montré que l'extrait de *P.granatum* ajouté au milieu conduit à une bonne protection de l'alliage de cupronickel 90/10 pour une concentration optimale de 20 ppm et cet inhibiteur est un inhibiteur cathodique (protection des zones cathodiques).

Références bibliographiques

- [1] P.Zhang,z.Wu,Zhang, G.Zeng,H.Zhang,J.Li,X.Song,J.Dong,Coagulation and characterization of polyaluminum chlorides PAC-Al30 on humic acid removal from water, Sep.Purif,Technol,63,642-647,**2008**.
- [2] L.Sekine and Y.Hirakawa,"effect of 1-hydroxyethylene-1,1-diphosphoric acid on the corrosion of SS 41steel in 0.3% sodium chloride solution Corrosion,vol. 42,no.5,PP272-277,**1986**.
- [3] Sakarapavinasam,F.Pushpanaden,M.Ahmed,Corros.S Sci.32.(**1991**)193
- [4] Czyrkliis, W.F. (**1985**).“Corrosion evaluation of graphite-aluminium and graphite-magnesium metal matrix composites”Corrosion 85, National Association of Corrosion Engineers, Paper n°196.
- [4]T.Szauer, A.Brand, Electrochim.Acta 26 (**1981**)1219.
- [5] Bard, A.J., Faulkner, L.R. (**1983**).Electrochimie – Principes, méthodes et applications.Ed. Masson, Paris
- [6] S.Li.S.Chem, S.Lei, H.Ma, R.Yu, D.Liu, Corros.Sci.41(**1999**)1273

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présent dans cette thèse, s'articule autour de trois axes principaux : le premier porte sur l'extraction de l'extrait brut de P.granatum : un composé comportant des atomes d'azote qui sont responsables de la protection des métaux contre la corrosion, par la formation d'interactions physiques ou chimiques entre la surface du métal et l'inhibiteur. En plus, ceci nous permet de faire des tests d'anticorrosion sur le cupronickel 90/10.

Par conséquent, nous avons étudié l'influence de la variation des concentrations de l'inhibiteur sur l'inhibition de la corrosion de cupronickel 90/10 en milieu neutre NaCl 3%.

- L'extrait de P.granatum c'est avéré un bon inhibiteur de corrosion de cupronickel . Son efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint un taux de protection de 65.47%, meme à faible concentration (10ppm)
- La concentration optimale de l'inhibiteur est de 20ppm,elle assure une efficacité inhibitrice de 70.66%.
- Notre inhibiteur (l'extrait de P.granatum) est un inhibiteur cathodique (protection de zone cathodique).