

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



*Université Mohamed Seddik BEN YAHIA - Jijel*  
*Faculté de Science et de Technologie*  
*Département de Génie des procédés*



## Projet de fin d'études

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie de Procédés  
Option : Génie des Procédés des Matériaux

Intitulé

***Evaluation de l'effet anticorrosion de la propolis  
d'Algérie : Application pour la protection des boites de  
conserve alimentaires***

Présentée par :

**Himeur Touhida et Serhane Amel**

Soutenue le 17/07/2019

Devant le jury composé de :

**Président** : Mme N. Benhamada

**Rapporteur** : Mr H. Bensabra

**Examineur** : Mr M. Bouras

Université MSB - Jijel

Université MSB - Jijel

Université MSB - Jijel

**Promotion 2019**

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

نَرْفَعُ دَرَجَاتٍ مِّنْ نَّشَأٍ

وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ

عَلِيمٍ

# *REMERCIEMENTS*

**N**ous tenons tout d'abord à remercier **Dieu** tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

**N**ous exprimons nos profondes gratitude et nos sincères remerciements à notre encadreur **Dr Hakim BENSABRA**, pour ses conseils et ses précieuses orientations qu'elle n'a cessé de nous apporter tout au long de ce travail.

**N**ous remercions s'adressent également à toute l'équipe du Laboratoire de recherche de l'université de Jijel(LIME) et toute l'équipe du Laboratoire de pédagogie de la Faculté des Science exact et informatique.

**N**ous remercions également vivement les membres de jury, Madame N.BENHAMADA et Monsieur . BOURASS, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

**N**os Vifs remerciements pour, **Zine Amel , Amira Sabah ,Kaaka Faiza, et Meryem Acila** pour leur aide, leur gentillesse et leurs précieux conseils durant ce travail, nous leur souhaitons tous le succès dans leur parcours.

**N**ous remercions également l'ensemble des enseignants du département de génie de procédés.

**E**nfin nous remercions gracieusement toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci.

# Dédicaces

*C'est avec l'aide de dieu le tout puissant qui m'a éclairé les chemins  
du savoir que j'ai pour réaliser ce modeste travail que je dédie à :*

*Mes très chers parents avec tout mon amour, ma tendresse et mon  
estime, je n'arriverai jamais à leur rendre ce qu'ils ont fait pour moi.*

*Que dieu vous protège.*

*A Mes frères Ammar, Yassine, Farid et Mabrouk.*

*A ma belle sœur Nadjah*

*A ma cher sœur Imane je vous remercie pour votre amour pour tous  
les moments que j'ai partagé avec toi, je vous souhaite plein de  
succès dans l'avenir.*

*A toute la famille 'Himeur et Salhi'.*

*A ma collègue Amal qui est partagée avec moi les moments difficiles  
pour réaliser ce travail.*

*À mes très chers amis et collègues de travail : Naima, Assia,  
Aicha, Fatima, Hayat, Fahima et Nassera.*

*A Tous mes amis et collègues surtout ceux qui m'ont aidée à réaliser  
ce travail surtout Sabah et Amal.*

**T O U H I D A**



# Dédicaces

*C'est avec l'aide de dieu le tout puissant qui m'a éclairé les chemins du savoir que j'ai pour réaliser ce modeste*

*Travail que je dédie à :*

*Mes très chers parents avec tout mon amour, ma tendresse et mon estime, je n'arriverai jamais à leur rendre ce qu'ils ont fait pour moi.*

*Que dieu vous protège.*

*Ainsi à ma très chère sœur Fatiha Sabrina, Souraya, Fouzia, Hanane, Radia, Beaux frères et leurs enfants et surtout ma sœur Houda.*

*A mes chers frères Mounir, Bouelam et Ferhat, belles sœurs et leurs enfants*

*A toute la famille Serhane et Mahdid*

*A ma collègue Touhida qui est partagée avec moi les moments difficiles pour réaliser ce travail.*

*Une spéciale dédicace à la plus belle amie du monde Wassila qui m'ont encouragé et aidé tout au long de mes Etudes*

*A Tous mes amis et collègues surtout ceux qui m'ont aidée à réaliser ce travail Hassna, Amal, Sara, Sabah et Amal Z.*

*A mon collègue Wahid je vous remercie pour son aide pendant tout le chemin scientifique, je vous souhaite plein de succès dans l'avenir*

**A M A L**



# SOMMAIRE

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

## CHAPITRE I

### Les boîtes de conserve

1. Introduction .....	3
2. Fer blanc .....	3
2.1. Caractéristiques chimiques du fer blanc.....	4
2.2. Fabrication industrielle du fer blanc.....	4
2.3. Revêtement.....	5
2.3.1. Revêtement métallique .....	5
2.3.1.1. Procédé d'étamage .....	5
2.3.2. Revêtement organique.....	6
2.3.3. Revêtement à base de peau de tomate .....	6
3. Fabrication des boîtes de conserve .....	7
3.1. Différents types de boîtes .....	7
4. Défauts et altérations des boîtes de conserve .....	8
4.1. Toile feuilleté .....	8
4.1.1. Causes courantes .....	8
4.2. Trou d'épingle .....	8
4.2.1. Causes courantes .....	8
4.3. Tache sur la toile .....	9
4.3.1. Causes courantes .....	9
4.4. Manque de revêtement .....	9
4.4.1. Causes courantes .....	9
4.5. Couleurs de revêtements .....	9
4.5.1. Causes courantes .....	9
4.6. Particules étrangères dans le revêtement.....	10
4.6.1. Causes courantes .....	10
4.7. Soudure brulée.....	10
4.7.1. Causes courantes .....	10

4.8. Joint soudé.....	11
4.8.1. Causes courantes .....	11
4.9. Faux équerrage de la boîte .....	11
4.9.1. Causes courantes .....	11
4.10. Coin replié.....	11
4.11. Corrosion.....	12
4.11.1. Causes courantes .....	12

## **CHAPITRE II**

### **La corrosion des métaux**

1. Corrosion des métaux.....	13
1.1. Introduction .....	13
1.2. Importance économique de la corrosion .....	13
1.3. Origine de la corrosion.....	13
1.4. Facteurs de la corrosion.....	14
1.5. Classes de la corrosion .....	15
1.6. Formes de la corrosion .....	16
1.6.1. Corrosion uniforme .....	16
1.6.2. Corrosion localisée .....	17
1.7. Aspect thermodynamique de la corrosion électrochimique .....	20
1.7.1. Potentiel d'électrode.....	20
1.8. La surtension électrochimique .....	22
1.9. Diagramme de pourbaix .....	22
1.10. Aspect cinétique de la corrosion électrochimique.....	25
1.10.1. Courbes de polarisation .....	26
1.10.2. Droites de tafel.....	27
1.10.3. Vitesse de la corrosion .....	29
1.11. La protection contre la corrosion.....	30
1.11.1. Moyens de lutte contre la corrosion .....	30
2. La corrosion dans les boîtes de conserve .....	31
2.1. Introduction .....	31
2.2. Formes de corrosion dans les boîtes de conserve .....	31
2.3. Types de corrosion .....	31

2.3.1. Corrosion interne.....	31
2.3.2. Corrosion externe.....	32
2.4.Mécanisme de la corrosion.....	32
2.5. Accélérateurs de corrosion.....	33
2.6. Temperature d'entreposage.....	33

## **CHAPITRE III**

### **Les inhibiteurs de corrosion**

1. Introduction.....	34
2. Les inhibiteurs.....	34
2.1. Définition.....	34
2.2. Propriétés des inhibiteurs.....	34
2.3. Classification des inhibiteurs de corrosion.....	35
2.3.1. Classification selon leur nature chimique.....	35
2.3.2. Classification selon leur mode d'action.....	36
2.3.3. Classification selon le type du processus électrochimique.....	36
2.4 Mécanismes d'action électrochimique.....	37
2.5. Conditions d'utilisation.....	37
2.6. Domaines d'applications.....	38
2.7. Choix d'un inhibiteur.....	38
2.8. Mode d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion.....	38
2.9. Technique d'investigation de l'effet des inhibiteurs de corrosion.....	39
2.9.1. Mesure du potentiel de corrosion.....	39
2.9.2. Polarisation potentiodynamique.....	39
2.9.3. Spectroscopie d'impédances électrochimique(EIS).....	39
3. La propolis.....	42
3.1. Généralité.....	42
3.2. Définition.....	42
3.3. La propolis dans la ruche.....	42
3.4. Composition chimique de la propolis.....	43
3.5. Origine de la propolis.....	43
3.6. Propriétés de la propolis.....	43
3.7.Utilisation de la propolis.....	44



3.8. Origine de la propolis d'Algérie.....	44
--	----

## CHAPITRE IV

### Modes et méthodes opératoires

1. Objective de travail .....	45
2. Matériau et échantillonnage .....	45
3. Préparation des milieux électrolytiques .....	47
3.1. Le concentré de tomate(CT).....	47
3.1.1. L'acidité.....	48
3.1.2. La salinité (taux des $cl^-$ ) .....	48
3.2. La solution simulée du concentré de tomate (SSCT).....	50
3.3. L'inhibiteur : la propolis d'Algérie .....	50
4. Techniques électrochimiques et condition expérimentales .....	51
4.1. Mesure du potentiel de corrosion .....	51
4.2. Polarisation potentiodynamique et impédances électrochimiques.....	52
5. Caractérisation de l'état de surface .....	53

## CHAPITRE V

### Résultats et analyse

1. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU FER BLANC EN ABSENCE DE L'INHIBITEUR.....	54
A.Potentiel à circuit ouvert.....	54
B.Courbes de polarisation potentiodynamique .....	57
C.Spectroscopie d'impédances électrochimique.....	61
D.Analyse de surface.....	62
2. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU FER BLANC EN PRESENCE DE L'INHIBITEUR (la propolis).....	64
A.Potentiel à circuit ouvert.....	64
B.Courbes de polarisation potentiodynamique .....	66

C.Spectroscopie d'impédances électrochimique.....	69
D.Analyse de surface.....	71
3.Discussion des résultats obtenus .....	72
3.1.Comportement électrochimique en absence de la propolis.....	72
3.1.1.Action inhibitrice de la propolis.....	74

# Liste des figures

## Chapitre I : Les boîtes de conserve

<b>Figure I. 1 :</b> Exemple d'aliments conservés sous emballage métallique .....	3
<b>Figure I. 2:</b> Coupe transversale d'un emballage métallique en fer blanc .....	4
<b>Figure I. 3:</b> Principe de l'étamage électrolytique.....	5
<b>Figure I. 4 :</b> Tôle et bobines en fer blanc .....	6
<b>Figure I. 5 :</b> Cycle de vie des sous-produits de la tomate.....	6
<b>Figure I. 6 :</b> Différents types et formes de boîtes de conserves métalliques .....	7
<b>Figure I.7 :</b> Tôle feuilletée .....	8
<b>Figure I. 8 :</b> Trou d'épingle .....	8
<b>Figure I. 9:</b> Manque de revêtement .....	09
<b>Figure I. 10:</b> Couloires de revêtement .....	10
<b>Figure I. 11 :</b> Particules étrangères dans le revêtement .....	10
<b>Figure I. 12 :</b> Soudure brûlée.....	10
<b>Figure I. 13 :</b> Joint soudé .....	11
<b>Figure I. 14 :</b> Faux équerrage de la boîte .....	11
<b>Figure I. 15 :</b> Coin replié.....	12
<b>Figure I. 16 :</b> Corrosion .....	12

## Chapitre II : La corrosion des métaux

<b>Figure II. 1 :</b> Cycle de vie de l'acier .....	14
<b>Figure II. 2 :</b> La nature des paramètres dus la corrosion .....	14
<b>Figure II. 3 :</b> La corrosion sèche .....	15
<b>Figure II. 4 :</b> La corrosion provoquée par les bactéries sulfato-réductrices .....	15
<b>Figure II. 5:</b> La corrosion uniforme .....	16
<b>Figure II. 6:</b> La corrosion localisée .....	17
<b>Figure II.7:</b> La corrosion par piqure.....	17
<b>Figure II. 8:</b> La corrosion galvanique.....	18
<b>Figure II. 9:</b> La corrosion sélective.....	28
<b>Figure II. 10 :</b> Corrosion intergranulaire .....	19
<b>Figure II.11 :</b> Principe de la corrosion sous contrainte .....	19

<b>Figure II.12 :</b> La corrosion-fatigue .....	20
<b>Figure II.13 :</b> Représentation schématique du phénomène de corrosion érosion.....	20
<b>Figure II.14:</b> Différentes allures de potentiel de dissolution d'une électrode .....	22
<b>Figure II.15 :</b> Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau.....	24
<b>Figure II.16 :</b> Diagramme de Pourbaix de l'étain dans l'eau .....	25
<b>Figure II.17 :</b> Courbes de polarisation linéaires .....	27
<b>Figure II.18 :</b> Courbes de polarisation logarithmiques indiquant les domaines et les droites de Tafel anodique et cathodiques .....	28
<b>Figure II.19:</b> Corrosion interne de la boîte de conserve.....	32
<b>Figure II.20:</b> Corrosion externe de la boîte de conserve .....	32

### **Chapitre III : Les inhibiteurs de corrosion**

<b>Figure III. 1 :</b> Classification des inhibiteurs de corrosion.....	35
<b>Figure III. 2 :</b> Diagrammes d'Evans traduisant l'action des inhibiteurs sur le mécanisme réaction électrochimique.....	36
<b>Figure III. 3 :</b> Formation des couches barrières en milieu acide .....	37
<b>Figure III. 4 :</b> Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	40
<b>Figure III. 5 :</b> Processus inter faciaux métal/électrolyte .....	41
<b>Figure III. 6 :</b> Tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist).....	41
<b>Figure III .7 :</b> Aspect de la propolis.....	42
<b>Figure III. 8 :</b> Composition chimique de la propolis .....	43

### **Chapitre VI : modes et méthodes opératoire**

<b>Figure VI. 1 :</b> Boîte de conserve de tomate concentrée <i>la Rossa</i> .....	45
<b>Figure IV.2 :</b> Les différentes couches constituantes du métal d'emballage.....	46
<b>Figure IV.3 :</b> Electrodes de travail..... ;;;.....	46
<b>Figure IV.4 :</b> Concentré de tomate La Rossa : Aspect et composition.....	48
<b>Figure IV.5 :</b> Mesure du pH à l'aide d'un pH mètre.....	48
<b>Figure IV.6 :</b> Dosage des chlorures.....	50
<b>Figure IV.7 :</b> La propolis d'Algérie.....	50
<b>Figure IV.8 :</b> Montage de mesure du potentiel de corrosion.....	52

<b>Figure IV.9</b> : Montages expérimentaux utilisés.....	53
<b>Figure IV.10</b> : Le microscope métallographique.....	53

## **Chapitre V : Résultats et analyse**

<b>Figure V-01</b> : Courbes traduisant l'évolution du potentiel de corrosion du fer blanc dans le concentré de tomate C.....	54
<b>Figure V-02</b> : Courbes traduisant l'évolution du potentiel de corrosion du fer blanc dans la solution simulée SSC.....	55
<b>Figure V-03</b> : Courbes illustrant la comparaison entre l'évolution du potentiel de corrosion du fer blanc dans le concentré de tomate et la solution simulée SSC : effet de l'état de surface.....	56
<b>Figure V-04</b> : Courbes de polarisation traduisant le comportement électrochimique du fer blanc dans le concentré de tomate : effet de l'état de surface.....	57
<b>Figure V-05</b> : Courbes de polarisation traduisant le comportement électrochimique du fer blanc dans la solution simulée SSC : effet de l'état de surface.....	59
<b>Figure V-06</b> : Courbes de polarisation illustrant la différence dans le comportement électrochimique du fer blanc dans le concentré de tomate et la solution simulée SSC .....	60
<b>Figure V-07</b> : Spectres d'impédance traduisant le comportement électrochimique des différents échantillons dans la solution SSC.....	61
<b>Figure V-08</b> : Macrographies traduisant l'état de surface du fer blanc après immersion dans la solution simulée SSC.....	62
<b>Figure V-09</b> : Observation au microscope métallographique traduisant l'état de surface du fer blanc après immersion dans la solution simulée SSC.....	63
<b>Figure V-10</b> : Evolution du potentiel de corrosion du fer blanc dans la solution simulée SSC en présence de la propolis à différentes concentration.....	64
<b>Figure V-11</b> : Effet de la propolis sur l'évolution du potentiel de corrosion du fer blanc pour différents état de surface.....	66
<b>Figure V-12</b> : Courbes de polarisation traduisant le comportement électrochimique du fer blanc en présence de la propolis à différentes concentrations.....	67
<b>Figure V-13</b> : Courbes de polarisation traduisant l'effet de la propolis sur le comportement à la corrosion du fer blanc pour différents état de surface.....	68
<b>Figure V-14</b> : Spectres d'impédances traduisant l'effet de la concentration en inhibiteur sur le comportement électrochimique des différents échantillons.....	69

<b>Figure V-15 :</b> Spectres d'impédances obtenus pour les différents échantillons dans la solution SSC pour différentes concentrations en inhibiteur.....	70
<b>Figure V-16 :</b> Macrographies traduisant l'état de surface du fer blanc après immersion dans la solution simulée SSC en présence de l'inhibiteur.....	71
<b>Figure V-17:</b> Effet protecteur de la propolis contre la corrosion du fer blanc comportant un défaut de surface sous forme de griffure.....	72

# *Liste des tableaux*

## **Chapitre I : Les boites de conserve**

**Tableau I .1:** Composition chimique du fer blanc ..... 4

## **Chapitre IV : modes et méthodes opératoire**

**Tableau IV.1 :** Concentration et caractéristiques des solutions électrolytiques utilisées.....51

## **Chapitre V : Résultats et analyse**

**Tableau V-01 :** Valeurs du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) du fer blanc dans la solution *CT*....55

**Tableau V-02 :** Valeurs du potentiel de corrosion du fer blanc dans la solution *SSB*.....56

**Tableau V-03 :** Evolution des paramètres électrochimiques traduisant le comportement à la corrosion du fer blanc dans le concentré de tomate.....58

**Tableau V-04 :** Evolution des paramètres électrochimiques traduisant le comportement à la corrosion du fer blanc dans la solution simulée *SSC*.....59

**Tableau V-05:** Valeurs de quelques paramètres électrochimiques traduisant la différence dans le comportement à la corrosion du fer blanc dans le concentré de tomate et la solution simulée ..... 61

**Tableau V-06 :** Valeurs du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) du fer blanc dans la solution *SSC* en présence de la propolis à différentes concentrations ..... 65

# Liste des abréviations

**E** : Potentiel

**E<sub>0</sub>** : Potentiel standard

**E<sub>rev</sub>** : Potentiel réversible

**E<sub>corr</sub>** : Potentiel de corrosion

**i** : La densité de courant

**i<sub>corr</sub>** : La densité de courant d'échange (courant de corrosion pour une électrode mixte)

**i<sub>a</sub>** : La densité de courant anodique

**i<sub>c</sub>** : La densité de courant cathodique

**V<sub>corr</sub>** : La vitesse de corrosion

**Ox** : Oxydant

**Red** : Réducteur

**PH** : Potentiel d'hydrogène

**M** : La masse

**R<sub>p</sub>** : Résistance de polarisation

**EIS** : Spectroscopie d'impédance électrochimique

**EA** : Echantillon acier

**ES** : Echantillon étain

**EB** : Echantillon biolaque

**EG** : Echantillon grater

**SSCT** : Solution simulée de concentré de tomate

**CT** : Concentré de tomate



# *Introduction*

## INTRODUCTION GENERALE

Les emballages métalliques pour produits alimentaires font partie de notre univers quotidien, leur importance dans la vie humaine domestique et industrielle n'est plus à démontrer. Qu'il s'agisse de boîtes de conserves, pour produits secs, humides ou pour boissons, ce conditionnement est associé naturellement à une idée de robustesse et de durabilité <sup>[1]</sup>.

En effet, plusieurs métaux ont été utilisés pour la conception des différentes boîtes de conserves, parmi lesquels on trouve l'aluminium, l'argent, l'acier inoxydable, etc. Cependant le fer blanc est, de loin, le matériau le plus utilisé en raison de sa rigidité, sa facilité de mise en forme ainsi que sa durabilité <sup>[2]</sup>.

Toutefois et comme tout autre matériau, les métaux utilisés pour emballage présentent l'inconvénient d'être le siège d'une dégradation chimique par corrosion ce qui affecte non seulement les propriétés du matériau suite à la perte de matière, mais aussi provoque la contamination de l'aliment conservé en raison de la libération des ions métalliques. Ce mécanisme de dégradation, qui dépend à la fois de la nature de l'aliment ainsi que des propriétés du matériau lui-même, présente comme conséquences la diminution considérable de la durée de conservation de l'aliment d'une part, et d'autre part il pose de grands problèmes d'hygiène mettant en jeu la santé du consommateur.

De ce fait, la corrosion des boîtes de conserve alimentaire, issue généralement d'un processus électrochimique, revêt une importance capitale pour l'industrie des emballages alimentaires; pendant ce temps, il peut être étudié à la fois sous des aspects économiques et hygiéniques. Le défi donc est d'avoir un matériau avec une résistance à la corrosion satisfaisante assurant une durée de conservation la plus longue que possible. Cela peut se faire soit par l'amélioration des propriétés anticorrosion intrinsèques au métal (traitements de surface et application des revêtements), soit par la diminution de l'agressivité de l'aliment à conserver (utilisation des inhibiteurs de corrosion).

En effet, depuis son apparition, l'industrie d'emballage alimentaire n'a cessé de se développer, le choix du matériau utilisé pour la fabrication du contenant repose sur le degré d'agressivité du contenu. Si, par exemple, l'agressivité du produit à emballer est modérée, on peut utiliser du fer blanc nu (non laqué) avec des revêtements plus épais pour l'agressivité croissante des aliments. Si non, on fait recours à du fer blanc laqué, c'est-à-dire recouvert d'une couche mince de vernis ou laque alimentaire connue sous le nom de *biolaque*. Dans de nombreux cas, les laques sont appliquées sur le fer blanc afin de répondre aux propriétés organoleptiques et améliorer la résistance à la corrosion. Elles sont utilisées pour le revêtement intérieur des boîtes de conserves, afin de garantir une durée de conservation plus longue des

produits (jusqu'à cinq ans). Elles sont également capables de résister aux nombreuses transformations apportées aux boîtes de conserve<sup>[3]</sup>.

Dans cet ordre d'étude nous avons réalisé ce travail dont le but principal est d'essayer d'améliorer la résistance à la corrosion des boîtes de conserves alimentaires en fer blanc et prolonger ainsi au maximum la durée de conservation. L'idée donc est d'ajouter un composé permettant de réduire l'agressivité de l'aliment conservé en jouant le rôle d'inhibiteur de corrosion.

Pour ce faire, nous avons procédé tout d'abord à une caractérisation du comportement électrochimique du métal d'emballage dans deux milieux électrolytiques différents : (i) Aliment à conserver, il s'agit d'un concentré de tomate disponible sur le marché, et (ii) Solution aqueuse simulant les conditions du pH et de salinité de l'aliment en question. Après cela nous avons procédé à l'évaluation de l'effet protecteur de l'inhibiteur utilisé. Le composé testé comme agent inhibiteur est la *propolis* d'Algérie. C'est un produit naturel d'origine mixte (animale et végétale) produit par les abeilles, il nous a été gracieusement fourni par l'équipe de recherche du laboratoire de toxicologie à l'université de Jijel sous la direction de Dr M. Lahoual.

Afin d'atteindre l'objectif visé, notre étude est structurée comme suite:

Recherche bibliographique :

Elle renferme les différentes notions et renseignements théoriques nécessaires pour affronter le sujet, notamment sur ce qui concerne :

- La fabrication des boîtes de conserves,
- Le mécanisme de corrosion des métaux : notions de base, thermodynamique et cinétique du processus,
- Les inhibiteurs de corrosion et la propolis d'Algérie.

Approche expérimentale:

Elle concerne la présentation des différents modes et méthodes opératoires utilisés pour la caractérisation du comportement électrochimique du matériau de l'étude, ainsi que les résultats obtenus avec interprétation.

A la fin, nous terminerons par une conclusion générale, résumant le fruit de notre étude, les recommandations nécessaires ainsi que la présentation des travaux futurs.

# *Chapitre I*

## *Les boîtes de conserves*

## 1. INTRODUCTION

L'emballage ou le contenant est un ensemble de matériaux destinés à protéger un produit appelé contenu. Parmi les différents types d'emballages qui existent, les emballages métalliques, sous forme de boîtes de différentes forme et dimensions, sont les plus répandus en raison, surtout de leur rigidité et aptitude à la mise en forme.

Quoiqu'il existe des emballages métalliques en aluminium, acier inox ou même en argent, le fer blanc étamé est de loin le métal le plus fréquemment utilisé pour la confection des boîtes de conserves de beaucoup de produits alimentaires tel que le concentré de tomate, la confiture, les jus, les fruits secs, etc.



**Figure I. 1 :** Exemple d'aliments conservés sous emballage métallique <sup>[1]</sup>

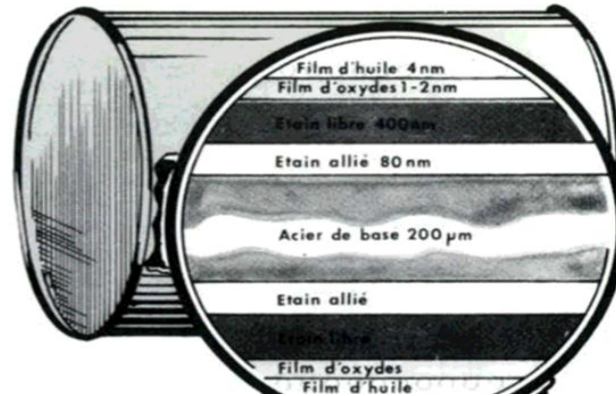
## 2. LE FER BLANC

C'est un acier pour emballage avec revêtement métallique (fer étamé) qui à l'état de produits finis sont destinés à entrer en contact avec des denrées, produits et boissons pour l'alimentation de l'homme ou des animaux.

C'est un produit en acier doux laminé (C inférieure à 0.08%) recouvert d'une couche d'étain <sup>[2]</sup>. Le fer blanc obtenu par voie d'électrolyse, est constitué de plusieurs couches suivantes en allant de l'extérieur vers l'intérieur :

- Film d'huile.
- Film d'oxyde d'étain modifié par le traitement de passivation qui. Selon les cas. Conduit à un film de chrome oxyde ou de chrome métallique et de chrome oxyde.

- Couche d'étain libre.
- Couche d'étain allié FeSn<sub>2</sub>.
- Couche d'étain diffusé dans l'acier (cet expose est le premier ou il en soit question).
- Acier de base <sup>[3]</sup>



**Figure I. 2 :** Coupe transversale d'un emballage métallique en fer blanc <sup>[4]</sup>

### 2.1. Caractéristiques chimique du fer blanc

Le fer blanc pour emballage métallique, selon les laboratoires d'analyse chimiques, est composé des éléments chimiques donné par le tableau I.01:

**Tableau I .1:** Composition chimique du fer blanc <sup>[2]</sup>

Eléments	C	M <sub>O</sub>	Cu	Ni	Mn	Cr	V	Si	P	S
Teneur (%)	0.028	0.001	0.164	0.020	0.106	0.001	0.009	0.001	0.043	0.008

Selon la teneur en carbone, qui est de l'ordre de 0.028%, ainsi que les restes des étalements qui ne dépasse pas les 0.2%, il apparait que c'est acier à bas carbone hypoeutectoïde, faiblement allié.

### 2.2. Fabrication industrielle du fer blanc

La coulée continue de l'acier fournit des brames de composition chimique prédéterminée qui sont acheminés vers leurs laminoirs respectifs, laminé à chaud jusqu'à une épaisseur de l'ordre de 2 mm. La couche d'oxyde est enlevée par décapage à l'acide chlorhydrique. Après lavage et séchage, la bande d'acier est laminé à froid, en passant par plusieurs jeux de cylindres, jusqu'à 0.20 mm par exemple. La vitesse de défilement de la bande peut atteindre 110 Km/h. Après dégraissage, le métal qui est fortement écroui par le laminage, est recuit à 630 C° en étant protégé de l'oxydation par du di azote ou du dihydrogène.

Un léger laminage à froid permet un écrouissage de surface améliorant ainsi les qualités mécaniques.

Lorsque la réduction de l'épaisseur est poussée jusqu'à 30%, ce dernier laminage permet d'obtenir des bandes de 0.10 mm d'épaisseur. L'acier ainsi obtenue est alors appelé "**double réduction**".

Avant étamage, la surface de la bande subit un dégraissage puis un décapage à l'acide sulfurique. L'acier avant étamage est appelé *fer noir*<sup>[2]</sup>

## 2.3. Revêtement

### 2.3.1. Revêtement métallique

#### 2.3.1.1. Procédé d'étamage

L'étamage électrolytique est la technique permettant, comme son nom l'indique, de déposer de l'étain par un procédé électrochimique.

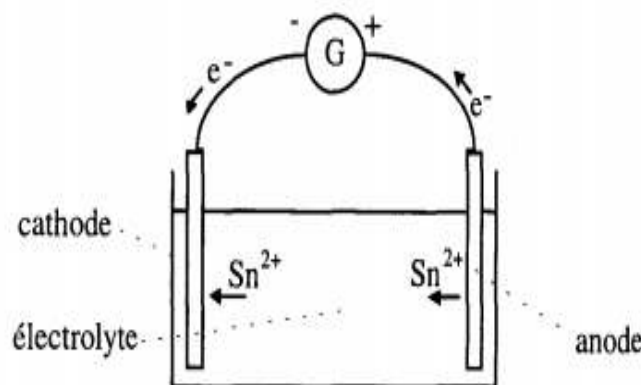
Sous l'effet du passage d'un courant électrique un atome de l'anode en étain perd deux électrons et devient ion stanneux  $\text{Sn}^{+2}$  dans une solution appelée électrolyte. Cette charge positive est attirée vers la cathode (la bande de fer) où elle gagne deux électrons.

Elle est donc transformée en un atome d'étain et devient dépôt métallique.

Les deux demi-réactions qui entrent en jeu sont :



Cette réaction d'oxydoréduction à un potentiel normal  $E_0 = 0.14 \text{ V}$  (V par rapport à l'hydrogène)<sup>[5]</sup>.



**Figure I.3:** Principe de l'étamage électrolytique<sup>[5]</sup>

Les facteurs d'emploi du revêtement d'étain et de ses alliages peuvent être simultanément ou séparément :

- Résistance à la corrosion,
- Non toxicité (étain pur, étain-nickel, étain-cuivre),
- Soudabilité dans les opérations de soudure à l'étain,
- Facilité d'impression de peinture et vernissage <sup>[3]</sup>.



**Figure I. 4 :** Tôle et bobines en fer blanc <sup>[6]</sup>

### **2.3.2. Revêtement organique**

Il existe de nombreux types de revêtements organiques, comme les revêtements phénoliques oléo-résineux, acrylique, époxy phénoliques, et polybutadiènes pour n'en nommer que quelques-uns. Le type de revêtement à appliquer est fonction du produit à mettre en conserve, de la durée de conservation prévue et, dans le cas de revêtements extérieurs, de l'aspect désiré. Les revêtements organiques servent en quelque sorte de barrière entre le métal et le contenu de la boîte ou le milieu environnant <sup>[2]</sup>.

### **2.3.3. Revêtements à base de peau de tomate**

Le revêtement à base de peau de tomate est un projet européen *Biocopac*, son but était de développer une bio laque pour la protection d'emballages alimentaires en métal pour répondre à la demande d'une production plus durable et d'une meilleure sauvegarde de la santé des consommateurs. L'idée était notamment de remplacer des revêtements à base de résines époxy et de bisphénol A.

Une *biolaque* a ainsi été mise au point à partir de sous-produits de la transformation de la tomate et en particulier de sa peau, qui est riche en cutine (polyester composé d'acides gras hydroxylés et de glycérol), figure I.5. Le nouveau revêtement a également été conçu pour être applicable sur les lignes de production existantes de boîtes de conserve alimentaires <sup>[7]</sup>.



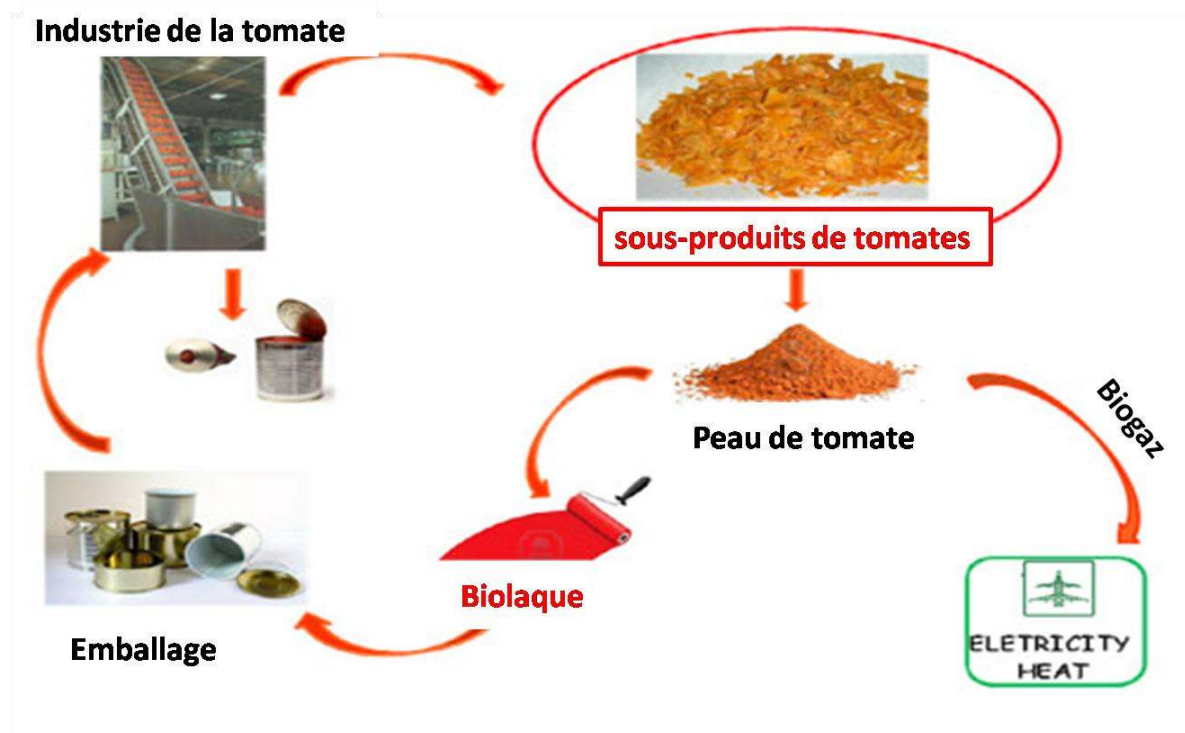


Figure I. 5 : Cycle de vie des sous-produits de la tomate <sup>[7]</sup>

### 3. FABRICATION DES BOITES DE CONSERVE

Une boîte de conserve métallique comprend trois parties : Le corps, le fond et le couvercle. Ces pièces sont découpées dans la feuille suivant les formes et les dimensions que l'on veut obtenir.

On soudait autre fois à plat les deux bords de la pièce pour constituer le Corp. Au quel le fond était soudé. A l'usine de conserve, le remplissage de la boîte terminé, le couvercle était alors soudé <sup>[8]</sup>.

#### 3.1. Différents types de boîtes

On trouve deux types principaux de boîtes : La boîte cylindrique et la boîte parallélépipédique. Elles peuvent être d'une surface lisse ou surface striée et cela afin de faciliter la manutention lors de la confection comme le montre la figure I-06.

A côté de ces deux types, on trouve encore des boîtes de formes spéciales pour poulets, viande, etc.

La boîte cylindrique est, de loin, la plus utilisée. Elle est, d'ailleurs, plus facile à confectionner puis qu'elle roule facilement, et peut se déplacer sous l'influence de son propre poids. En générale, on y conserve légumes, fruits, confiture, viandes, tomate et thon <sup>[8]</sup>.



**Figure I. 6 :** Déférents types et formes de boites de conserves métalliques <sup>[9]</sup>

Les boites de conserve sont fabriquées aussi, en plus du fer blanc, à partir de :

- Aluminium : pour les boissons gazeuses en général,
- Argent
- Acier inoxydable

## **4. DEFANTS ET ALTERATIONS DES BOITES DE CONSERVE**

### **4.1. Tôle feuilletée**

Corps ou fond de boîte dont le métal se sépare en deux feuilles (Figure I.7) <sup>[2]</sup>.

#### **4.1.1. Causes courantes**

Couches de métal en une seule épaisseur de tôle pendant le laminage. Ces couches de métal ne se fusionnent pas pendant le laminage et se séparent lors du travail du métal aux fins de fabrication des boîtes <sup>[2]</sup>.



**Figure I. 7 : Tôle feuilletée** <sup>[2]</sup>

#### 4.2. Trou d'épingle

Perforation dans la feuille qui se produit pendant le laminage. Les trous d'épingle présentent différentes grandeurs depuis des trous à peine visibles jusqu'à de grandes perforations irrégulières qui comportent des arêtes vives (Figure I.8) <sup>[2]</sup>.

##### 4.2.1. Causes courantes

Des corps étrangers peuvent être incorporés dans la feuille au moment du laminage et ne s'unissent pas à la tôle. Les particules importantes apparaîtront sur les deux faces de la tôle. Lorsque la tôle est travaillée pendant la fabrication de la boîte ou fléchie au cours de la stérilisation, ces particules peuvent être délogées et former ainsi des trous dans la feuille <sup>[2]</sup>.



**Figure I. 8 : Trou d'épingle** <sup>[2]</sup>

#### 4.3 Taches sur la tôle

Taches visibles sur la surface de la tôle. Si la tôle est vernie, ces taches peuvent être visibles à travers le revêtement <sup>[2]</sup>.

##### 4.3.1. Causes courantes

Ce défaut se produit pendant la fabrication de la tôle <sup>[2]</sup>.

#### 4.4. Manque de revêtement

Les manques de revêtement sont considérés comme un défaut d'application de revêtement sérieux lorsqu'ils sont:

1. internes et le contenu est corrosif,
2. externes et la tôle est corrodée.

Les manques de revêtement sont considérés comme un défaut d'application de revêtement mineur lorsqu'ils sont:

1. internes et le contenu n'est pas corrosif,
2. externes et aucune corrosion n'est présente (Figure I.9) <sup>[2]</sup>

#### 4.4.1. Causes courantes

Présence de saletés, de corps gras ou d'impuretés sur la feuille de tôle avant le vernissage <sup>[2]</sup>.



**Figure I. 9:** Manque de revêtement <sup>[2]</sup>

#### 4.5. Coulures de revêtement

Goutte de revêtement extérieure ou intérieure qui ressemble souvent à une petite bulle métallique dure. Ce défaut peut avoir le même aspect qu'une éraflure d'emboutissage (Figure I.10) <sup>[2]</sup>

##### 4.5.1. Causes courantes

Coulures ou éclaboussures survenant lors du vernissage <sup>[2]</sup>.



**Figure I.10:** Coulures de revêtement <sup>[2]</sup>

#### 4.6. Particules étrangères dans le revêtement

Petites particules souvent noires visibles dans la surface du revêtement (Figure I.11) [2].

##### 4.6.1. Causes courantes

Particules noires ou particules brûlées de revêtement, saletés ou autres impuretés qui peuvent adhérer au revêtement humide avant sa cuisson [2].



**Figure I.11** : Particules étrangères dans le revêtement [2]

#### 4.7. Soudure brûlée

Chaleur locale excessive due à la présence de corps étrangers qui cause une brûlure (Figure I.12) [2].

##### 4.7.1. Causes courantes

1. Présence de corps étrangers dans la soudure, comme des particules de revêtement intérieur ou extérieur, des saletés, de l'huile ou des corps gras.

2. Fil à souder contaminé [2].



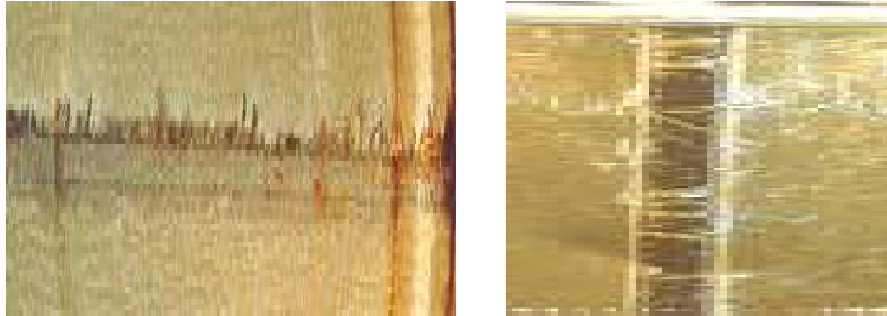
**Figure I.12** : Soudure brûlée [2]

#### 4.8. Joint soudé

Joint soudé visible, noirâtre, ayant environ 5 mm de largeur, traversant le fond ou le corps de boîte. Ce défaut comporte un danger d'une corrosion possible à l'endroit du joint qui peut mener à la perforation de la feuille (Figure I.13) <sup>[2]</sup>.

##### 4.8.1. Causes courantes

Ces joints sont réalisés lors de la soudure de deux feuilles de tôle au moment du bobinage <sup>[2]</sup>.



**Figure I.13 :** Joint soudé <sup>[2]</sup>

#### 4.9. Faux équerrage de la boîte

Défaut dû à un désaffleurement des bords de boîtes deux pièces. Ce défaut est également désigné par les expressions « rebords désaffleurés », « corps mal aligné » ou « hors d'angle » (Figure I.14) <sup>[2]</sup>.

##### 4.9.1. Causes courantes

1. Mauvais alignement des bords des flancs au moment de l'agrafage.
2. Faux équerrage des flancs <sup>[2]</sup>.



**Figure I.14 :** Faux équerrage de la boîte <sup>[2]</sup>

#### 4.10. Coin replié

Trou triangulaire à l'une ou l'autre des extrémités de l'agrafe (Figure I.15) <sup>[2]</sup>.

##### 4.10.1. Causes courantes

1. Coin du flanc replié avant le soudage.
2. Zone de l'agrafe non soudée ou mal soudée repliée pendant le bordage ou le sertissage <sup>[2]</sup>.



**Figure I.15 :** Coin replié <sup>[2]</sup>

#### 4.11. Corrosion

Dégradation superficielle de la tôle de l'intérieure ou de l'extérieure, qui résulte d'une réaction chimique pouvant mener à la perforation du métal.

La corrosion la plus fréquente est la rouille sur les surfaces extérieures, causée par l'humidité (Figure I.16) <sup>[2]</sup>.

##### 4.11.1. Causes courantes

1. Présence d'eau sur les boîtes stérilisées résultant d'une période de refroidissement trop longue ou d'une durée d'égouttage des boîtes trop courte.
2. Réglage incorrect de la température et de l'humidité dans les entrepôts.
3. Boîtes non protégées contre les intempéries pendant le transport ou l'entreposage <sup>[2]</sup>.



**Figure I.16 :** Corrosion <sup>[2]</sup>

*Chapitre II*  
*La corrosion des*  
*métaux*



## 1. LA CORROSION DES METAUX

### 1.1. Introduction

Le terme « corrosion », qui trouve son origine du latin « corroder » et qui signifie ronger ou attaquer<sup>[9]</sup>, décrit le phénomène de dégradation d'un matériau, généralement métallique, en contact d'un environnement agressif via une réaction d'oxydoréduction. L'oxydation anodique du métal s'effectue en parallèle avec la réduction cathodique d'une espèce oxydante présente en solution ( $O_2$ ,  $H^+$ ,  $Cl^-$ , etc.). Cette interaction avec le milieu agressif conduit à une perte de masse plus ou moins mesurable et par conséquent à une dégradation des propriétés fonctionnelles du métal, (propriétés mécaniques, esthétiques et électriques, etc.).

La dégradation par corrosion est plus importante lorsque le métal est en contact avec une solution aqueuse. Cette corrosion, dite humide, est dans la plupart des cas de nature électrochimique, elle dépend d'un grand nombre de facteurs à savoir : la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, etc. Ces facteurs interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres.

En des coûts des dégradations qu'elle provoque, la corrosion électrochimique est qualifiée de phénomène nuisible complexe et souvent spécifique. Elle a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études dans le but est de minimiser au maximum ses risques<sup>[10]</sup>.

### 1.2. Importance économique de la corrosion

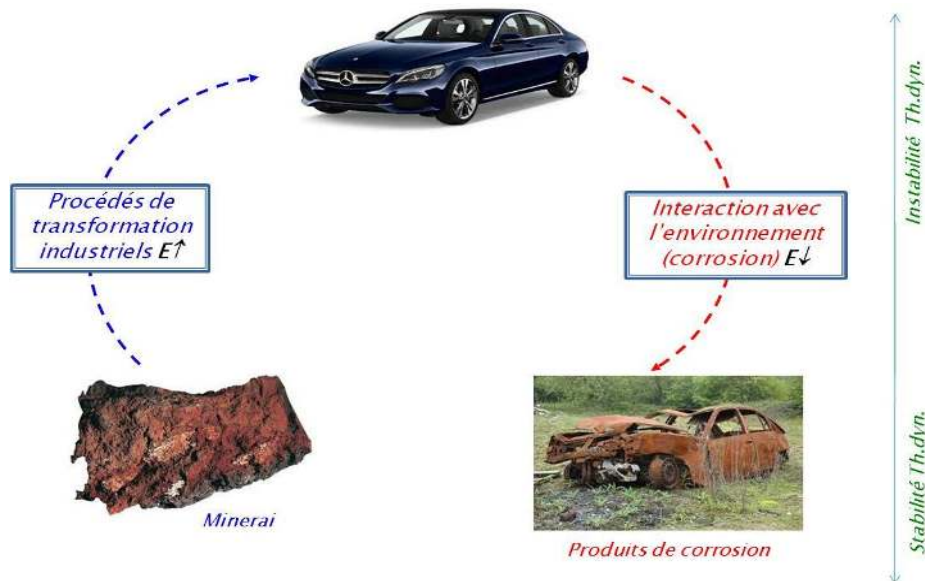
La corrosion est un phénomène de dégradation qui touche pratiquement tous les domaines du secteur industriel : production de l'énergie, transport, construction mécanique et bâtiment et électronique, etc. Elle possède une énorme importance socioéconomique qui peut être résumée dans les points suivants :

- ✓ Le remplacement des pièces et équipements corrodés.
- ✓ Les arrêts de fonctionnement nécessaires à leur changement ou à leur réparation.
- ✓ Les coûts des méthodes de protection élevée.
- ✓ Les éventuels risques publics suite à la dégradation des propriétés de mise en œuvre des différents des équipements, installation, etc<sup>[9]</sup>.

### 1.3. Origine de la corrosion

A l'exception des métaux nobles tels que l'or, le platine, le palladium, etc. tous les métaux se présentent dans la nature sous forme minerais à base d'oxydes et de sulfures métalliques. Cet état est, d'un point de vue thermodynamique, très stable. Or, l'énergie considérable fournie pour l'obtention des métaux de ces minerais fait que les métaux obtenus se trouvent dans un niveau énergétique élevé, ils sont thermodynamiquement instables. C'est pour cette raison que tous les

métaux usuels ont tendance à retourner à leur état initial en énergie, cela se fait à interaction avec le milieu environnant agressif. C'est l'exemple du cycle de vie d'un acier ordinaire, figure II.1<sup>[9]</sup>.

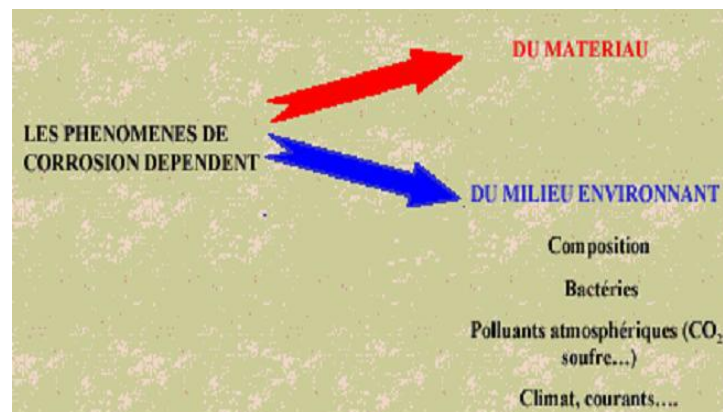


**Figure II.1** : Cycle de vie de l'acier

#### 1.4. Facteurs de corrosion

La corrosion des métaux est un phénomène qui dépend à la fois du matériau et du milieu environnant, Figure II.2. Les paramètres importants qui influent sur ce mécanisme sont les suivants :

- Composition chimique et microstructure du métal,
- Composition et nature de l'environnement (pH, teneur en oxygène, concentration en ions agressifs, présence des bactéries, etc).
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc).
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc)<sup>[11]</sup>.



**Figure II.2** : La nature des paramètres de la corrosion<sup>[12]</sup>

#### 1.5. Classes de corrosion

La classe ou le type de la corrosion peut être défini selon la nature et la composition de l'environnement qui entoure le métal. En général, la corrosion est rangée en trois grandes classes : chimique, corrosion bactérienne ou biocorrosion et humide connue généralement sous le nom de corrosion aqueuse ou électrochimique.

### A- Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans un milieu non électrolytique ou sous l'action des gaz oxydants ( $O_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $Cl_2$ , etc.). Lorsque cette corrosion se produit à haute température on la qualifie de corrosion *sèche* ou corrosion à *haute température*, Figure II.3.



Figure II.3 : La corrosion sèche<sup>[9]</sup>

### B- Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobies, telles que les bactéries sulfato-réductrices (BSR), qui se développent dans les eaux contenant des sulfates.

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs<sup>[10]</sup>.

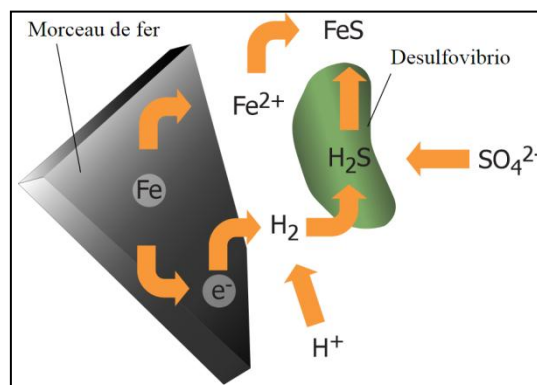
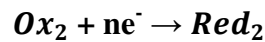
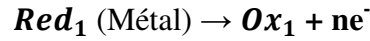


Figure II.4 : La corrosion provoquée par les bactéries sulfato-réductrices<sup>[13]</sup>

### C- Corrosion électrochimique (humide)

Appelée aussi corrosion humide ou aqueuse, ce type de dégradation se développe essentiellement dans des milieux conducteurs des ions (solution aqueuses ou sels fondus). Par rapport à la corrosion chimique, la corrosion est le résultat de deux réactions électrochimiques partielles indissociables : réaction d'oxydation du métal (réaction anodique) et réaction de réduction de l'espèce oxydante se trouvant dans le milieu électrolytique (réaction cathodique).



En corrosion humide, les deux principaux oxydants rencontrés en pratique sont :

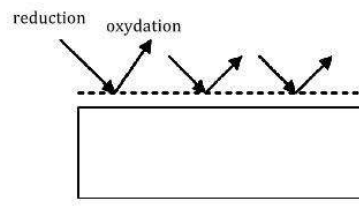
- Les protons solvatés.
  - L'oxygène dissous.
- D'autres oxydants peuvent aussi exister, c'est le cas des :
- Anions oxydants :  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , etc.
  - Cations oxydants :  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$
  - Gaz oxydants :  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_3$  et  $\text{O}_3$ .

## 1.6. Formes de la corrosion

La corrosion peut affecter le métal par une multitude de moyens qui dépendent de sa nature et des conditions environnementales. En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque les principales formes de corrosion sont regroupées en deux grandes familles : la corrosion *uniforme* et la corrosion *localisée*<sup>[14]</sup>.

### 1.6.1. Corrosion uniforme

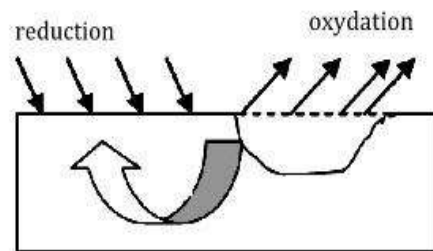
La corrosion uniforme, appelée aussi généralisée, se manifeste par une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface du métal qui le rôle à la fois d'anode et de cathode, Figure II.5. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux acides, c'est la forme de corrosion la plus simple.



**Figure II.5 :** La corrosion uniforme<sup>[15]</sup>

### 1.6.2. Corrosion localisée

Appelée aussi corrosion zonale, elle se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme car on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques. En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. La corrosion localisée survient sur une partie du métal à un taux bien supérieur au reste de la surface; elle peut avoir plusieurs formes. Les deux formes de corrosion les plus couramment rangées sont la corrosion par piqûres et la corrosion inter granulaire [16].

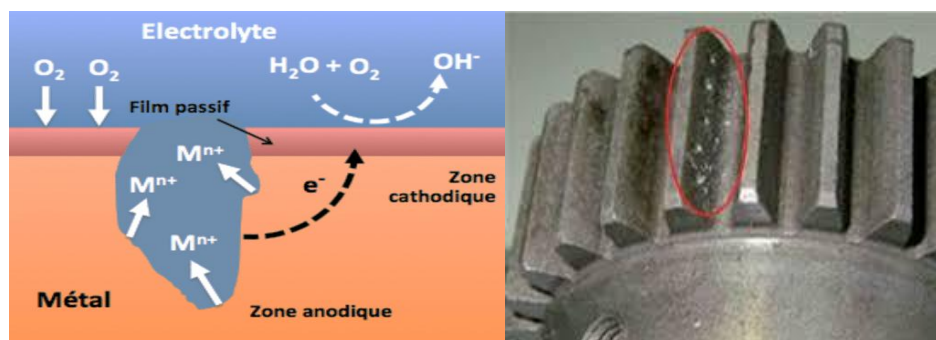


**Figure II.6 :** La corrosion localisée [15]

La corrosion localisée est la forme la plus fréquente et la plus ennuyeuse, elle englobe plusieurs classes, ainsi, les chercheurs subdivisent ce type de corrosion en sept catégories [16].

A-Corrosion par piqûres (Pitting corrosion) :

Est une forme de corrosion localisée dans laquelle les pertes en métal se présentent sous forme de trous (piqûre) de section faible par rapport à la surface globale exposée. L'attaque se limite à des piqûres très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur. Les solutions les plus agressives contiennent des chlorures, bromures, hypochlorites.

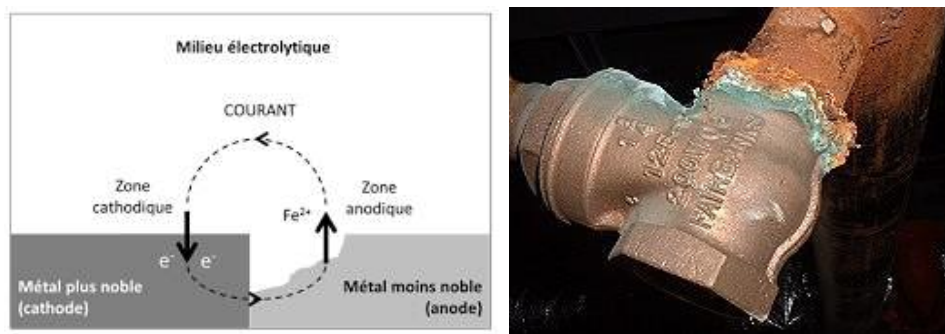


**Figure II.7 :** La corrosion par piqûre [17]

La corrosion par piqûres produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux qui sont protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètre de diamètre à l'intérieur du matériau à partir d'une ouverture de faible surface<sup>[16]</sup>.

### B- Corrosion galvanique :

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents. Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps.



**Figure II.8 :** La corrosion galvanique<sup>[9]</sup>

### C- Corrosion sélective

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse. Les différents cas de corrosion sélective sont classés suivant la nature des alliages considérés; les deux plus fréquents sont les suivants:

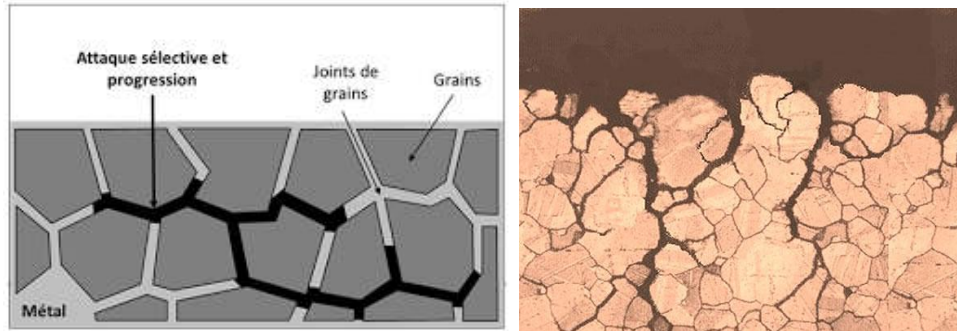
- Délignification des laitons: corrosion sélective du zinc (ou corrosion de l'alliage puis redéposition du cuivre. le laiton prend la teinte rouge du cuivre.
- Graphitisation des fontes : corrosion de fer, le graphite n'étant pas attaqué. Avec les fontes à graphite lamellaire, l'attaque progresse en profondeur sans dégradation visible à l'œil nu [18].



**Figure II.9 :** La corrosion sélective<sup>[9]</sup>

D - Corrosion intergranulaire :

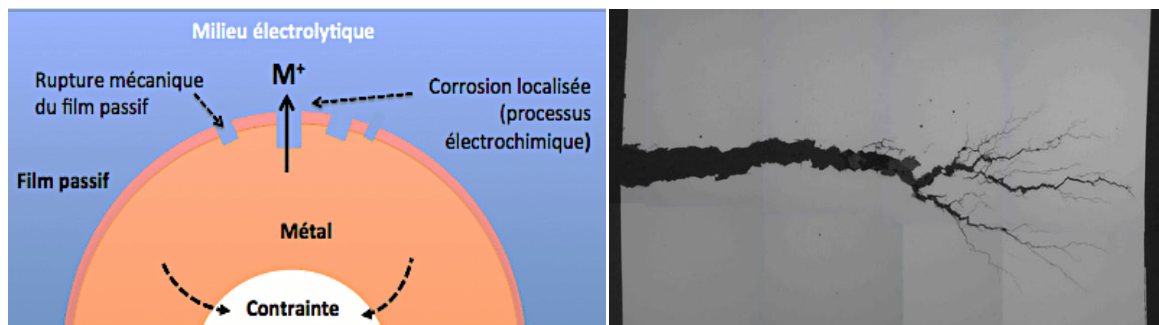
La corrosion intergranulaire est une attaque qui se produit aux limites des grains d'un métal ou d'un alliage en raison de la précipitation de la phase secondaire. Une coupe transversale fortement grossie peut montrer la structure granulaire avec une limite clairement définie qui diffère chimiquement du grain.



**Figure II.10 :** Corrosion intergranulaire <sup>[16]</sup>

E - Corrosion sous contraintes :

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée) et d'un milieu agressif vis à vis du matériau. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte.



**Figure II.11:** Principe de la corrosion sous contrainte <sup>[17]</sup>

F- Corrosion-fatigue :

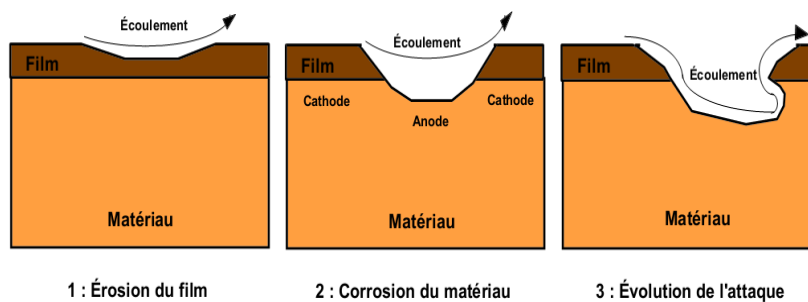
La corrosion dans les conditions de charges cycliques est la réduction considérable de la résistance à la fatigue du métal considéré. Dans ce cas, la courbe de fatigue peut ne pas présenter de limite d'endurance et diminuer vers les très faibles contraintes de façon monotone; cette diminution est due à l'effet combiné des facteurs électrochimiques et des facteurs mécaniques <sup>[18]</sup>.



**Figure II.12 :** La corrosion-fatigue.

### G - Corrosion érosion :

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



**Figure II.13 :** Représentation schématique du phénomène de corrosion érosion<sup>[16]</sup>

## 1.7.Aspect thermodynamique de la corrosion électrochimique

### 1.7.1.Le potentiel d'électrode

L'étude de la thermodynamique électrochimique permet de prévoir dans quel sens évolue un système redox et quelle sera sa composition dans l'état d'équilibre. Elle consiste à comparer deux tensions (potentiels) d'électrodes à l'équilibre (potentiels réversibles).

Un métal en contact avec une solution électrolyte constitue de ce qu'on appelle l'électrode, les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface métal /solution, cette dernière est caractérisée du point de vue électrique par une capacité et une différence de potentiel, entre le métal et la solution appelé potentiel d'électrode.

On distingue deux types de potentiel d'électrode :

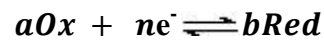
- Le potentiel d'équilibre (réversible ou redox).
- Le potentiel de corrosion (de dissolution).

#### a)Potentiel d'équilibre

Appeler aussi potentiel redox ou potentiel réversible, il représente le potentiel de l'électrode d'un métal plongé dans une solution aqueuse contenant l'un de ses sels. Il ne peut se mesurer dans l'absolu, mais il peut être calculé par l'équation de *Nernst*.

Pour un équilibre redox en solution aqueuse :





Le potentiel de Nernst est exprimé comme suite :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

Avec :

$E^0$  : est le potentiel standard d'équilibre couple redox (V).

$[Ox]$  Et  $[Red]$  : concentrations des espèces électro actives (mol/L).

$n$  : est le nombre d'électron échangé.

$F$  : est la constante de Faraday (96500 C/mol).

$T$  : est la température absolue (K).

$R$  : est la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol. K).

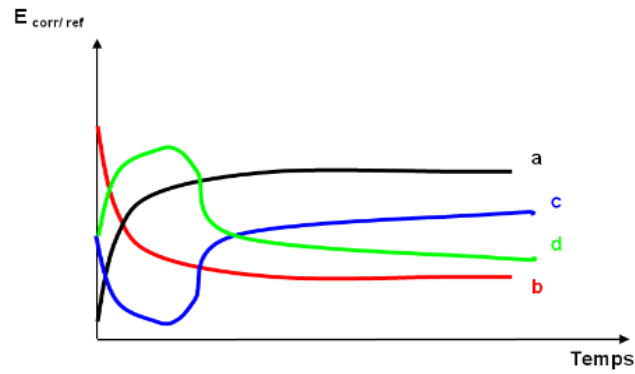
On en déduit le terme  $(RT/F) \cdot \ln 10 = 0.059$ . L'équation de Nernst s'écrit dans les conditions standard ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T^\circ = 25^\circ \text{C}$ ) :

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[ox]^a}{[Red]^b}$$

C'est la forme la plus simple et la plus courante de l'équation de *Nernst*. Elle s'applique à une réaction d'électrode à l'équilibre.

### **b) Potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ )**

Appelé aussi potentiel de dissolution ou d'abondant, il correspond au potentiel que prend une électrode (métal) par rapport à une solution quelconque. Cette grandeur n'est pas caractéristique au métal mais elle dépend des conditions expérimentales, à savoir: la concentration, la température, l'état de surface, etc.



**Figure II.14:** Différentes allures de potentiel de dissolution d'une électrode<sup>[9]</sup>.

**a :** Le potentiel de l'électrode est de plus en plus noble (cathodique) dans le temps, il y a une passivation de la surface.

**b :** Le potentiel est de plus en plus anodique (moins noble) il y a une attaque (dissolution).

**c :** La passivation du métal intervient après une attaque continue du métal.

**d :** C'est le cas d'un film protecteur préexistant avant immersion qui disparaît<sup>[9]</sup>.

### 1.8. La surtension électrochimique

En électrochimie, le terme surtension (*en anglais overpotential*) indique la différence entre le potentiel d'une électrode, dans une cellule d'électrolyse traversée par un courant et le potentiel à courant nul (potentiel d'équilibre)

$$\eta = E (i \neq 0) - E (i = 0)$$

$$\eta = E (i \neq 0) - E_{rev}$$

Si  $E (i \neq 0) > E (i = 0)$  : la surtension est positive ( $\eta > 0$ ), elle est dite *anodique*.

Si  $E (i \neq 0) < E (i = 0)$  : la surtension est négative ( $\eta < 0$ ), elle est dite *cathodique*.

Si  $E (i \neq 0) = E (i = 0) \rightarrow (\eta = 0)$  : les systèmes redox est en état d'équilibre.

Il existe quatre différents types de surtension, traduisant ainsi son origine, il s'agit de : la surtension d'activation, de concentration, ohmique et de cristallisation<sup>[9]</sup>.

### 1.9. Diagramme de Pourbaix

Le diagramme de Pourbaix, ou diagramme potentiel-pH, est la représentation isotherme de la tension thermodynamique, calculée à partir de la loi de Nernst, en fonction du pH du milieu électrolytique.

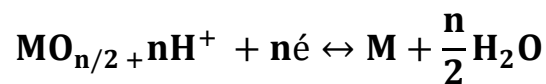
Ces diagrammes, développés par Pourbaix (1825), permettent pour un métal donné de faire apparaître les différentes espèces envisageables selon le pH et le potentiel ainsi que leurs domaines de stabilité en précisant dans quelles conditions une réaction est thermodynamiquement possible, mais sans toutefois donner d'informations sur la vitesse du processus<sup>[19]</sup>.

Pour un métal donné, on trace généralement un tel diagramme en tenant compte des différentes réactions d'électrode et réactions chimiques possibles:

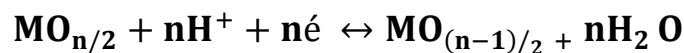
- ✓ Equilibre électrochimique entre un métal et ses ions:



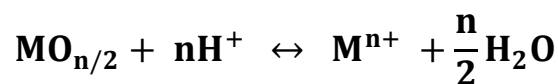
- ✓ Equilibre électrochimique entre un métal et son oxyde:



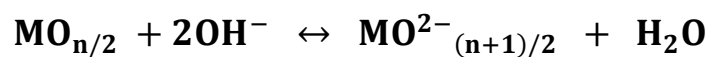
- ✓ Equation électrochimique entre deux oxydes de degrés d'oxydation différente



- ✓ Equilibre chimique en milieu acide entre un oxyde et des ions dissous:



- ✓ Equilibre chimique en milieu alcalin entre un oxyde et des ions dissous:



D'un point de vue comportement à la corrosion, le plan d'un diagramme de Pourbaix peut comporter des domaines ou régions distincts : Zone de corrosion, de passivation et immunité.

Etant donné que nous allons étudier le comportement électrochimique de deux matériaux métalliques, le fer et l'étain, nous allons maintenant tracer leur diagramme de Pourbaix dans les conditions de température ambiante et de pression atmosphérique. Ceci permettra de bien comprendre la thermodynamique des réactions redox.

### A) Le diagramme E (pH) du fer :

Pour le cas du fer, le diagramme E (pH) de la Figure II.15, tracé pour une concentration des espèces dissoutes égale à  $10^{-6}$  mol/L, fait apparaître trois domaines différents :

- ✓ Région de corrosion : le métal se dissout dans la solution avec formation de sels ou d'hydroxydes (solubles).
- ✓ Passivation : le métal est protégé par un film superficiel qui l'isole mécaniquement de la solution.
- ✓ Région d'immunité: le métal reste à l'état métallique et la corrosion est impossible<sup>[19]</sup>.

#### A) partir de ce diagramme on peut remarquer ce qui suit :

- En milieu acide ( $\text{pH} < 4$ ) ; la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  est élevée ; l'hydroxyde ferreux est dissous. Le taux de corrosion est important et ne dépend pratiquement que de la vitesse de diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène.
- En milieu neutre ( $4 < \text{pH} < 10$ ) le taux de corrosion est pratiquement indépendant du pH car il se forme en surface de l'hydroxyde ferreux, soluble mais continuellement renouvelable par la corrosion sous-jacente. La surface du fer est donc toujours en contact avec un film de solution alcaline saturée d'hydroxyde ferreux hydraté dont le pH est environ 9.5 quel que soit le pH du milieu.
- En milieu basique ( $\text{pH} > 10$ ) le fer se passive surtout en présence d'oxygène et la vitesse de corrosion diminue<sup>[20]</sup>.

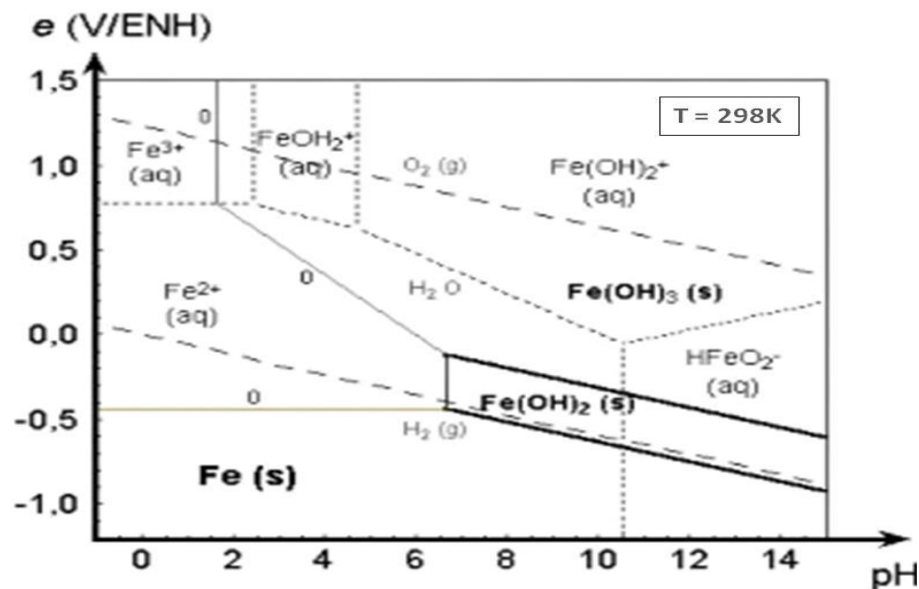


Figure II.15 : Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau<sup>[21]</sup>

### B) Le diagramme E (pH) de l'étain :

Sur la figure II.16 est présenté le diagramme potentiel-pH du système Sn-H<sub>2</sub>O. Ce diagramme a été tracé dans les conditions suivantes : T= 298K, P= 1atm, C<sub>u</sub>= 10<sup>-6</sup> mol/L (concentration des espèces dissoutes).

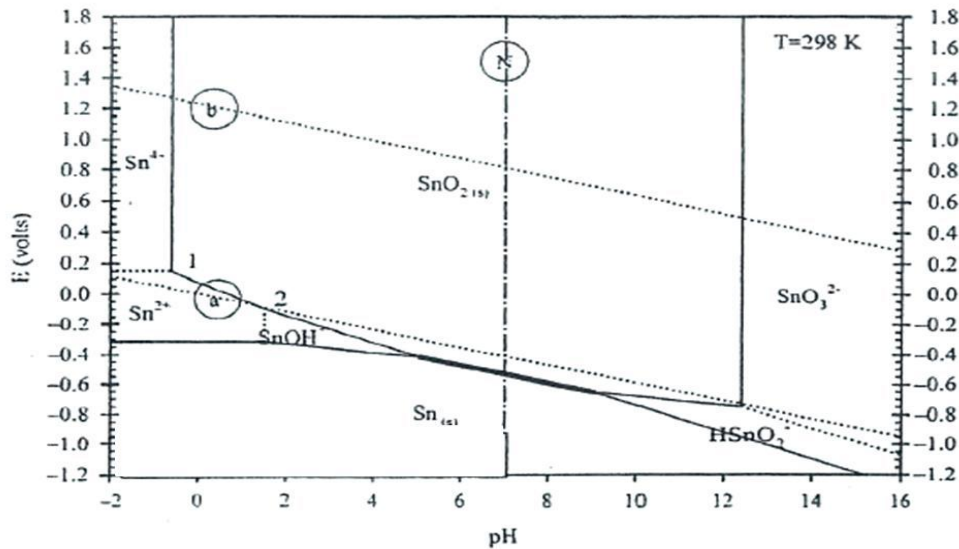


Figure II.16 : Diagramme de Pourbaix de l'étain dans l'eau [22]

Comme dans le cas du système Fe-H<sub>2</sub>O, le diagramme de Pourbaix de l'étain fait apparaître les trois domaines distincts de corrosion d'immunité et de passivation, traduisant chacun d'eux la stabilité d'une espèce spécifique en fonction du pH et du potentiel réversible. :

*Domaine d'immunité* : espèce stable Sn métallique.

*Domaine de corrosion* : espèces stables: Sn<sup>2+</sup> ou Sn<sup>4+</sup>.

*Domaine de passivation* : espèces stables: SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SnOH, HSnO<sub>3</sub><sup>3-</sup>.

### 1.10.Aspect cinétique de la corrosion électrochimique

La thermodynamique n'explique pas à elle seule le processus de corrosion électrochimique. Elle permet de prévoir le sens des réactions électrochimiques mais elle ne donne aucune information sur leur vitesse. C'est l'objet donc de la cinétique électrochimique.

Lors d'une réaction d'oxydoréduction, il y a l'intervention de deux processus cinétiques complémentaires, il s'agit du transfert de charge et du transfert de matière [23].

On sait qu'une réaction thermodynamiquement possible peut ne pas se produire si sa vitesse est trop faible, autrement dit la corrosion thermodynamiquement possible (domaine de corrosion du

diagramme précédent) est conditionnée par une cinétique favorable telle que l'étude de la vitesse d'une réaction d'électrochimie apporte les compléments nécessaires<sup>[24]</sup>

Quand aucun courant ne traverse une électrode, celle-ci dite isolée, prend alors un potentiel  $E = E_{(i=0)}$  qui est égale au potentiel de corrosion,  $E_{corr}$ , dans le cas d'une électrode mixte). Dans le cas contraire ou l'électrode est traversée par un courant, celle-ci se polarise et prend un potentiel  $E = E(i \neq 0)$ .

La polarisation  $\xi$  exprime l'écart entre le potentiel d'une électrode mixte polarisée et son potentiel de corrosion. C'est le cas d'une électrode mixte.

$$\xi = E(i \neq 0) - E(i=0)$$

$$\xi = E(i \neq 0) - E_{corr}$$

Une polarisation non nulle signifie la présence d'un courant global anodique ou cathodique :

$$\text{Si } (E(i \neq 0) - E_{corr}) > 0 \rightarrow \text{polarisation anodique } \xi a$$

$$\text{Si } (E(i \neq 0) - E_{corr}) < 0 \rightarrow \text{polarisation cathodique } \xi c$$

### 1.10.1. Courbes de polarisations

La cinétique électrochimique du processus d'oxydoréduction sera alors décrite par la relation :

$$I=f(E) \text{ ou } I=f(\xi)$$

Les graphes obtenus s'appellent courbes de polarisations ou encore diagrammes d'Evans. Ces courbes représentent l'évolution de la densité du courant globale de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel, Figure II-17. La densité du courant globale est la somme des courants partiels des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode. Elle est définie par la relation de Butler-Volmer en absence de transfert de matière. Elle s'écrit:

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right) \right]$$

En tout point de la courbe de polarisation, le courant global est la somme des courants anodiques ( $ia$ ) et cathodique ( $ic$ ) des réactions partielles.

Avec :

$\alpha$  : Le coefficient de transfert anodique, il varie de 0 et 1.

$i_0$  Ou ( $i_{corr}$ ) : la densité de courant d'échange ou (courant de corrosion pour une électrode mixte).

$\eta$  ou ( $\xi$ ) : la surtension ou (polarisation pour une électrode mixte).

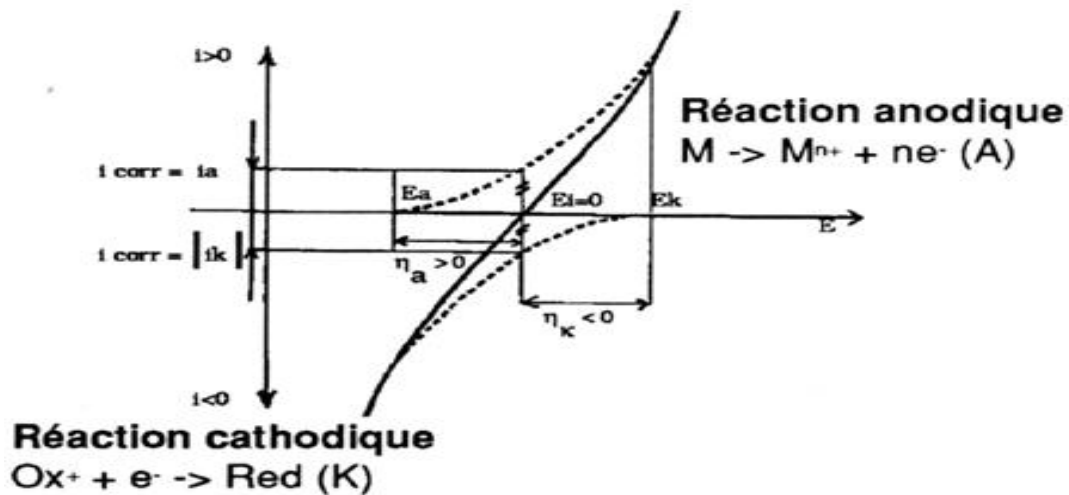


Figure II.17 : Courbes de polarisation linéaires [25]

### 1.10.2. Droites de Tafel

Lorsque la différence entre le potentiel  $E$  et  $E_0$  appelée surtension  $\eta$  est suffisamment élevée, la réaction anodique ou la réaction cathodique devient négligeable devant l'autre.

Pour une surtension anodique  $\eta_a$ , on a :

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta_a\right)$$

Pour une surtension cathodique  $\eta_c$ , on a :

$$i = i_c = -i_0 \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c\right)$$

Dans ces relations, on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{Et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1 - \alpha)nF}$$

Avec :

$\beta_a, \beta_c$  sont les constantes ou coefficients de Tafel.

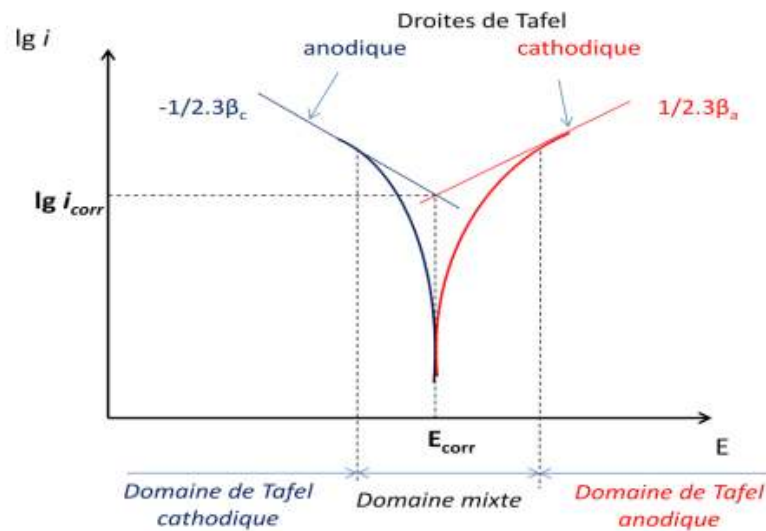
On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln \left( \frac{i_a}{i_0} \right) \quad ; \quad \eta_c = \beta_c \ln \left( \frac{i_{ca}}{i_0} \right)$$

Pour la branche anodique :  $\log(i_a) = \frac{\eta_a}{2,3\beta_a} + \log i_0$

Pour la branche cathodique :  $\log(i_c) = \frac{\eta_c}{2,3\beta_c} + \log i_0$

Ces relations sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer<sup>[25]</sup>.



**Figure II.18** : Courbes de polarisation logarithmiques indiquant les domaines et les droites de Tafel anodique et cathodiques<sup>[9]</sup>

L'extrapolation des droites de Tafel sur une courbe de polarisation logarithmique permet de révéler la densité de courant d'échange  $i_0$  ( $i_{corr}$  pour une électrode mixte), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ).

L'inverse de la pente de ces droites donne le coefficient de Tafel anodique  $\beta_a$  et cathodique  $\beta_c$ .



### 1.10.3. Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend à la fois des caractéristiques de ces deux paramètres. Le correspond au nombre de mole du métal oxydé par unité de surface du métal et du temps<sup>[26]</sup>.

Dans le cas d'une corrosion uniforme, la vitesse moyenne s'exprime par :

$$V_{corr} = \frac{I_{corr}}{n \cdot F \cdot A} = \frac{i_{corr}}{n \cdot F}$$

Avec :

**n** : est le nombre d'électrons libérés par atome du métal,

**A** : est la surface active du métal (cm<sup>2</sup>).

**I** : est l'intensité du courant de corrosion (A).

**i** : est la densité de courant de corrosion (A/cm<sup>2</sup>).

**F** : est la constante de Faraday.

La vitesse de corrosion peut être également exprimée en masse perdue par unité de surface et du temps (par exemple en mg/cm<sup>2</sup>. jours), mais le plus souvent on l'exprime en épaisseur corrodée par unité de temps (mm/an), elle est donnée comme suite :

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot \tau \cdot M \cdot 10}{n \cdot F \cdot d} \quad (\text{mm/an})$$

Avec :

**M** : est la masse molaire du métal (g/mol).

**τ** : est le temps en seconde équivalent à une année.

**d** : est la densité (g/cm<sup>3</sup>).

## 1.11. La protection contre la corrosion

### 1.11.1. Moyens de lutte contre la corrosion

Les problèmes de la corrosion sont souvent délicats à résoudre. Le choix des moyens de protection doit être soigneusement analysé.

En effet, il existe de nombreux procédés de lutte et de protection contre la corrosion. Ces procédés dépendent :

- ✓ Du matériau à protéger.
- ✓ Du milieu environnant.
- ✓ Des conditions d'utilisation.

Nous ne citons ici que les principaux procédés applicables à l'anticorrosion.

#### A) Protection par revêtements

Le procédé qui consiste à recouvrir de la façon la plus régulière possible le métal à protéger par une couche plus ou moins épaisse de produits divers constituant le revêtement, vise à l'isoler du milieu agressif pour ralentir ou empêcher les réactions anodiques et cathodiques. Le mode d'action est cinétique et se localise sur la surface métallique.

##### a- Revêtements métalliques :

- Immersion dans un bain fondu : cas de la galvanisation des aciers (revêtements par le zinc)
- Electrolyse : cas de l'électrodéposition de l'or sur le cuivre (plaqué or).
- Métallisation au pistolet.
- Métallisation sous vide.
- PVD (dépôt en phase vapeur).

##### b- Revêtements non métalliques :

Il s'agit ici de deux catégories principales : les revêtements non métalliques inorganiques et les revêtements non métalliques organiques.

- Phosphatation, anodisation, etc.
- Peintures.
- Matières plastiques et polymères.

#### B) Protection électrochimique

- Protection anodique.
- Protection cathodique.

#### C) Protection par applications des inhibiteurs

- Les inhibiteurs organiques.
- Les inhibiteurs minéraux <sup>[20]</sup>.

## 2. LA CORROSION DES BOITES DE CONSERVE

### 2.1. Introduction

L'une des utilisations les plus courantes du fer blanc est la fabrication de boîtes de conserve. L'objectif principal de ces boîtes est de protéger les denrées alimentaires contre les risques chimiques et physiques, jusqu'à la consommation du produit. Les produits alimentaires peuvent être conservés dans des boîtes métalliques pendant plus de 2 ans sans modification significative des propriétés organoleptiques. La résistance à la corrosion du fer blanc joue un rôle important dans la durée de conservation du produit en conserve, son apparence et son goût. Afin d'obtenir une durée de vie adéquate des produits en conserve, il est important de choisir le substrat de fer blanc approprié pour le produit alimentaire <sup>[27]</sup>.

### 2.2. Forme de corrosion dans les boîtes de conserve

Leah (2012) a relevé trois types de corrosion dans des boîtes en fer-blanc :

#### ✓ Corrosion filiforme

Ce type se produit sous les couches minces d'étain. Il se répartit dans le fer blanc comme des petits filaments filiformes. Les directions prises par la corrosion ne sont jamais similaires. Ils sont généralement bombés et fissurer le revêtement.

#### ✓ Corrosion par piqûre

Se produit dans une zone spécifique de la surface, elle se produit en raison de la présence de particules de saleté collées sur le fer blanc. Il y a aussi des attaques de ligne d'eau, corrosion des fissures et corrosion des cellules de concentration.

#### ✓ Corrosion-érosion

Se produit lentement, elle survient après qu'une plaque en fer-blanc a été exposée de l'eau ou de l'air, pendant longtemps. L'érosion commence par une petite bulle d'air et continue sur le chemin de la corrosion <sup>[28]</sup>.

## 2. 3. Types de corrosion

### 2.3.1. Corrosion interne

La corrosion interne dans les boîtes de conserve est une réaction électrochimique et son niveau dépend en grande partie sur le type et l'acidité des aliments, la présence d'oxydants, la durée, la température de stockage, et la présence d'air dans l'espace libre de la boîte. Ces réactions peuvent causer des changements organoleptiques dans le produit, perte de vide, gonflement et fuite dans les cas extrêmes. Dans certains cas, la dissolution du métal peut poser des problèmes toxicologiques. Par conséquent, ces phénomènes sont souvent le facteur limitant de la durée

de conservation des produits en conserve et affectent la couleur, texture et propriétés sensorielles des aliments<sup>[27]</sup>.



**Figure II. 19 :** Corrosion interne de la boîte de conserve

### 2.3.2. Corrosion externe

La corrosion externe des boîtes de conserve est un phénomène complexe, sa vitesse et son importance dépend de divers facteurs. Certains sont associés au métal elle-même, sa surtension d'hydrogène et son homogénéité de surface, et d'autres avec formation de microcellules galvaniques dans les équipements métalliques de traitement thermique à la non-homogénéité de sa surface métallique et au contact d'un métal avec un autre. D'autres facteurs régissant la corrosion externe sont associés à l'environnement<sup>[27]</sup>.



**Figure II.20 :** Corrosion externe de la boîte de conserve

## 2.4. Mécanismes de corrosion

En ce qui concerne la surface en fer blanc interne des boîtes, il existe quatre mécanismes de corrosion principaux: désétamage normale, désétamage rapide, désétamage partiel, corrosion par piqûres

### a) *Le désétamage normal*

Est une corrosion lente du revêtement en étain, et il forme un procédé essentiel pour offrir une protection électrochimique à toutes les zones exposées de l'acier de base des boîtes nues. Ce procédé conduit, à l'origine, à l'usinage du fer blanc et beaucoup plus tard, au désétamage de la surface.

**b) Le désétamage rapide**

Est causé par l'utilisation de fer dont la masse de revêtement à l'étain est trop légère, ou par un produit intrinsèquement trop corrosif ou bien contenant des accélérateurs corrosifs. Alors que l'étain est suffisamment anodique pour protéger l'acier, le flux électrochimique est élevé, ce qui aboutit souvent à une évolution d'hydrogène et une ruine précoce du produit.

**c) Le désétamage partiel et la corrosion par piqûres**

Sont deux formes de corrosion rares. L'étain est anodique à l'acier mais des anodes localisées se multiplient sur l'acier exposé, causant la dissolution du fer (piqûres). Il se produit une ruine précoce causée par la dilatation de l'hydrogène ou par la perforation à l'endroit des piqûres.

**✓ La corrosion par piqûres**

Apparaît lorsque le fer blanc normal, couple étain/fer, est inversé et que le fer devient anodique à l'étain. Le fer blanc à forte teneur en arsenic peut entraîner une corrosion par piqûre lorsque les produits en boîte contiennent des accélérateurs de corrosion.

**2.5. Accélérateurs de corrosion**

La présence d'espèces chimiques capables d'accepter les électrons va augmenter la vitesse de corrosion. Quelques produits peuvent contenir des « dépolarisants » qui vont accélérer la dissolution de l'étain. Un bon contrôle du processus assuré par les conserveries aide à réduire au minimum la présence de d'oxygène et celle d'agents oxydants, comme les nitrates et les sulfites, pouvant accélérer la dissolution de l'étain.

**2.6. Température d'entreposage**

La durée et la température de l'entreposage des boîtes, faisant suite au conditionnement, représentent un autre facteur influençant les concentrations d'étain. L'absorption d'étain va augmenter au fil du temps et la plupart des produits présentent des vitesses de réaction de premier ordre lorsque la vitesse de dissolution double à chaque fois que la température monte de  $10C^{0[29]}$ .

*Chapitre III*  
*Les inhibiteurs de*  
*corrosion*

## 1. INTRODUCTION

En matière de protection, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion des métaux et alliages. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce, soit à une protection provisoire, notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif <sup>[30]</sup>.

## 2. LES INHIBITEURS

### 2.1. Définition

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte originale contre la corrosion des métaux et des alliages.

L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une « *substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif* » <sup>[31]</sup>.

### 2.2. Propriétés des inhibiteurs

Partant de cette définition, un inhibiteur de corrosion doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales, à savoir <sup>[32]</sup> :

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques Physico-chimiques de ce dernier.
- ✓ Etre stable en présence d'autres constituants en particulière vis-à-vis de Certains biocides.
- ✓ Etre stable dans le domaine de température utilisé.
- ✓ Etre efficace à faible concentration.
- ✓ Etre compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de L'environnement (composé écofriendly).
- ✓ Etre peu onéreux.

### 2.3. Classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs peuvent être classés de plusieurs façons <sup>[32]</sup> :

- ✓ Par leur composition chimique.
- ✓ Par la nature du processus électrochimique.
- ✓ Par leur mode d'action.

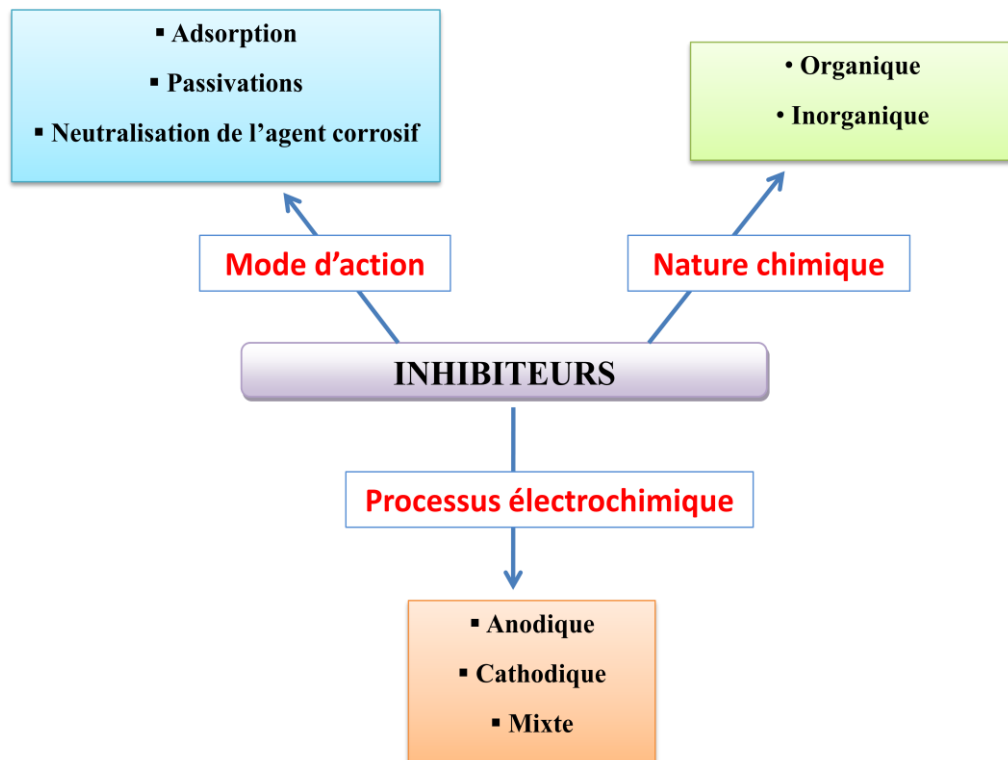


Figure III.1 : Classification des inhibiteurs de corrosion <sup>[33]</sup>

#### 2.3.1. Classification selon leur nature chimique

##### A- Inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin.

##### B- Inhibiteurs inorganiques (minéraux) :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion.



### 2.3.2. Classification selon leur mode d'action

#### A- Inhibiteurs d'adsorption :

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées.

#### B- Inhibiteurs passivants:

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal.

### 2.3.3. Classification selon le type du processus électrochimique

#### A- Inhibiteurs anodiques :

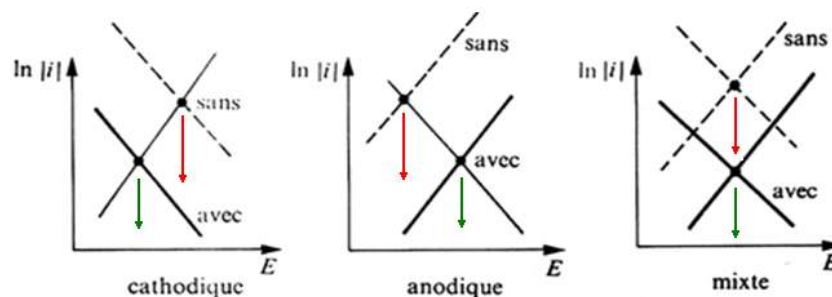
Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant de dissolution du métal et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées.

#### B- Inhibiteurs cathodiques :

Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée.

#### C- Inhibiteurs mixtes :

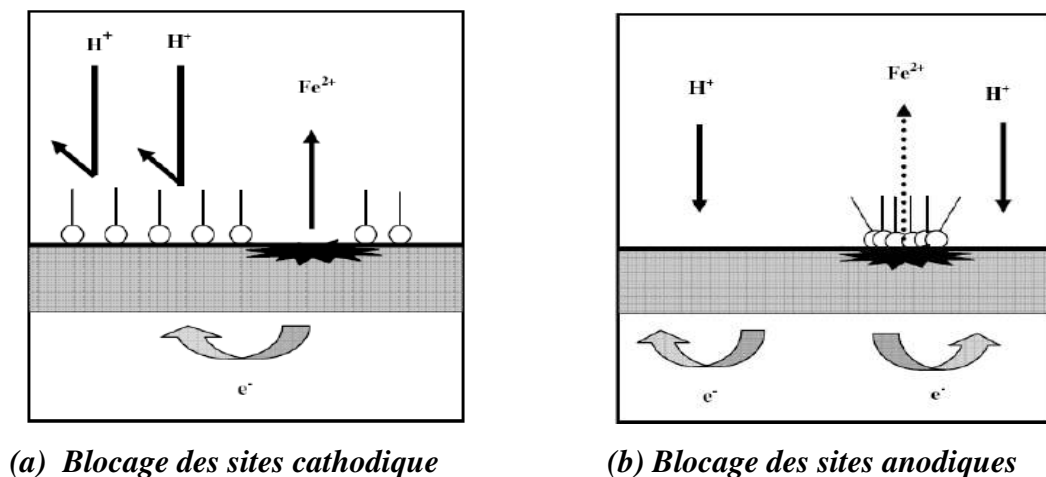
Les inhibiteurs mixtes agissent sur la vitesse des deux réactions partielles, anodique et cathodique, en modifiant peu le potentiel de corrosion.



**Figure III.2 :** Diagrammes d'Evans traduisant l'action des inhibiteurs sur le mécanisme réaction électrochimique <sup>[34]</sup>

## 2.4. Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton  $H^+$  en milieu acide), (Figure III.3) [35].



**Figure III.3:** Formation des couches barrières en milieu acide [36]

## 2.5. Conditions d'utilisation

L'utilisation d'un composé comme espèce inhibitrice dépend à la fois de la nature du milieu environnant ainsi que de la nature du matériau lui-même. Son utilisation doit satisfaire certaines conditions, à savoir [37] :

✓ La protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion tel que : le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc) et l'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport).

✓ La protection temporaire : pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire).

✓ Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection tel que : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, ou

dans l'industrie des peintures additionné à un revêtement de surface (peinture, graisse, huile, etc.) sur des métaux assurant leur protection anticorrosion.

## 2.6. Domaines d'application

Les inhibiteurs de corrosion trouvent leur utilisation dans plusieurs domaines, citons <sup>[31]</sup> :

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

## 2.7. Choix d'un inhibiteur

Le choix de l'inhibiteur doit être conforme aux normes et aux réglementations concernant la toxicité et l'environnement. Cela remet en cause l'utilisation de certains inhibiteurs, en particulier les chromates de sodium et de potassium. Ils ont été utilisés par ce qu'ils sont parmi les inhibiteurs les plus efficaces. Il en est de même de l'usage des inhibiteurs volatils.

Depuis des années, des recherches ont été menées pour les remplacer par d'autres sels minéraux tels que les vanadates, les molybdates, les silicates, etc <sup>[1]</sup>.

## 2.8. Mode d'expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Les expressions les plus couramment utilisées pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont les suivantes <sup>[38]</sup>:

- *Le taux d'inhibition* 
$$\tau = \frac{\mu_0 - \mu}{\mu_0} * 100\%$$

- *Le coefficient d'inhibition* 
$$\gamma = \frac{\mu_0}{\mu}$$

Avec:

$\mu_0$  : La mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur,

$\mu$  : La mesure de corrosion en présence d'inhibiteur.

## 2.9. Techniques d'investigation de l'effet des inhibiteurs de corrosion

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles que soient électrochimiques ou non. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et, dans la mesure où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion à l'instant où est faite la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps. Parmi ces méthodes, on peut citer :

- ✓ Mesure du potentiel de corrosion,
- ✓ Polarisation potentiodynamique,
- ✓ Spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS).

### 2.9.1. Mesure du potentiel de corrosion

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou potentiel libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus en cours, à l'interface métal/ électrolyte. Son évolution au cours du temps est susceptible de donner des indications sur l'évolution des processus de corrosion ou de passivation lors de la formation d'une couche protectrice.

### 2.9.2. Polarisation potentiodynamique

La polarisation potentiodynamique est une méthode qui permet de déterminer, par extrapolation des droites de Tafel, les paramètres cinétiques traduisant le comportement électrochimique d'un métal au contact d'un milieu électrolytique, à savoir: la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ), et éventuellement la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ).

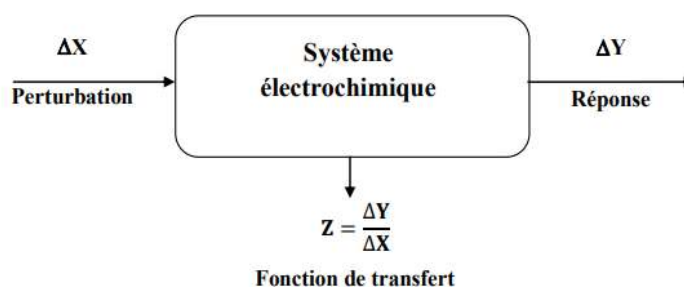
En effet, le tracé des courbes de polarisation permet, entre autre, de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode.

### 2.9.3. Spectroscopie d'impédances électrochimiques (EIS)

La mesure du potentiel à circuit ouvert ainsi que la polarisation potentiodynamique sont des techniques qui restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires plus poussées devient alors indispensable, c'est le cas de la spectroscopie d'impédances électrochimiques (SIE).

### Principe de l'SIE

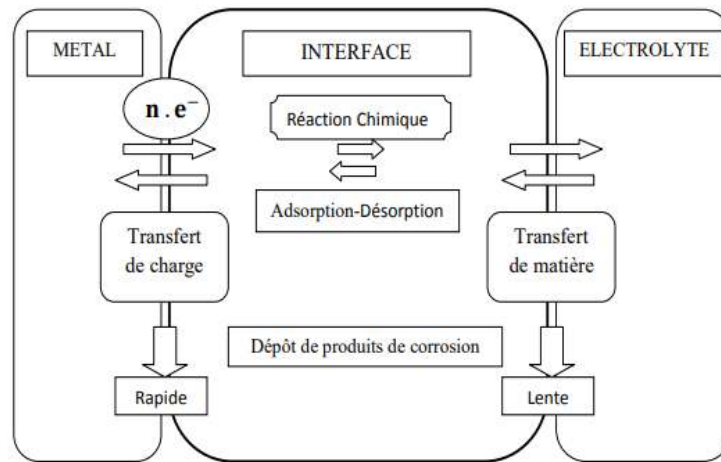
La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une méthode traduisant la fonction de transfert expérimentale reliant l'intensité du courant, traversant une interface donnée, à la différence de potentiel correspondant. Elle permet de séparer et/ou d'identifier les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques élémentaires se déroulant à l'interface métal solution <sup>[39]</sup>, notamment par leur temps de relaxation. Les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences <sup>[40]</sup>. Cette technique d'analyse est largement répandue dans différents secteurs de recherche notamment en génie électrique, électrochimie, micro-électronique, industrie pharmaceutique <sup>[41]</sup>.



**Figure III.4 :** Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique <sup>[41]</sup>

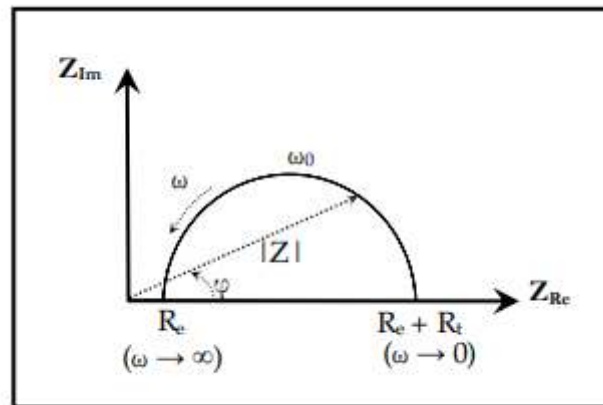
Pratiquement, la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique consiste à superposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension de l'électrode de travail, puis analyser la réponse en courant du système en fonction de la fréquence. Les réponses qui en découlent permettent alors de séparer les processus élémentaires se déroulant à l'interface métal/électrolyte et de déterminer les paramètres cinétiques des étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global <sup>[39,42]</sup> à savoir :

- ✓ le transfert de charge,
- ✓ le transport de matière
- ✓ phénomènes d'adsorption et désorption.



**Figure III.5 :** Processus inter faciaux métal/électrolyte <sup>[43]</sup>

Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist. L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe.



**Figure III.6:** Tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist) <sup>[44]</sup>

Pour les valeurs  $\omega = 0$  et  $\omega = \infty$ , la partie imaginaire de l'impédance totale s'annule, ce qui permet de déterminer les valeurs de  $R_t$  et de  $R_e$ . La valeur de la capacité de double couche est quant à elle obtenue par l'équation :

$$C_{dc} = \frac{1}{\omega_0 R_1}$$

Avec

$\omega_0 = 2\pi f_0$  ;  $f_0$  étant la fréquence pour laquelle  $-Z_{im}$  atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist. Cette fréquence de coupure permet de définir les différentes constantes de temps du circuit <sup>[44]</sup>.

### 3. LA PROPOLIS

Notre approche expérimentale est basée sur l'étude de l'effet anti corrosion d'un composé naturel qui est la propolis d'Algérie. Dans ce qui suit nous allons présentés quelque informations concernant l'origine de ce composé, sa composition ses types et ses propriétés.

#### 3.1. Généralités :

Tous comme les fourmis les abeilles vivent en société elles sont organisées pour survivre en coopération et ainsi lutter contre certains prédateurs. Afin de se protéger contre ceci, les abeilles ont appris à fabriquer une substance miraculeuse connue sous le nom de « Propolis ».

La propolis est une des trésors de la ruche, moins connu que le miel mais vite adopté lorsqu'on a découvert ses propriétés ! Elle signifie "entrée d'une ville" en grec ancien.

#### 3.2. Définition

La propolis est une matière résineuse que les abeilles collectent à partir d'écorces et de bourgeons de certains arbres, notamment des conifères. Ce mastic naturel est riche en principes actifs surtout les composés phénoliques qui ont des propriétés thérapeutiques majeurs <sup>[45]</sup>.



**Figure III.7** : Aspect de la propolis <sup>[46]</sup>

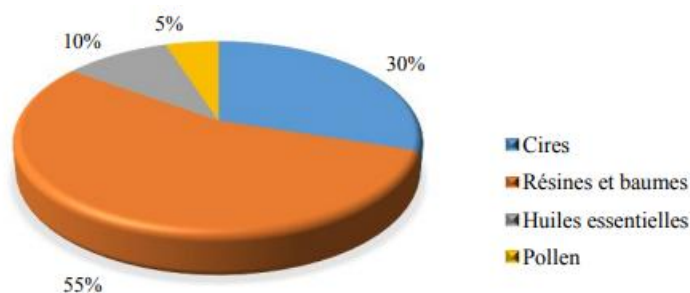
#### 3.3. La propolis dans la ruche

Au sein de la ruche, la propolis assure plusieurs rôles très importants <sup>[47]</sup> :

- Les abeilles l'utilisent comme bouclier naturel pour protéger leur ruche : la propolis permet notamment de combler les fissures, d'assurer une étanchéité totale lors de la période hivernale et d'assainir la ruche.
- Elle sert également à aseptiser les abeilles ou autres petits animaux morts afin de ne pas diffuser les microbes et les maladies.
-

### 3.4. Composition chimique de la propolis

La composition chimique de la propolis peut changer en fonction des végétaux que les abeilles visitent. Cependant même si les compositions diffèrent, la propolis garde toujours les mêmes vertus. En règle générale la propolis présente la composition: résine d'arbres (flavonoïdes, esters, acides phénoliques, etc.), la cire, les huiles volatiles ou essentielles, le pollen et substances diverses, Figure III.8 [48].



**Figure III.8 :** Composition chimique de la propolis [48]

L'origine botanique et les modifications issues des sécrétions hypo pharyngiennes des abeilles (hydrolyse des hétérosides de flavonoïdes en aglycone) sont les deux facteurs responsables de sa composition.

### 3.5. Origine de la propolis

La propolis est un composé multi-origine [49] :

- a) **Végétal** : Des exsudates de la plante rassemblé par les abeilles, les résines secrétés par les bourgeons de peuplier, pin, bouleau, châtaigne, érable, et les substances lipophiliques secrétés par les lésions des plantes (des résines ou des colles).
- b) **Animal** : Substances secrétés par les abeilles (la cire, la salive).
- c) **Matières secondaires** : introduites pendant la production de la propolis (le pollen, le nectar ou le miel). Selon la source de la plante rassemblée par les abeilles.

### 3.6. Propriétés de la propolis

La propolis se présente sous diverses couleurs, selon sa provenance et d'autres facteurs car il existe différentes propolis. De se fait, elle présent une diversité de propriétés à savoir [49] :

#### A -Propriétés anti oxydantes

L'étude de l'activité antioxydant des extraits de propolis de différentes localités ont montré que la quantité en composés phénoliques ainsi que l'activité anti radicalaire par le test de DPPH dépendent de la situation géographique et la flore locale de chaque région d'étude.



### B - Propriétés antibactériennes

L'activité antimicrobienne de la propolis a été mise en évidence par de nombreux chercheurs (Kivalkina URSS 1948, Lavie France 1960, Lindenfelser USA 1967, Metzner RFA 1978). Les germes les plus sensibles à l'action de la propolis sont les bacilles gram positif et acido résistants ainsi que les cocci gram.

### C - Propriétés immunologiques :

La propolis augmente le nombre des anticorps ainsi que la résistance de l'organisme à l'infection.

### D- Propriétés anti-inflammatoires et antirhumatismales :

La propolis a une action anti-inflammatoire certaine. Les expérimentations cliniques montrent les effets bénéfiques de la propolis dans le traitement de certaines maladies rhumatismales.

### F - Toxicité :

L'utilisation très répandue de la propolis dans la pathologie humaine et vétérinaire démontre d'une manière générale sa parfaite innocuité pour l'organisme humain ou animal dans les doses raisonnables. La propolis n'est nullement toxique, elle est sans effet néfaste sur la structure cellulaire des organes et n'engendre aucune transformation néoplasmique.

## **3.7. Utilisation de la propolis**

La propolis est un composé très important car il trouve son utilisation dans plusieurs domaines dans la vie quotidienne tels que :

- ✓ Dermatologie et cosmétique,
- ✓ Médecine (soins dentaire, ulcères, cancer, etc)
- ✓ Technologie alimentaire (préservatifs en matériel d'emballage de nourriture, etc).

## **3.8. Origine de la propolis d'Algérie**

Selon la flore botanique disponible en Algérie, on peut déduire que notre propolis est d'origine soit du pin (*Pinus* sp) qui occupe les zones semi arides, le chêne (chêne liège et chêne *zeen*) qu'on trouve au nord-est du pays, châtaignier, Cyprès (*Cupressus* sp), casuarina, et le peuplier (*Populus* sp).

D'après une étude faite sur la propolis algérienne, récoltée dans quatre régions (Tlemcen, Guelma, M'sila et Tizi-Ouzou), nous pouvons conclure que : les échantillons analysés ont comme source principale le Peuplier (*Populus nigra*) avec la participation d'autres espèces. Sauf pour l'échantillon de Tizi-Ouzou, car on remarque l'absence de Pinocembrin, Pinobanksin, Chrysin et Galangin <sup>[50]</sup>

*Chapitre IV*  
*Modes et Méthodes*  
*Opérateurs*

## 1.Objectif du travail

Notre objectif à travers cette approche expérimentale est d'évaluer l'effet protecteur de la propolis d'Algérie, utilisé comme agent inhibiteur *écofriendly*, contre la corrosion des boîtes de conserve alimentaires.

Pour ce faire nous allons :

**1)** Caractériser, dans un premier temps, le comportement à la corrosion du matériau de l'étude, récupérer à partir de boîtes de conserves métalliques d'un concentré de tomate disponible sur le marché local, dans deux milieux électrolytiques distincts :

- ✓ Concentré de tomate (milieu réel),
- ✓ Solution aqueuse simulant les conditions de pH et de salinité du milieu réel.

*Le but de cette première partie est d'évaluer l'effet du pH et des ions chlorures d'une part, et de l'état de surface du matériau d'autre part (présence éventuelle des défauts de surface).*

**2)** Tester l'efficacité inhibitrice de la propolis contre la corrosion du métal étudié dans la solution simulée avec différents états de surface. Le but est définir la concentration en inhibiteur assurant le taux d'inhibition maximal.

Dans ce chapitre allons présenter les différentes modes et méthodes opératoires que nous avons employé ainsi que les conditions expérimentales de caractérisation du comportement électrochimique de l'acier.

## 2.Matériau et échantillonnage

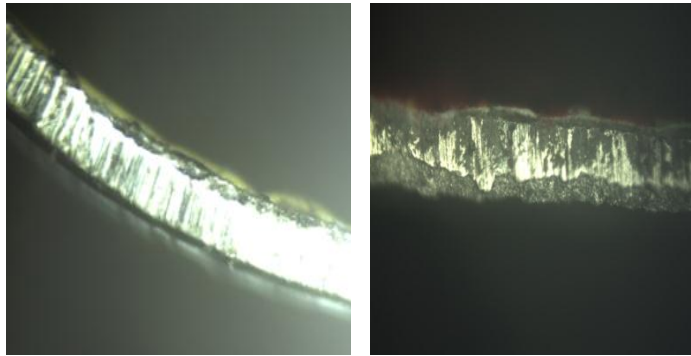
Le matériau concerné par cette étude expérimentale est un fer blanc utilisé comme boîte de conserve d'un produit alimentaire disponible sur le marché local. Il s'agit d'un concentré de tomate de marque *LA ROSSA*, Figure IV.1, produit par l'entreprise *S.I.C.A.M de Blida*.



**Figure IV.1 :** Boîte de conserve de tomate concentrée *la Rossa*

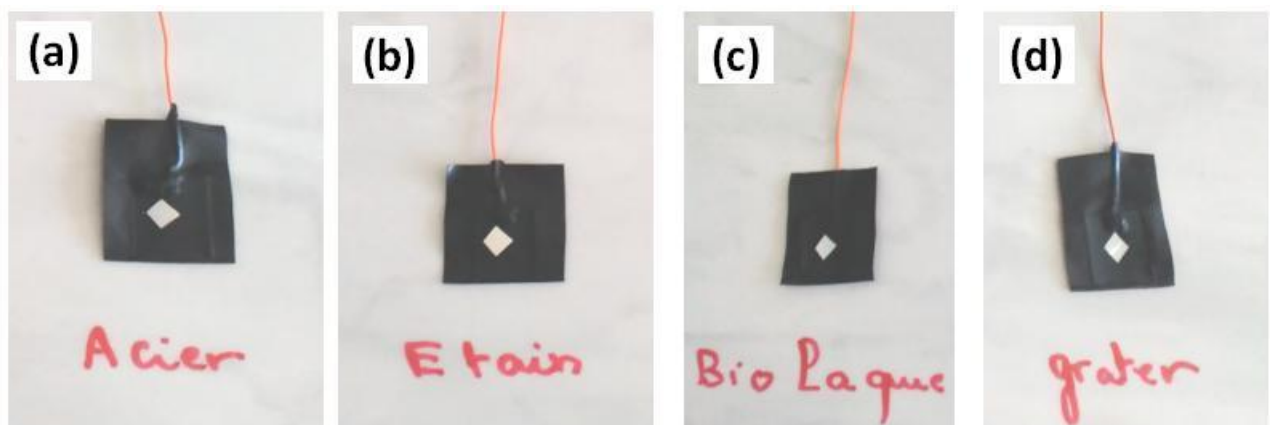
La caractérisation au microscope optique du matériau de l'étude indique que ce dernier se compose de quatre couches principales. Comme le montre la figure IV.2, de l'intérieur vers l'extérieur, on distingue :

1. Une couche de biolaque de couleur blanche appliquée sur surface intérieure (coté aliment),
2. Deux couches d'étain métallique (Sn), obtenues par électrodéposition sur les deux surfaces du métal de base qui est un acier doux (Fe). Il est à noter qu'au niveau des deux interfaces acier-étain, on révèle l'existence des couches de diffusion (couche mixte Fe-Sn).
3. Une couche de peinture sur la surface extérieure (coté environnement).
4. Acier de base.



**Figure IV.2 :** Les différentes couches constituant le métal d'emballage

Les échantillons utilisés ont été découpés au moyen d'un ciseau sous forme de rectangles. Après avoir effectué la connexion électrique par soudage d'un fil conducteur blindé, les échantillons ont été recouverts d'un ruban adhésif isolant pour garder une surface active (de travail) égale à  $1\text{cm}^2$ . L'ensemble ainsi formé est appelé « électrode de travail » Figure IV.3.



**Figure IV.3 :** Electrodes de travail

Comme la montre la figure ci-dessus, quatre types d'échantillon avec différents états de surface ont été utilisés :

- Echantillon (a) : surface de travail **acier**(abréviation : EA).
- Echantillon (b) : surface de travail **étain**(abréviation : ES).
- Echantillon (c) : surface de travail **biolaque**(abréviation : EB).
- Echantillon (d) : présence d'un défaut de surface sous forme de gratture : surface de travail **acier-étain-biolaque** qui correspond à la formation d'une pile de corrosion(abréviation : EG).

*En effet, par cette approche nous optons à mettre en évidence l'effet d'un paramètre expérimental important, il s'agit de la présence des défauts sur la surface métallique, qui peuvent apparaître lors de la fabrication, la maintenance, le stockage et la livraison des boîtes, sur le comportement électrochimique du métal.*

Avant chaque essai électrochimique, l'ensemble des électrodes subit la préparation de surface suivante :

*Echantillon EA* : décapage mécanique par du papier abrasif de taille de grains décroissante, suivi un dégraissage à l'éthanol puis rinçage à l'eau et séchage à l'air ambiant.

*Echantillon ES* : décapage chimique par dissolution de la couche de vernis à l'aide de l'acétone, suivi un dégraissage à l'éthanol puis rinçage à l'eau et séchage à l'air ambiant.

*Echantillons EB et EG* : dégraissage à l'éthanol puis rinçage à l'eau suivi d'un séchage à l'air ambiant.

Les électrodes sont immédiatement introduits dans la cellule électrolytique afin d'éviter la formation d'éventuel produits de corrosion en contact de l'air.

### 3. Préparation des milieux électrolytiques

L'évaluation du comportement électrochimique du matériau de l'étude a été réalisée dans deux milieux électrolytiques distincts : concentré de tomate (milieu réel) et solution aqueuse simulant les conditions du pH et de salinité de ce dernier.

#### 3.1. Le concentré de tomate (CT)

D'après la notice inscrite sur l'emballage, le concentré de tomate, Figure IV.4, est constitué essentiellement de tomate, du sel (NaCl) et d'eau. Avant son utilisation nous avons procédé à une analyse physicochimique de cet aliment afin de déterminer son acidité (pH) ainsi que sa salinité (%Cl<sup>-</sup>) car ces paramètres important ont une influence directe sur le comportement électrochimique du métal.



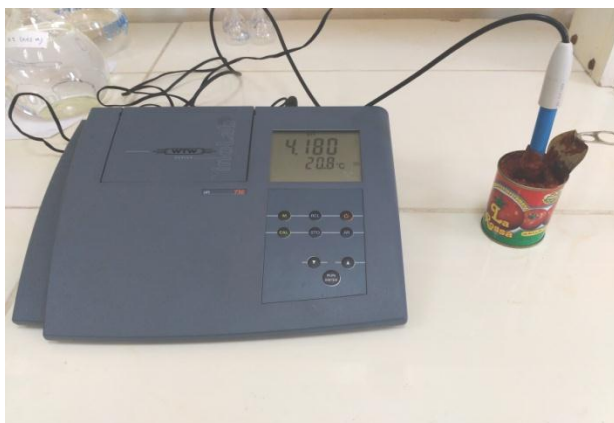
**Figure IV.4 :** Concentré de tomate *La Rossa* : Aspect et composition

### 3.1.1. L'acidité

Le pH exprime l'acidité du concentré de tomate, il représente une notion très importante pour la détermination de l'agressivité de ce milieu. D'après les normes de l'industrie agroalimentaire, le pH de la tomate en double concentré ne doit en aucun dépassé **4.60**.

Dans notre étude, ce paramètre est mesuré à l'aide d'un pH-mètre, par l'immersion directe de la sonde de l'appareil au milieu de la boîte ou sesitué le produit de tomate concentré, une homogénéisation préalable du contenu de la boîte s'effectue à l'aide d'une spatule métallique.

Les mesures indiquent que la valeur du pH du concentré de tomate étudié est de l'ordre de **4.18**, cette valeur est stable et ne change pas avec le temps.



**Figure IV.5:** Mesure du pH à l'aide d'un pH mètre

### 3.1.2. La salinité (taux des Cl)

La détermination de la teneur en chlorures dans le concentré de tomate est à l'objectif de déterminer la teneur de chlorure de sodium ainsi que la salinité.

- **Principe :**

La prise d'essai est additionnée d'un excès de nitrate d'argent et d'acide nitrique de façon à assurer une précipitation du chlorure d'argent. On titre l'excès de  $\text{AgNO}_3$  avec du thiocyanate d'ammonium en l'alun ferrique ammoniacal comme indicateur :

- **Réactifs :**

- ✓ Solution N/10 d' $\text{AgNO}_3$ .
- ✓  $\text{HNO}_3$  pur à 36°.
- ✓ Solution saturée de  $\text{KMnO}_4$ .
- ✓ Solution saturée de  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .
- ✓ Solution N/10 de thiocyanate d'ammonium.

Pour réaliser ce dosage, une prise d'essai de 2 g du concentré de tomate est introduite dans une fiole conique de 250 ml. Y ajouter 10 ml d' $\text{AgNO}_3$  puis 20 ml de  $\text{HNO}_3$ . Le contenu de la fiole conique est porté à ébullition sur une plaque chauffante jusqu'à ce que toute la matière solide soit dissoute, ce qui demande 10 à 15 minutes.

Ajouter par petites portions de  $\text{KMnO}_4$ , en continuant à faire bouillir après chaque addition, jusqu'à ce que le liquide devienne incolore.

Ajouter 25 ml d' $\text{H}_2\text{O}$ , et faire bouillir 5 minutes puis refroidir, amener à environ 150 ml par addition d' $\text{H}_2\text{O}$ , ajouter 5 ml de l'indicateur et titrer avec  $\text{NH}_4\text{CNS}$  N/10, jusqu'à apparition d'une coloration brun rouge persistante.

Soustraire le nombre de ml de  $\text{NH}_4\text{CNS}$  employé du nombre de ml d' $\text{AgNO}_3$  mis en œuvre, et calculer le tau du chlore (Cl) ou  $\text{NaCl}$  d'après la quantité d' $\text{AgNO}_3$  utilisée<sup>[51]</sup>.

La teneur en chlores de sodium est déterminée *via* l'équation au-dessous et les résultats sont exprimés en pourcentage de chlorure de sodium :

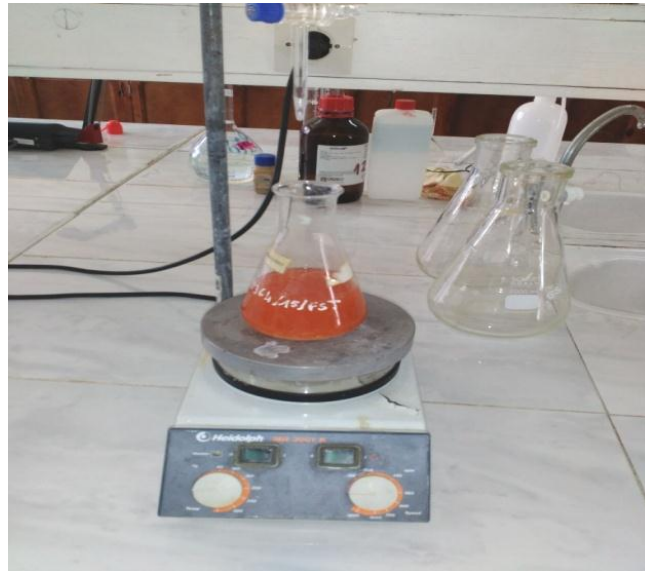
$$\% \text{Cl} = \frac{((V_1 - V_0) * 58.4)}{m}$$

Avec :

$V_1$  : le volume en millilitre, de la solution de nitrate d'argent utilisé.

$V_0$  : le volume en millilitre, de la solution de thiocyanate de potassium utilisé.

$m$  : la masse en gramme, de la prise d'essai.



**FigureIV.6** :Dosage des chlorures

### 3.2. La solution simulée du concentré de tomate (SSC)

Sur la base des valeurs obtenues du pH et du taux de chlorures, qui sont respectivement 4.18 et 1.16%, nous avons procédé à la préparation d'une solution aqueuse simulant les conditions d'acidité et de salinité du concentré. Cette solution est obtenue par dissolution de NaCl dans de l'eau distillée, le pH est ajusté par l'ajout de l'acide chlorhydrique dilué.

### 3.3. L'inhibiteur : la propolis d'Algérie

La substance inhibitrice étudiée est la propolis Algérienne qui nous a été gracieusement fourni par le Pr.Mesbah LAHOUAL directeur du laboratoire de toxicologie à l'université MSB - Jijel.



**Figure IV.7** : La propolis d'Algérie



C'est une substance naturelle résineuse collectée par les abeilles non toxique, d'un goût amer et d'une couleur marron, figure IV.7. Elle présente les caractéristiques suivantes :

- ✓ **Consistance** : elle varie selon la température :
  - A 15°C elle est dure et friable.
  - A 30°C elle est molle et malléable.
  - Entre 30°C et 60°C est coulante et gluante.
- ✓ **Point de fusion** : variable, il se situe entre 60 et 70°C en moyenne mais peut atteindre les 100°C et plus.
- ✓ **Solubilité** : soluble de façon partielle dans l'alcool, l'acétone, l'éther, le chloroforme, le benzène, etc. La partie insoluble est constituée de tissu végétal, de grain de pollen, de débris de cuticule et de soie d'abeille, etc.
- ✓ **Densité** : de l'ordre de 1.2 en moyenne

La propolis utilisée est du type sans phénol, elle est introduite dans la solution simulée après sa dissolution dans de l'acétone. Les concentrations utilisées sont présentées sur le Tableau IV.1.

**Tableau IV.1** : Concentration et caractéristiques des solutions électrolytiques utilisées

[Cl <sup>-</sup> ](mol/L)	Propolis (ppm)	Ph
1.16%	0	4.18
1.16%	50	4.18
1.16%	100	4.18
1.16%	250	4.18

#### 4. Techniques électrochimiques et conditions expérimentales

##### 4.1. Mesure du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ )

Dans notre travail le potentiel de corrosion est relevé en continu pendant une durée déterminée (une semaine) dans les différents milieux de l'étude, en absence et en présence de l'inhibiteur. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un millivoltmètre électrochimique à haute impédance d'entrée et une électrode de référence au chlorure d'argent (Ag-AgCl), Figure IV.8.



**Figure IV.8 :** Montage de mesure du potentiel de corrosion

#### 4.2. Polarisation potentiodynamique et impédances électrochimiques

Le montage expérimental employé est un montage classique comportant :

*Une cellule électrochimique constituée d'une:*

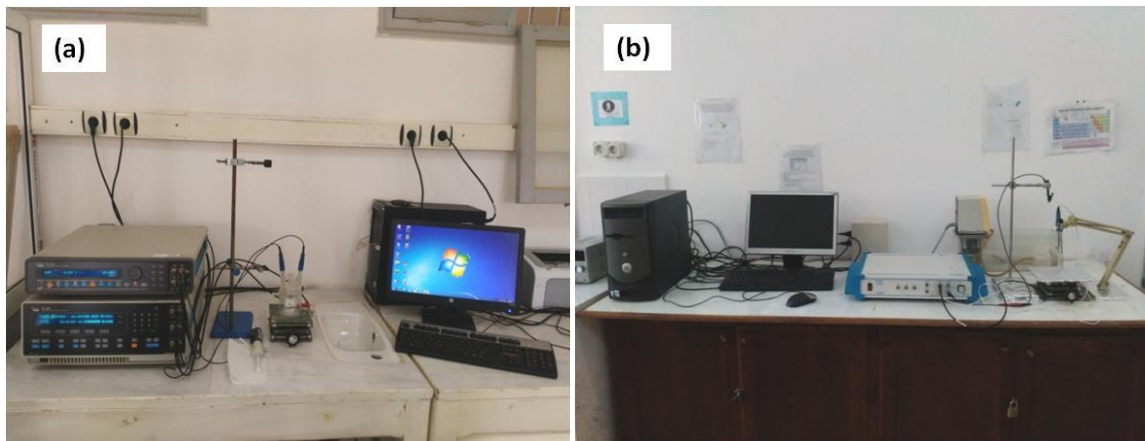
- ✓ Electrode de travail (échantillons métalliques),
- ✓ Electrode de référence au calomel saturée (ECS) ( $E=0,24V/ENH$ ),
- ✓ Electrode auxiliaire en platine.

*Un Potentiostat-Galvanostat du type SOLARTRON modèle 1287A, Figure IV- 09 (a), pour le tracé des courbes de polarisation potentiodynamiques. Il est piloté par un micro-ordinateur sous le logiciel CorrWare. La vitesse de balayage utilisée est de  $1\text{ mV/s}$ , la gamme de balayage du potentiel varie de  $-200$  à  $+800\text{ mV}/E_{corr}$  obtenu après un temps de maintien de 30 minutes.*

*Un Potentiostat-Galvanostat du type Radiometer, modèle PGZ301, Figure IV- 09 (b), pour la réalisation des mesures d'impédances électrochimiques. Le potentiostat est piloté par un micro-ordinateur sous le logiciel Voltmaster4.*

Les spectres d'impédances ont été tracés sous les conditions suivantes :

- Amplitude égale à  $10\text{ mV}/E_{corr}$ .
- Fréquence :  $100\text{ kHz}$  à  $10\text{ MHz}$ .
- Temps d'intégration  $4\text{ s}$ .
- Nombre de points par décade :  $5\text{ ppd}$ .



**Figure IV.9 :**Montages expérimentaux utilisés

## 5. Caractérisation de l'état de surface

### 5.1. Microscopie optique

Les observations au microscope optique ont été principalement utilisées pour la caractérisation de la microstructure du métal utilisé dans la fabrication des boîtes de conserves de concentré de tomate avant et après les tests de corrosion et pour aider à la compréhension des phénomènes intervenant à l'interface métal/solution. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope du type OPTIKA.



**Figure IV.10 :**Le microscope métallographique

# *Chapitre V*

## *Résultats et Analyses*

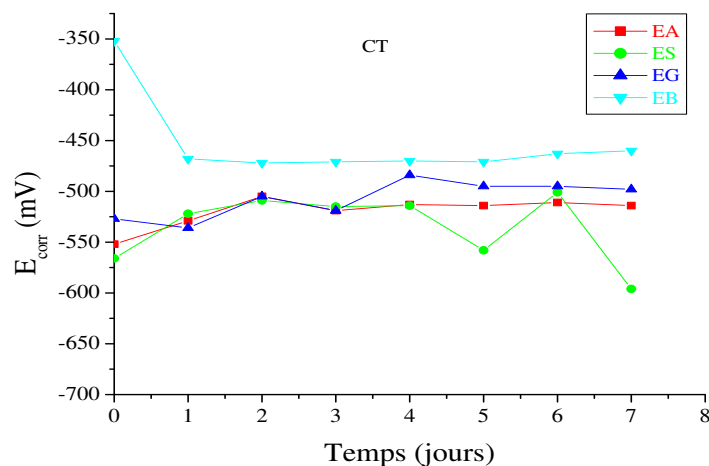
## 1. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU FER BLANC EN ABSENCE DE L'INHIBITEUR

### A- Potentiel à circuit ouvert :

Les courbes de Figure V.1 illustrent l'évolution du potentiel à circuit ouvert (potentiel de corrosion) du fer blanc, sous ses quatre différents états de surface, dans le concentré de tomate CT (milieu électrolytique réel).

Rappelons que les quatre conditions de surface utilisées sont :

- Echantillon **EA** : Surface active (en contact de l'électrolyte) : acier (Fe),
- Echantillon **ES** : Surface active : étain (Sn),
- Echantillon **EB** : Surface active recouverte d'une couche de bioaoue (surface réelle en contact avec l'aliment en conservation),
- Echantillon **EG** : Surface active recouverte d'une couche de bioaoue comprenant un défaut de surface sous forme d'une égratignure (rayure) de 1 cm de longueur



**Figure V.1** : Courbes traduisant l'évolution du potentiel de corrosion du fer blanc dans le concentré de tomate CT

D'après l'allure des courbes nous pouvons constater ce qui suit :

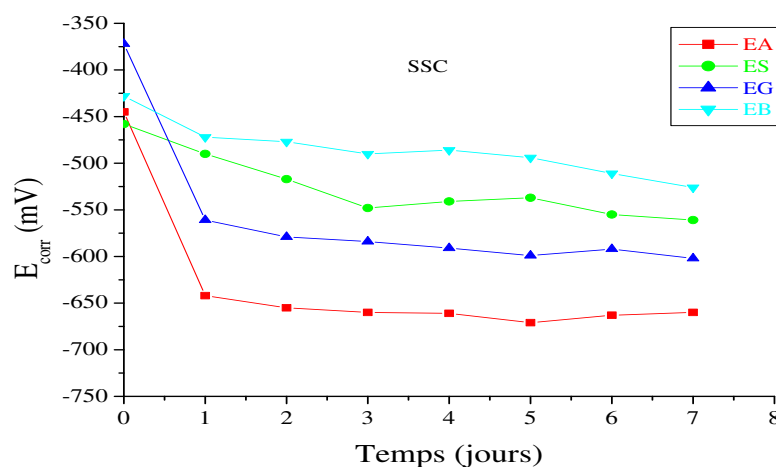
- ✓ A l'immersion dans le CT l'échantillon EB présente la valeur la plus noble du potentiel, par rapport au reste des échantillons dont les valeurs du potentiel sont assez proches, Tableau V.1.
- ✓ Durant cette première période d'immersion, le potentiel de l'échantillon EB devient de moins en moins noble avec le temps, il passe de -350 à -475 mV, alors que le potentiel des échantillons EA, ES, EG a subi une légère augmentation.

- ✓ Après 24 heures d'immersion, le potentiel de corrosion de l'ensemble des échantillons évolue pratiquement dans le même sens, il subit une légère augmentation puis il devient plus au moins stable jusqu'à la fin de la période d'essai.

**Tableau V-01** : Valeurs du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) du fer blanc dans le concentré de tomate CT

Temps (Jours)		0	1	2	3	4	5	6	7
$E_{corr}(mV)$	EA	-552	-529	-505	-519	-513	-514	-511	-514
	ES	-566	-522	-509	-515	-514	-558	-501	-596
	EB	-352	-468	-472	-471	-470	-471	-463	-460
	EG	-527	-536	-505	-519	-484	-495	-495	-498

L'évolution dans le temps du potentiel de corrosion du fer blanc dans la solution simulée SSC, est exprimée par les courbes présentées sur la Figure V.2. Rappelons que cette solution électrolytique simule les conditions du pH et de salinité de l'aliment étudié.



**Figure V.2** : Courbes traduisant l'évolution du potentiel de corrosion du fer blanc dans la solution simulée SSC

D'après les courbes nous notons une certaine différence dans l'évolution du potentiel libre du matériau par rapport au milieu réel CT. Ainsi, nous constatons que :

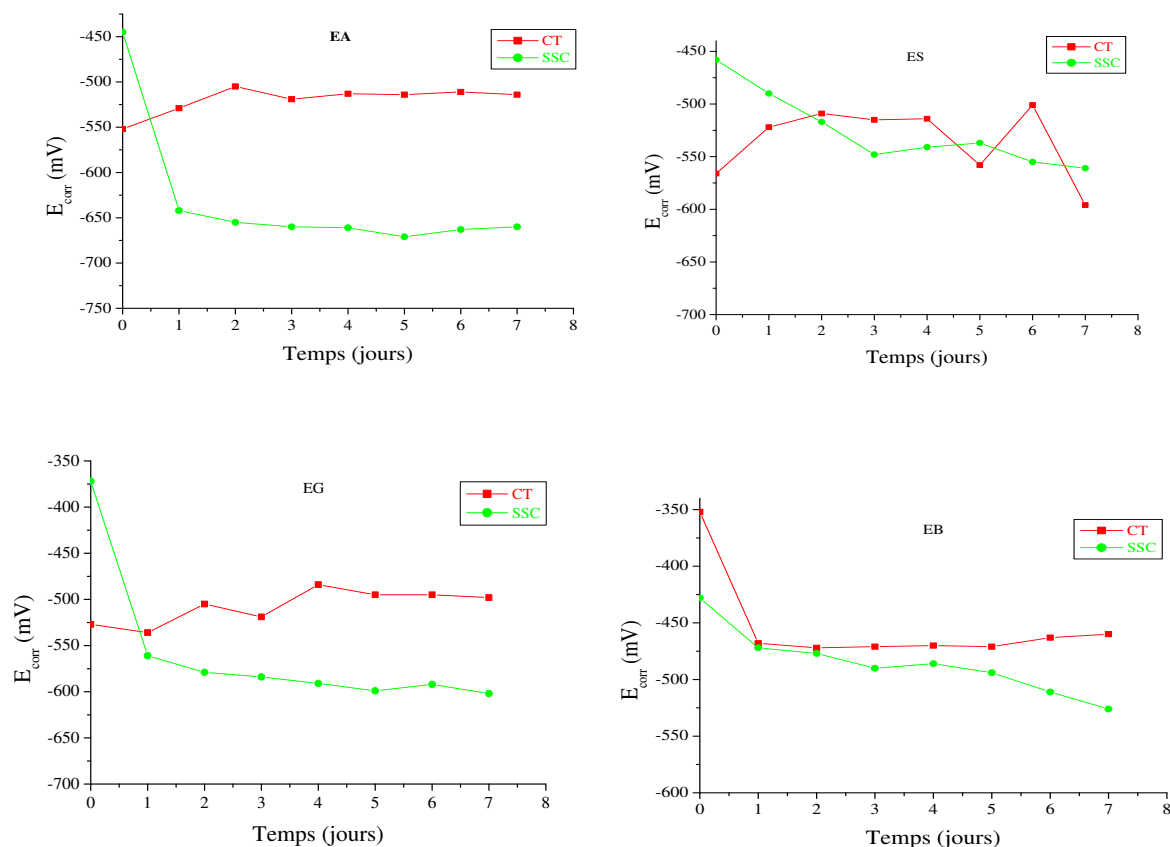
- ✓ Durant toute la période d'essai l'ensemble des échantillons présentent un potentiel de corrosion évoluant dans le même sens, malgré la différence entre ses valeurs.
- ✓ A l'immersion l'échantillon EB présente la valeur en potentiel la plus élevée, pour le reste des échantillons les valeurs présentées sont assez proches, Tableau V.2.

- ✓ Pendant les premières 24 heures le potentiel de l'ensemble des échantillons subit une nette diminution, puis il se stabilise quasiment durant le reste de la période d'essai.

**Tableau V.2 :** Valeurs du potentiel de corrosion du fer blanc dans la solution SSC

Temps (Jours)		0	1	2	3	4	5	6	7
$E_{corr}$ (mV)	EA	-445	-642	-655	-660	-661	-671	-663	-660
	ES	-458	-490	-517	-548	-541	-537	-555	-561
	EB	-428	-472	-477	-490	-486	-494	-511	-526
	EG	-372	-561	-579	-584	-591	-599	-592	-602

Sur la figure V.3 sont présentées les courbes permettant de faire une comparaison entre l'évolution du potentiel libre dans les deux milieux électrolytiques considérés, CT et SSC, pour les quatre types d'échantillons utilisés.



**Figure V-03 :** Courbes illustrant la comparaison entre l'évolution du potentiel de corrosion du fer blanc dans le concentré de tomate CT et la solution simulée SSC : effet de l'état de surface

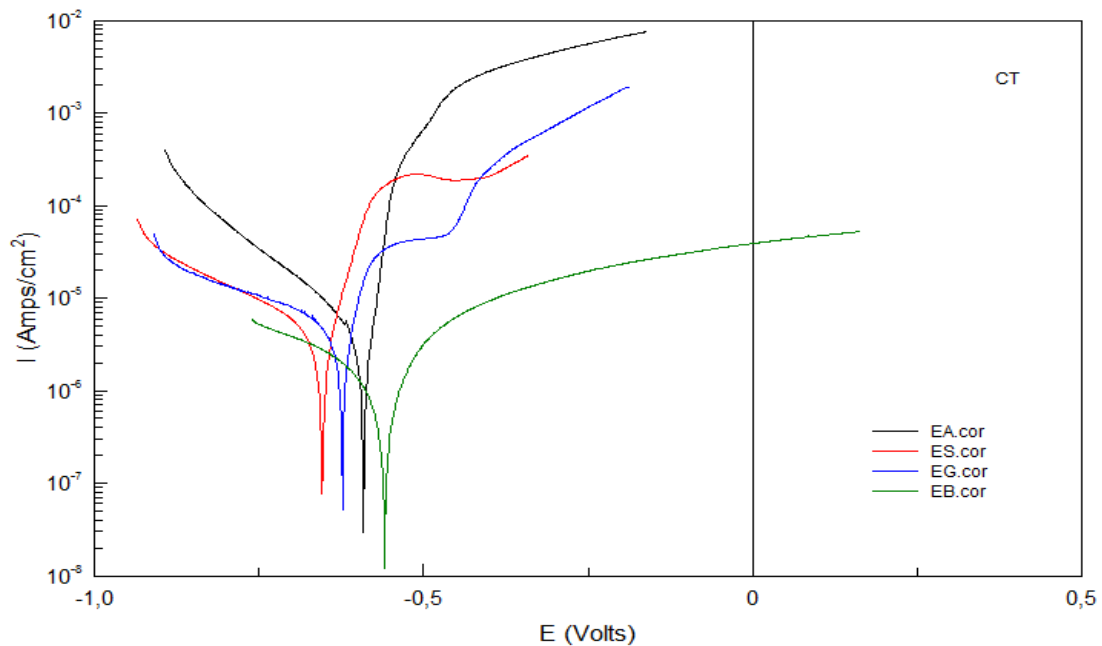
Cette comparaison, entre les différentes courbes obtenues nous a permis de tirer les deux remarques importantes suivantes :

- ✓ Le potentiel du fer blanc, utilisé sous les quatre différents états de surface, suit la même évolution en fonction dans les deux milieux électrolytiques considérés. Ainsi, que ce soit dans le CT ou dans la SSC, le potentiel subit une nette diminution durant la première journée de l'immersion puis il se stabilise d'une manière notable, notamment pour les échantillons EA, ES et EG. Pour l'échantillon EB immergé dans la SSC, le  $E_{corr}$  continue sa diminution mais avec une vitesse moindre.
- ✓ Pour l'ensemble des échantillons, les mesures réalisées indiquent que les valeurs du potentiel de corrosion obtenues dans le concentré de tomate sont plus nobles que celles obtenues dans la solution simulée SSC.

### **B – Courbes de polarisation potentiodynamiques:**

La mesure du paramètre  $E_{corr}$  dans le temps ne donne aucune indication sur la cinétique des mécanismes réactionnels, ceci ne permet en aucun cas de quantifier la quantité de matière oxydée (c'est-à-dire de mesurer la vitesse des réactions de corrosion). De ce fait, les mesures du potentiel à circuit ouvert ont été suivies par le tracé des courbes de polarisation potentiodynamiques.

Les courbes de polarisation traduisant le comportement du fer blanc dans le concentré de tomate sont présentées sur la Figure V.4.



**Figure V.4 :** Courbes de polarisation traduisant le comportement électrochimique du fer blanc dans le concentré de tomate : effet de l'état de surface



L'exploitation de ces courbes permet dans un premier temps d'identifier les processus réactionnels et les diversifier par leur temps de relaxation, dans un deuxième temps elle permet de déterminer les paramètres nécessaires pour le calcul de la vitesse de corrosion.

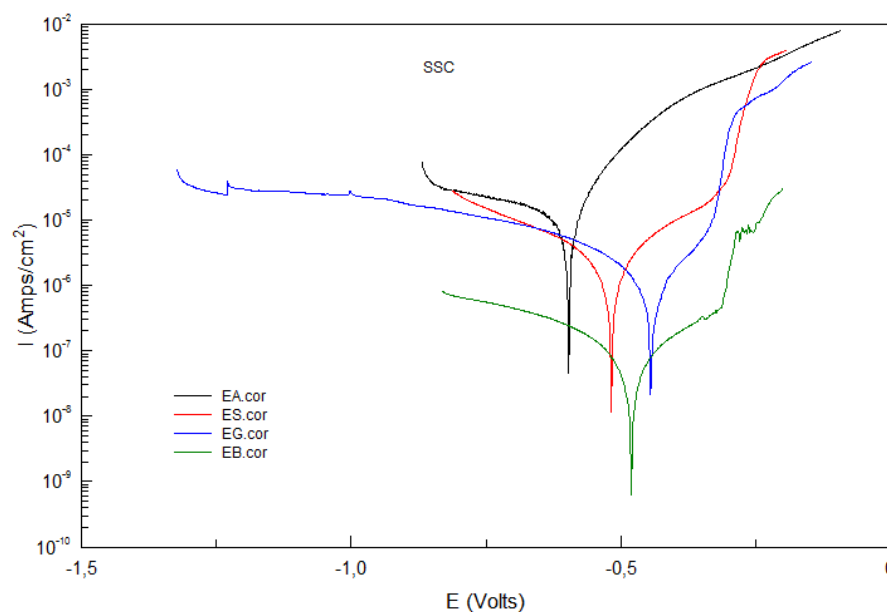
En effet, et d'après l'allure des courbes nous constatons que l'état de surface du métal présente un effet flagrant sur le comportement à la corrosion du fer blanc en contact avec l'aliment conservé qui est dans notre cas le concentré de tomate. Ainsi, nous observons que l'échantillon EA est plus actif électrochimiquement que les autres, cette activité est traduite surtout par une densité de courant de corrosion relativement élevée. En revanche, l'échantillon le mieux résistant à la corrosion en contact de ce milieu est bien l'échantillon EB, il présente la densité de courant la plus faible et sa branche anodique présente un pseudo-palier qui peut être attribué au phénomène de transport des produits de la réaction de corrosion suite à une pseudo-passivation. D'après le Tableau V.3, la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  décroît dans le sens : EA → ES → EG → EB

**Tableau V.3** : Evolution des paramètres électrochimiques traduisant le comportement à la corrosion du fer blanc dans le concentré de tomate CT

	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{corr}$ (mm/an)
<b>EA</b>	655	$10.35 \cdot 10^{-6}$	1.198
<b>ES</b>	679.35	$4.10 \cdot 10^{-6}$	1.011
<b>EG</b>	645.16	$3.92 \cdot 10^{-6}$	/
<b>EB</b>	570	$0.792 \cdot 10^{-6}$	/

Le comportement électrochimique du fer blanc est exprimé par les courbes de polarisation logarithmiques de la Figure V.5.

Comme dans le cas précédent, l'allure des courbes révèle une nette différence dans le comportement électrochimique du matériau, avec ces différents états de surface, dans la solution aqueuse simulant les conditions du pH et de salinité du concentré de tomate. Ainsi, nous remarquons que le fer blanc recouvert d'une couche de biolaque présente les meilleures propriétés anticorrosion avec la plus faible densité de courant et le plus noble potentiel de corrosion, Tableau V.4. En effet, ce qui à remarquer ici c'est que, et d'un point de vue résistance à la corrosion, l'ensemble des échantillons suit le même classement que celui du cas précédent, c'est-à-dire que l'échantillon EA, dont la surface active en acier, est le plus attaqué de tous les autres échantillons. L'échantillon ES viens en seconde position puis l'échantillon EG en troisième position puis finalement l'échantillon EB qui est le moins attaqué. De ce fait, la résistance à la corrosion augmente dans le sens : EA → ES → EG → EB.



**Figure V.5 :** Courbes de polarisation traduisant le comportement électrochimique du fer blanc dans la solution simulée SSC : effet de l'état de surface

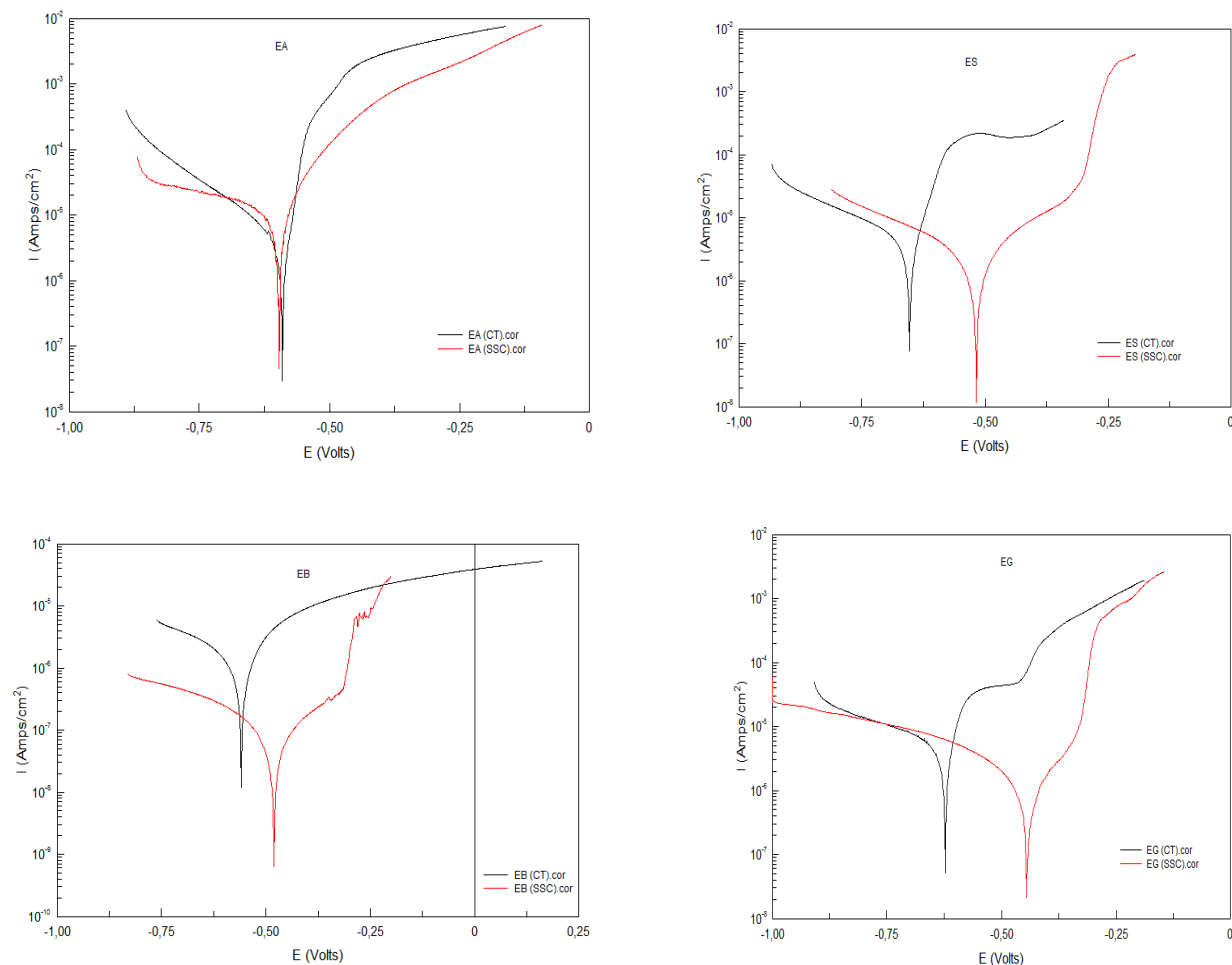
La parfaite concordance entre le comportement des différents échantillons dans les deux milieux indique que la préparation d'une la solution SSC (pH = 4.18, [Cl]=1.16) fait preuve de la simulation typique les conditions physicochimiques du milieu alimentaire réel par la SSC utilisée.

Sur le tableau V.4, sont présentés quelques paramètres électrochimiques traduisant le comportement à la corrosion du fer blanc avec différent état de surface dans la solution simulée SSC.

**Tableau V.4 :** Evolution des paramètres électrochimiques traduisant le comportement à la corrosion du fer blanc dans la solution simulée SSC

	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{corr}$ (mm/an)
<b>EA</b>	616.45	$6.95 \cdot 10^{-6}$	0.804
<b>ES</b>	525.3	$2.87 \cdot 10^{-6}$	0.717
<b>EG</b>	436	$0.872 \cdot 10^{-6}$	/
<b>EB</b>	469	$0.062 \cdot 10^{-6}$	/

L'ensemble des courbes de polarisation présenté sur la Figure V.6, permettent de faire une comparaison entre le comportement à la corrosion du fer blanc, avec ces quartes différents état de surface (acier, étain, biolaque et biolaque avec défaut) dans les milieux d'étude considérés : concentré de tomate CT et solution simulée SSC.



**Figure V.6 :** Courbes de polarisation illustrant la différence dans le comportement électrochimique du fer blanc dans le concentré de tomate et la solution simulée SSC

D'après les courbes, et contrairement à ce que nous avons obtenu comme résultat par la mesure du potentiel à circuit ouvert, les mesures potentiodynamiques indiquent que les propriétés anticorrosion du matériau étudié sont plus bonnes dans la solution simulée que celles dans le concentré de tomate, ce raisonnement est valable pratiquement pour tous les échantillons. La différence dans le comportement est plus marquante dans le cas des échantillons ES, EB et EG. Ainsi nous constatons que dans le cas de la solution simulée SSC ces derniers présentent des densités de courant de corrosion  $i_{corr}$  plus faibles que celles obtenues dans le cas du concentré de tomate. De même que pour le potentiel de corrosion est qui prend des valeurs beaucoup plus nobles dans la solution SSC. Pour l'échantillon EA, cette différence dans le comportement du matériau est assez moins remarquable, les paramètres électrochimiques traduisant son comportement ne varient pas trop par rapport aux autres échantillons, Tableau V.5.

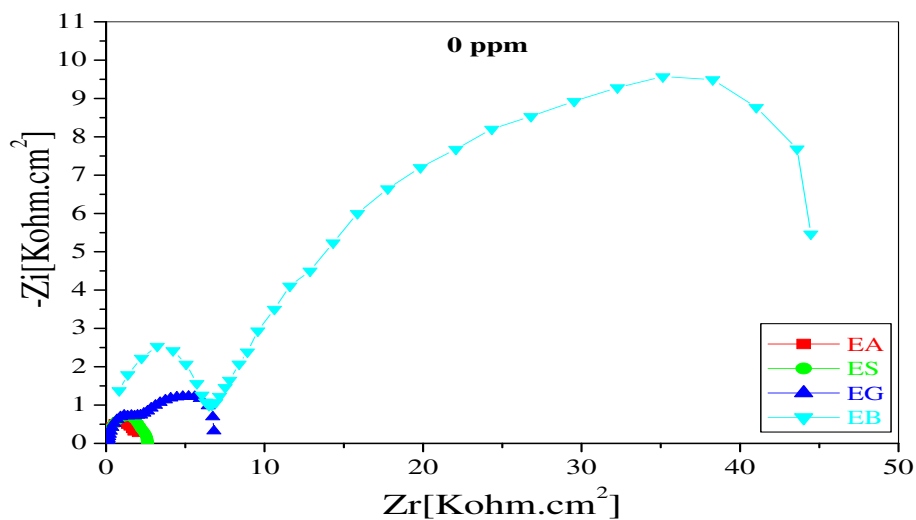
**Tableau V.5 :** Valeurs de quelques paramètres électrochimiques traduisant la différence dans le comportement à la corrosion du fer blanc dans le concentré de tomate et la solution simulée

		$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{corr}$ (mm/an)
EA	CT	655	$10.35 \cdot 10^{-6}$	1.198
	SSC	616.45	$6.951 \cdot 10^{-6}$	0.804
ES	CT	679.35	$4.1051 \cdot 10^{-6}$	1.011
	SSC	525.3	$2.8754 \cdot 10^{-6}$	0.717
EG	CT	645.16	$3.9202 \cdot 10^{-6}$	/
	SSC	436	$0.872 \cdot 10^{-6}$	/
EB	CT	570	$0.792 \cdot 10^{-6}$	/
	SSC	469	$0.062 \cdot 10^{-6}$	/

### C –Spectroscopie d'impédances électrochimiques:

Afin d'avoir le maximum d'informations sur le comportement électrochimique du matériau dans le milieu électrolytique considéré, les mesures du potentiel à circuit ouvert ainsi que la polarisation potentiodynamique ont été suivis par des mesures d'impédance électrochimique EIS.

Les spectres d'impédances tracé sur le plan Nyquist après une heure d'immersion des différents échantillons dans la solution simulée SSC sont représentés par la Figure V.7.



**Figure V.7 :** Spectres d'impédance traduisant le comportement électrochimique des différents échantillons dans la solution SSC

D'après ces diagrammes on constate que la technique EIS a confirmé en quelque sorte la différence dans le comportement à la corrosion des différents échantillons observée lors de la mesure du potentiel libre. Ainsi, nous constatons que l'échantillon EA présente le spectre d'impédance avec la taille la plus faible, ceci correspond bien évident à la résistance la plus faible par rapport aux autres échantillons. En revanche, nous remarquons que le spectre le plus grand est obtenu avec l'échantillon EB. Cette tendance a été confirmée avec le tracé des diagrammes d'Evans.

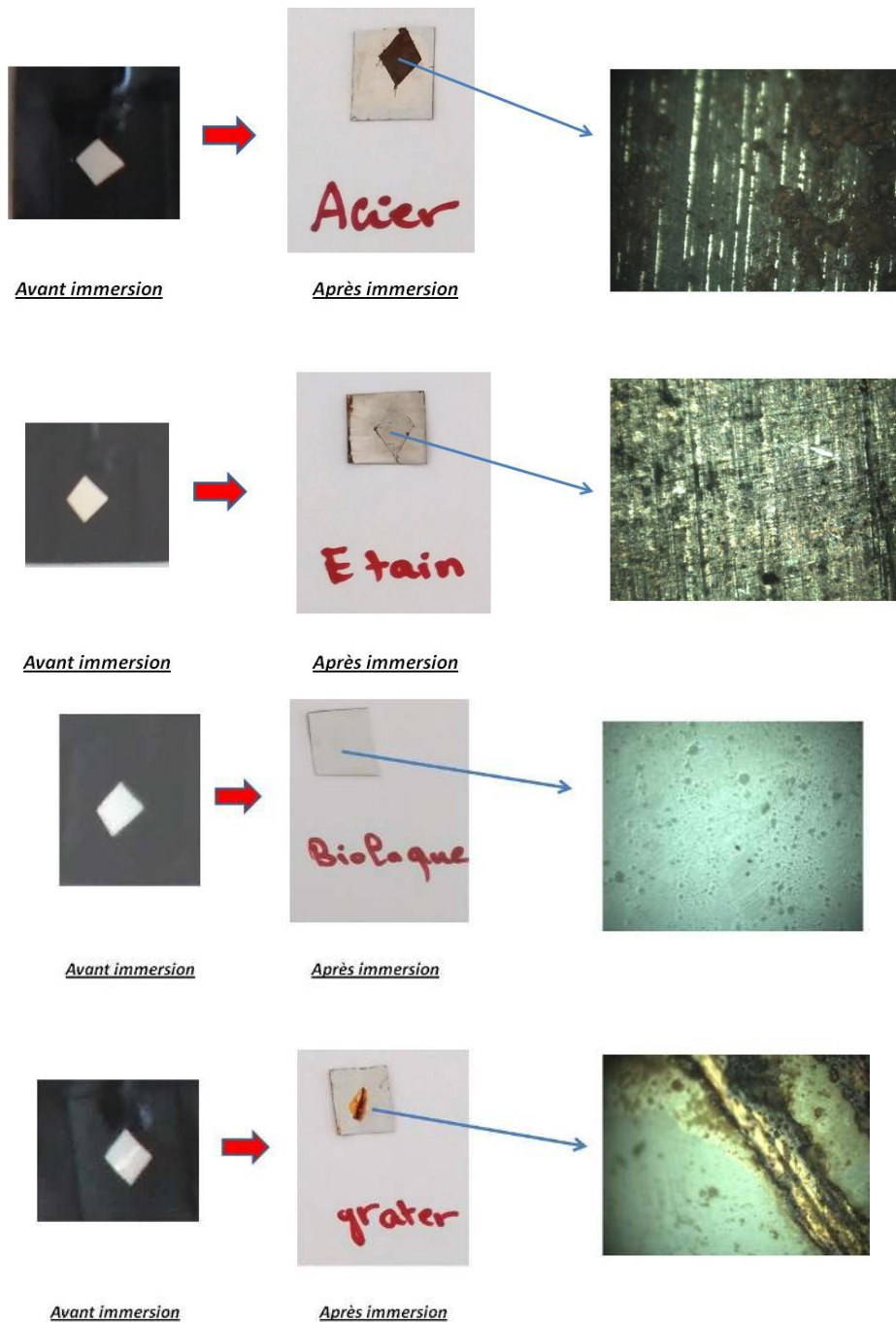
#### **D – Analyse de surface**

Afin de mettre en évidence l'état de surface des échantillons, après immersion dans la solution SSC, ces derniers ont fait l'objet d'observations macrographiques et micrographiques. Ces observations permettent dans un premier temps d'estimer le degré d'agressivité du milieu électrolytique et traduit ainsi la résistance de chacun des échantillons testés. Les résultats de cette observation sont représentés sur la Figure V.8 et la Figure V.9.



**Figure V.8 :** Macrographies traduisant l'état de surface du fer blanc après immersion dans la solution simulée SSC

Comme on peut le constater, les micrographies obtenues révèlent une attaque du matériau plus au moins prononcée. Elle diffère d'un type d'échantillon à l'autre. Ainsi, nous remarquons que l'échantillon le plus sévèrement attaqué est le EA (échantillon dont la surface de travail est de l'acier). Cette attaque, d'après les micrographies, est traduite pas une corrosion localisée avec présence des piqûres et d'une quantité importante de produit de corrosion du fer recouvrant la majeure partie de la surface.



**Figure V.9 :** Observation au microscope métallographique traduisant l'état de surface du fer blanc après immersion dans la solution simulée SSC

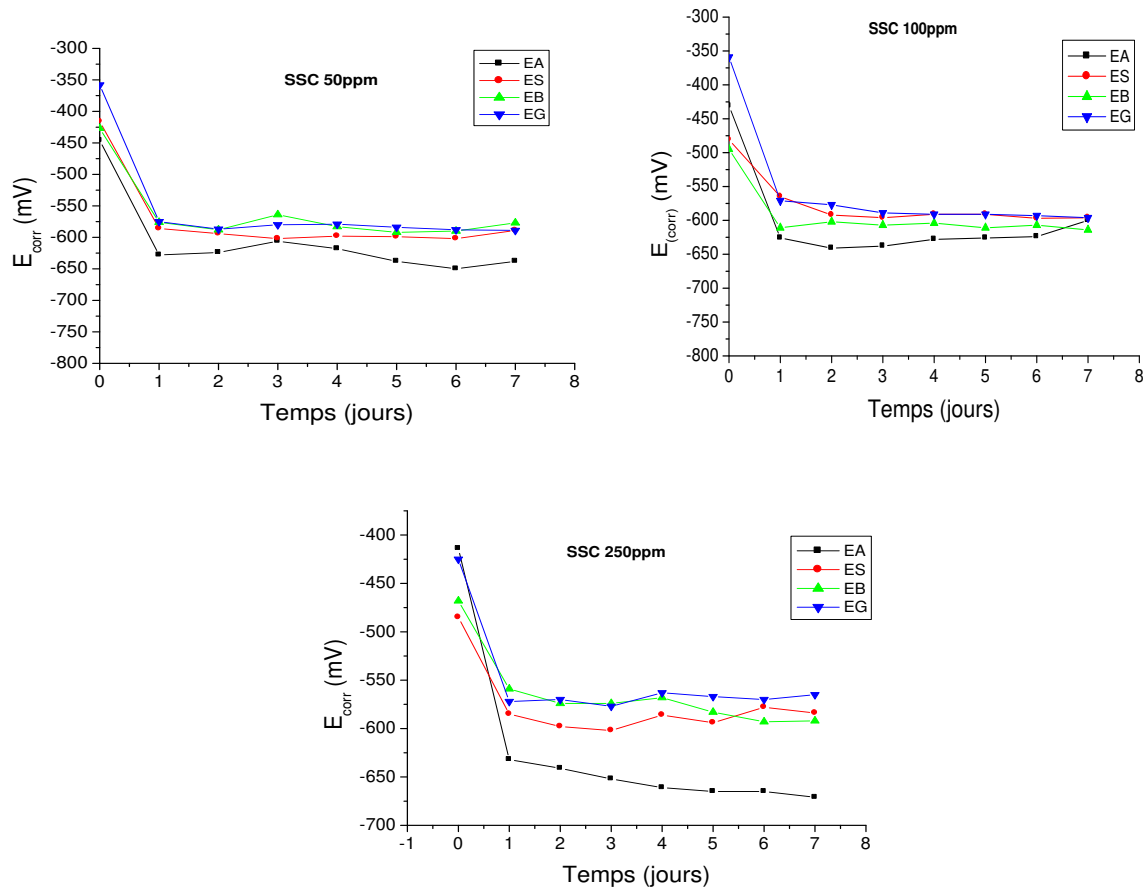
Les échantillons ES et EG ont subi aussi une attaque mais d'un degré moins que l'échantillon EA. Cependant l'échantillon EG, présentant un défaut de surface, s'avère le plus affecté que l'échantillon ES en raison de la formation d'une pile galvanique (Sn-Fe) qui induit un processus de corrosion dite « bimétallique ».

Concernant l'échantillon EB, fer blanc recouvert d'une couche de biolaque, celui-ci a subi l'attaque la plus faible, alors que dans la situation normale il ne doit subir aucune attaque car la biolaque doit jouer le rôle de revêtement protecteur, ce qui met en question la qualité de ces revêtements et par conséquent la qualité du métal d'emballage utilisé.

## 2- COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU FER BLANC EN PRESENCE DE L'INHIBITEUR (la propolis)

### A-Potentiel à circuit ouvert :

Les courbes traduisant l'évolution du potentiel de corrosion du fer blanc, dans la solution simulée SSC en présence de l'inhibiteur (la propolis) sont présentées par la Figure V.10.



**Figure V.10 :** Evolution du potentiel de corrosion du fer blanc dans la solution simulée SSC en présence de la propolis à différentes concentration

Comme nous pouvons le constater d'après l'allure des courbes, l'ajout de la propolis à la solution simulée SSC n'a pas vraiment d'influence notable sur l'évolution du potentiel libre durant la période d'essai. Ainsi nous constatons que, par rapport à la solution exempte d'inhibiteur, le sens d'évolution du potentiel est maintenu pour l'ensemble des échantillons est pratiquement le même :  $E_{corr}$  diminue dans les premières 24 heures puis il tend à se stabiliser pendant le reste de la durée d'immersion.

Les courbes de la Figure V-08 indiquent qu'en termes de comparaison entre les différents échantillons, c'est-à-dire différents états de surface, nous remarquons que pour les trois concentrations en propolis utilisées (50, 100, et 250 ppm) l'échantillon EA présente les valeurs

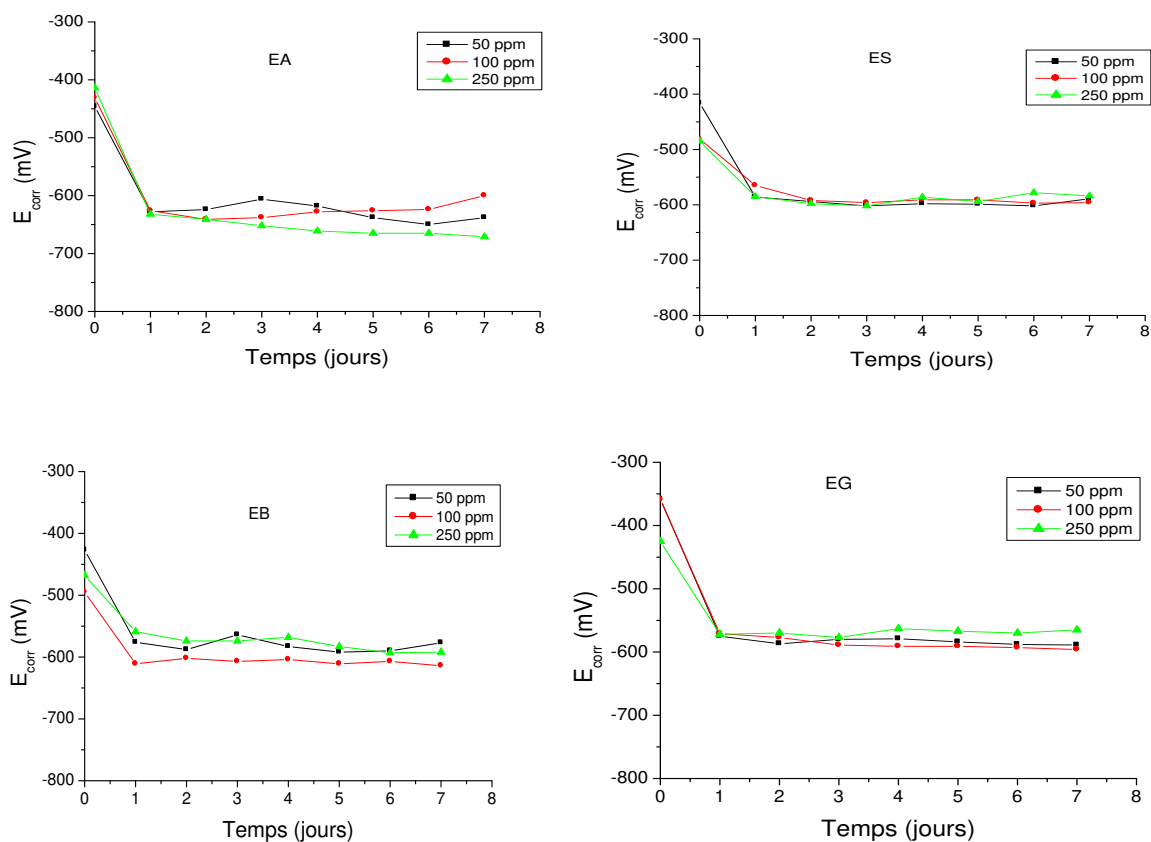
du potentiel les moins nobles, notamment pour la concentration 250 ppm. En contre partie, l'échantillon EG apparaît le mieux influencé par la présence de la propolis dans la solution agressif, car pour les trois concentrations utilisées il présente toujours les valeurs les plus nobles.

**Tableau V.6 :** Valeurs du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) du fer blanc dans la solution SSC en présence de la propolis à différentes concentrations

		$E_{corr}$ (mV)							
		0j	1j	2j	3j	4j	5j	6j	7j
EA	0ppm	-445	-642	-655	-660	-661	-671	-663	-660
	50ppm	-446	-628	-624	-606	-618	-638	-650	-638
	100ppm	-431	-626	-641	-638	-628	-626	-624	-600
	250ppm	-414	-632	-641	-652	-661	-665	-665	-671
ES	0ppm	-458	-490	-517	-548	-541	-537	-555	-561
	50ppm	-416	-586	-594	-602	-598	-599	-602	-589
	100ppm	-481	-565	-592	-596	-591	-591	-597	-596
	250ppm	-485	-585	-598	-602	-586	-594	-578	-584
EB	0ppm	-428	-472	-477	-490	-486	-494	-511	-526
	50ppm	-427	-576	-588	-564	-583	-592	-590	-577
	100ppm	-495	-611	-602	-607	-604	-611	-607	-614
	250ppm	-468	-559	-574	-574	-568	-583	-593	-592
EG	0ppm	-372	-561	-579	-584	-591	-599	-592	-602
	50ppm	-358	-575	-587	-580	-579	-584	-588	-589
	100ppm	-359	-571	-577	-589	-591	-591	-593	-596
	250ppm	-425	-572	-570	-577	-563	-567	-570	-565



En terme de concentration, et d'après les courbes de la Figure V.11, nous observons que le taux de la propolis ajoutée à la solution n'influe pratiquement pas les valeurs du potentiel notamment pour le cas des échantillons ES, EB et EG. En effet, à l'exception de l'échantillon EA, l'écart entre les valeurs de  $E_{corr}$  obtenues à la fin de l'immersion ne dépasse pas les 50 à 60 mV. A titre indicatif, et d'après le Tableau V.6, les valeurs du potentiel de corrosion à la fin de la période d'essai l'échantillon ES pour les concentrations en inhibiteur 50, 100 et 250 ppm sont respectivement -590, -585 et -580 mV soit un écart de moins de 10 mV. Pour l'échantillon EB ces valeurs sont un peu plus dispersées, elles sont égales respectivement à -605, -590 et -655 mV.



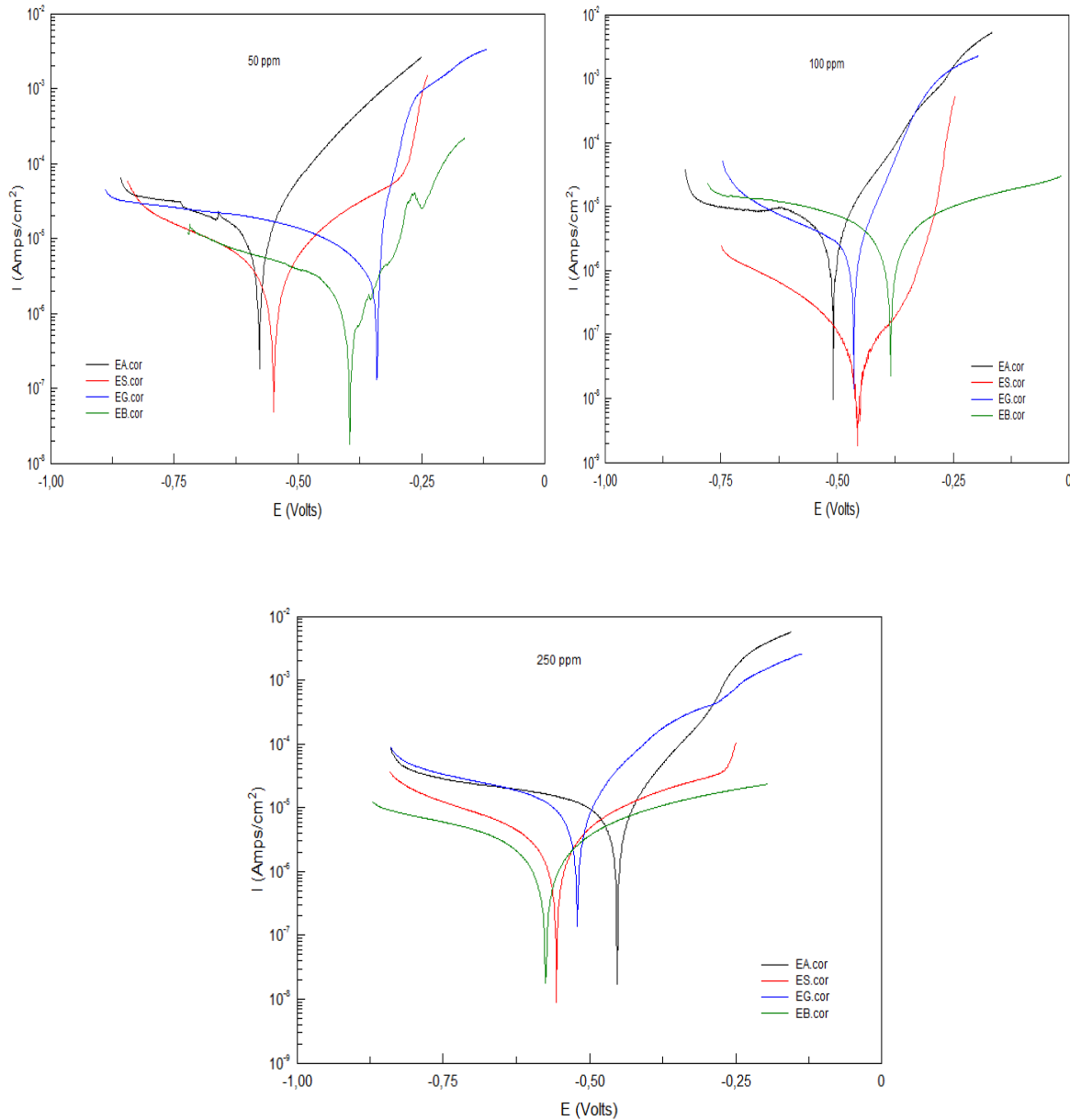
**Figure V.11 :** Effet de la propolis sur l'évolution du potentiel de corrosion du fer blanc pour différents états de surface

### **B – Courbes de polarisation potentiodynamiques**

Les courbes de polarisation traduisant l'effet de l'ajout de la propolis sur le comportement à la corrosion du fer blanc, avec différents états de surface, dans la solution simulée SSC sont présentées sur les Figure V.12 et V.13.

Contrairement au suivi du potentiel à circuit ouvert, le tracé des courbes de polarisation permet de mettre en évidence un effet plus au moins important de la présence de la propolis sur le comportement électrochimique du fer blanc.

Les courbes de la figure V.12 traduisent l'effet de l'inhibiteur sur le comportement de chaque échantillon pour les trois concentrations considérées. D'après ces courbes, et malgré la dispersion relative des résultats, nous avons à remarquer ce qui suit :



**Figure V.12 :** Courbes de polarisation traduisant le comportement électrochimique du fer blanc en présence de la propolis à différentes concentrations

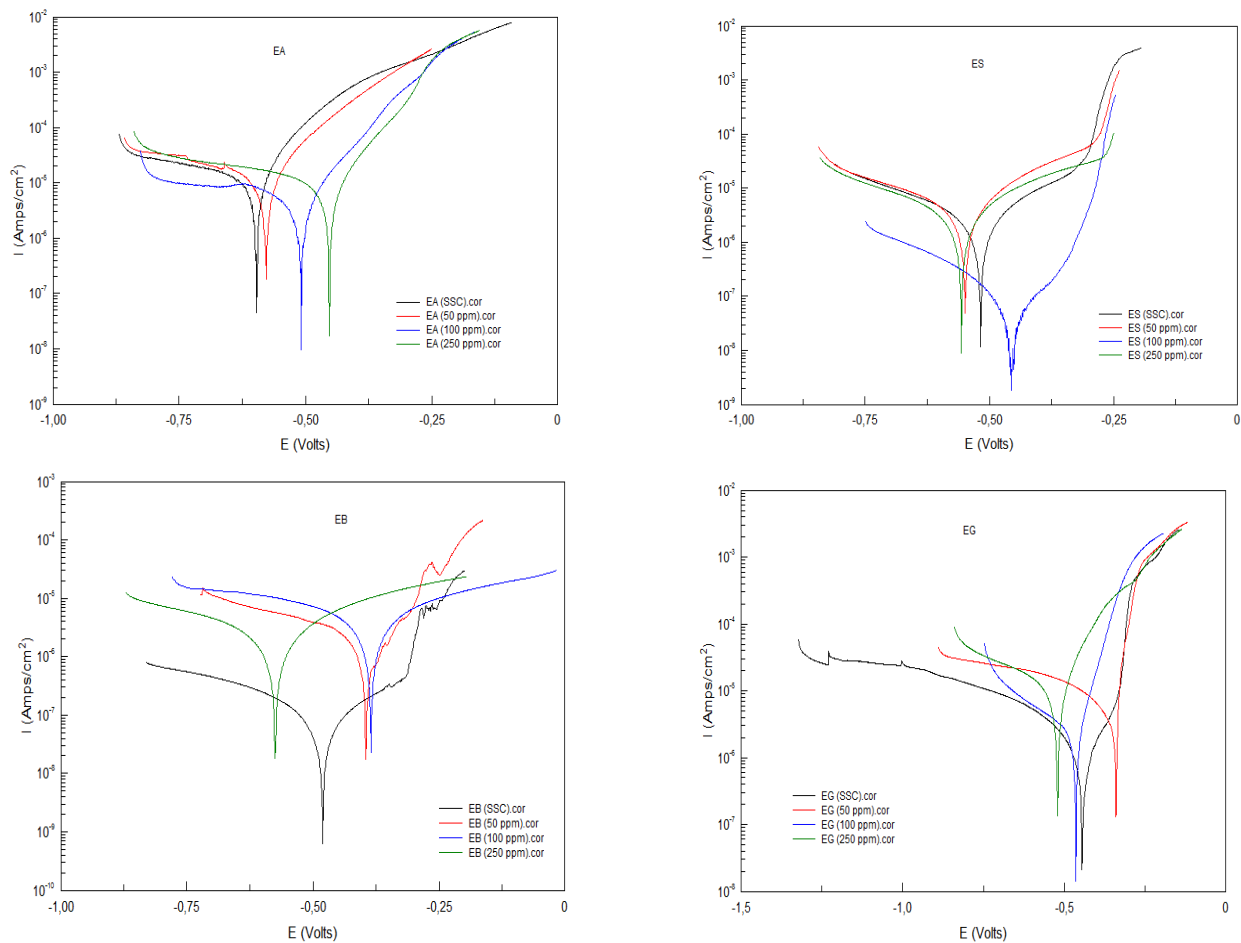
Par rapport aux deux autres échantillons, l'échantillon EA et l'échantillon EG présentent la résistance à la corrosion la plus faible pour les trois concentrations en inhibiteur utilisées, de ce fait leur densité de courant de corrosion est la plus élevée, notamment pour l'échantillon EA ;

- ✓ Les échantillons ES et EB semblent les plus résistants contre la corrosion dans la solution SSC avec inhibiteur notamment pour les concentrations 50 et 250 ppm. Les densités de

courant de corrosion  $i_{corr}$  obtenues pour ces deux échantillons sont les plus faibles. Le potentiel de piqûration  $E_p$  présente des valeurs relativement plus nobles

En termes d'effet de la concentration en inhibiteur sur le comportement électrochimique de chacun des échantillons, les courbes obtenues, Figure V.13, montrent ce qui suit :

- ✓ Dans le cas de l'échantillon EA l'effet protecteur de la propolis est de plus en plus intéressant avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Ainsi, plus le taux de l'inhibiteur est élevé plus le métal est moins électrochimiquement actif. Cet effet se traduit par une nette diminution dans la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  ainsi qu'un anoblissement remarquable des potentiels  $E_{pit}$  et  $E_{corr}$ .



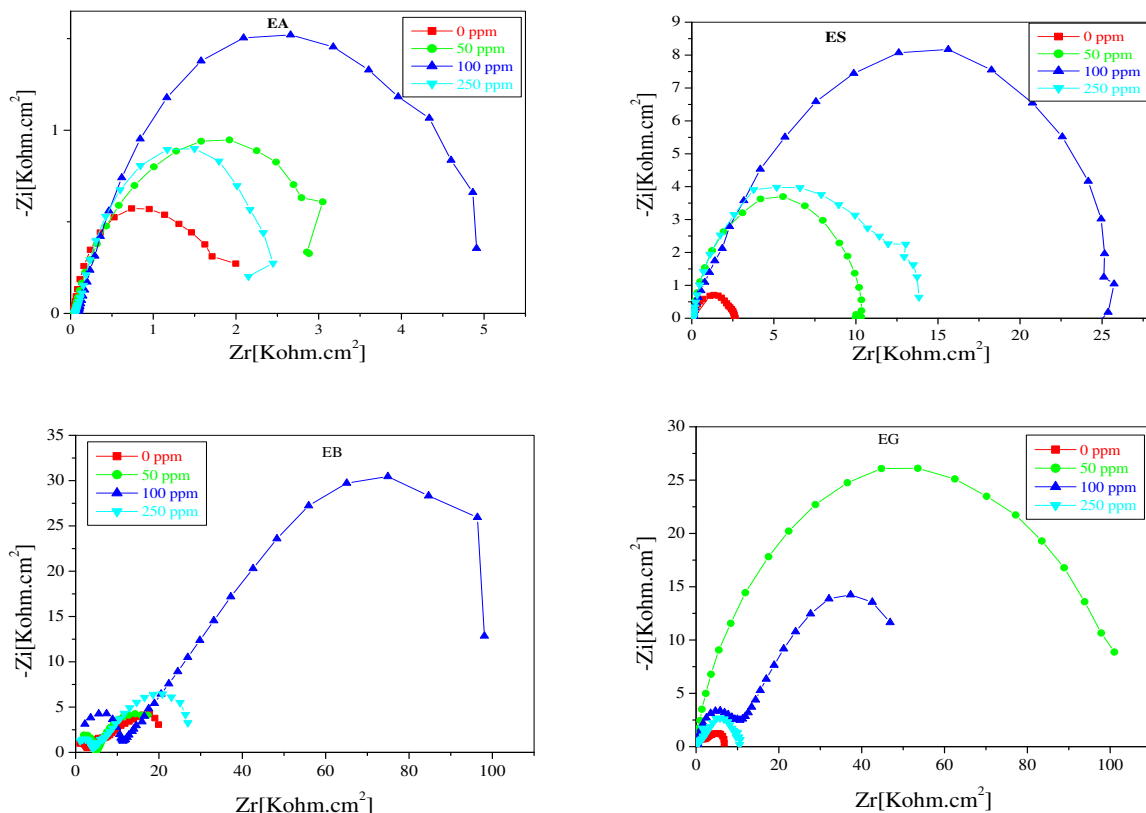
**Figure V.13 :** Courbes de polarisation traduisant l'effet de la propolis sur le comportement à la corrosion du fer blanc pour différents état de surface

- ✓ Pour l'échantillon ES la concentration en propolis assurant la protection recherchée est égale à 100 ppm. Pour les deux autres concentrations nous constatons un effet inverse, c'est-à-dire qu'en présence de l'inhibiteur à des concentrations égales à 50 et 250 ppm, le métal devient plus actif, la densité de courant obtenues dans ce cas est plus élevée que celle obtenue dans la solution exempte d'inhibiteur,

- ✓ Pour les cas des échantillons EB et EG il s'avère que l'ajout de la propolis n'a pratiquement amélioré les propriétés anti corrosion du fer blanc. Pour les trois concentrations utilise nous avons constaté une nette augmentation dans la densité de courant de corrosion par rapport à la solution sans inhibiteur ce qui correspond à une augmentation de l'activité électrochimique du métal.

### C –Spectroscopie d'impédances électrochimiques:

Les spectres d'impédance électrochimique traduisant l'effet de la propolis sur le comportement à la corrosion du fer blanc sont représentés par la Figure V.14 et la Figure V.15.



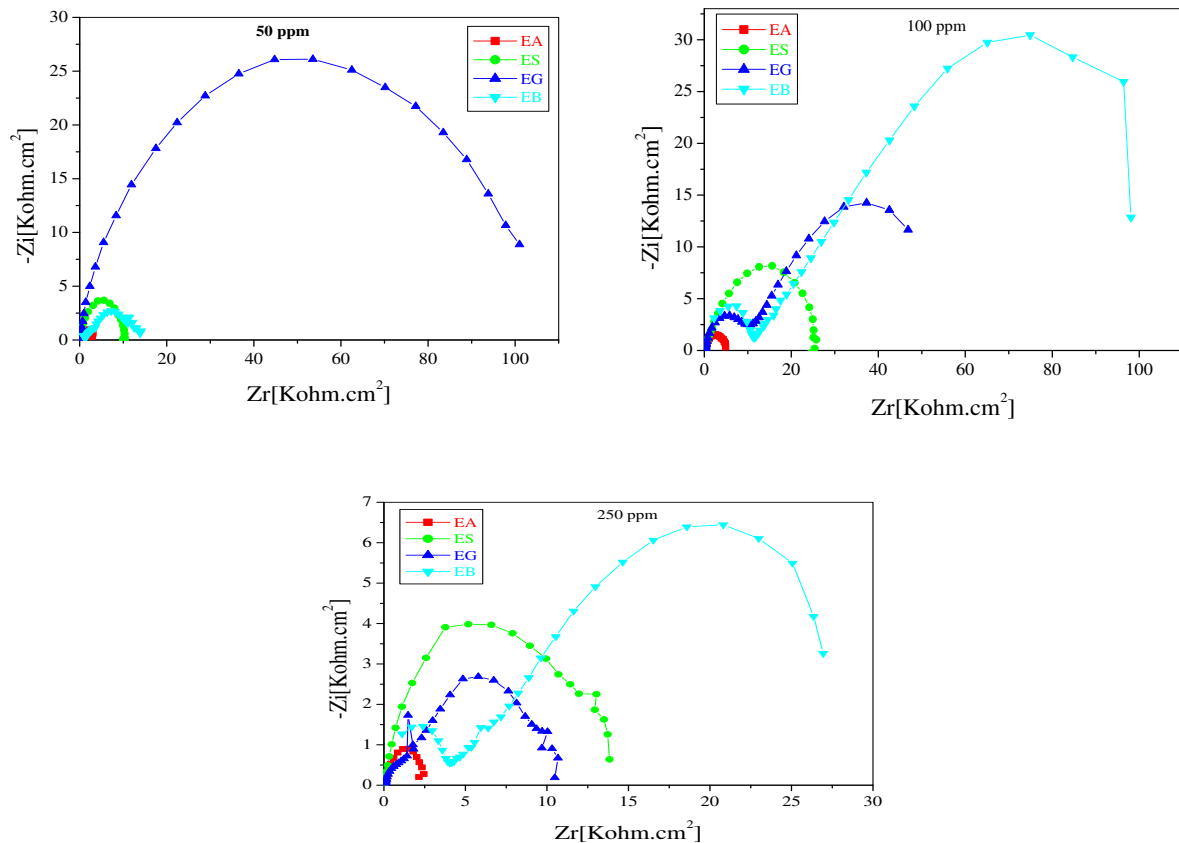
**Figure V.14:** Spectres d'impédances traduisant l'effet de la concentration en inhibiteur sur le comportement électrochimique des différents échantillons

Les digrammes de Nyquist présentés sur la Figure V.15 traduisent l'effet de la concentration en inhibiteur sur la résistance à la corrosion du fer blanc sous les différents états de surface considérés. D'après ces diagrammes nous constatons ce qui suit :

- ✓ Pour l'ensemble des échantillons et quelque soit l'état de surface, l'ajout de la propolis a permis d'améliorer considérablement la résistance à la corrosion. C'est-à-dire que cette dernière a parfaitement joué son rôle d'inhibiteur de corrosion.
- ✓ L'efficacité inhibitrice de la propolis dépend de la concentration utilisée, cette dépendance diffère d'un échantillon à l'autre.

- ✓ Pour les cas des échantillons EA, ES et EB la meilleure protection est assurée pour une concentration en propolis égale à 100 ppm. Les spectres obtenus pour cette concentration présentent la taille la plus grande.
- ✓ Pour l'échantillon EG l'effet protecteur maximal de la propolis est assuré pour une concentration égale à 50 ppm.

Les spectres de Nyquist présentés sur la Figure V.15 expriment l'effet de l'inhibiteur pour les trois concentrations utilisées tout en permettant de comparer entre les quatre états de surface considérés.



**Figure V.15 :** Spectres d'impédances obtenus pour les différents échantillons dans la solution SSC pour différentes concentrations en inhibiteur

D'après la forme et la taille des spectres obtenus nous constatons l'existence d'une grande dispersion dans les résultats des mesures EIS réalisées. Ceci ne nous empêche guère de noter les observations importantes suivantes :

- ✓ Par rapport aux autres échantillons, l'échantillon EA présente le spectre d'impédance de taille la plus faible pour toutes les concentrations en propolis utilisées : 50, 100 et 250 ppm. Donc, même en présence de l'inhibiteur il demeure le moins résistant vis-à-vis de la corrosion dans la solution SSC,

- ✓ L'échantillon EB apparait le mieux résistant en présence de la propolis pour des concentrations égales à 100 et 250 ppm, il présente donc les spectres les plus grands,
- ✓ Pour la concentration la plus faible en propolis (50 ppm) l'échantillon EG est le mieux protégé,
- ✓ Pour l'échantillon ES, il présente une résistance à la corrosion intermédiaire entre l'échantillon EA et les échantillons EB et EG, il présente ainsi des spectres de Nyquist d'une taille moyenne pour les trois concentrations en inhibiteur.

#### D – Analyse de surface

Les résultats des observations macrographiques et micrographiques traduisant l'état de surface des différents échantillons après immersion dans la solution SSC contenant la propolis à différentes concentration sont présentés sur les Figures V.16 et V.17.

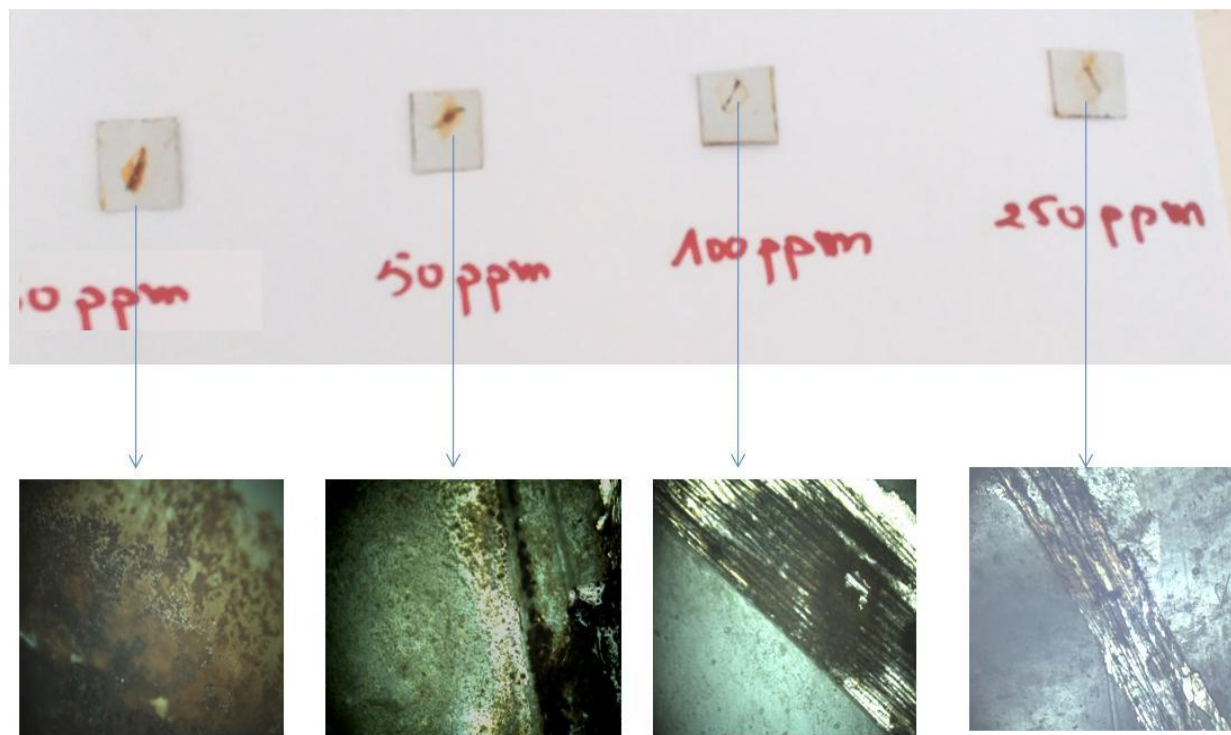
D'après les macrographies de la figure V-16 nous pouvons facilement constater que pour l'ensemble des échantillons la présence de l'inhibiteur à permet de réduire notablement l'agressivité de la solution SSC ayant comme origine bien entendu les ions chlorures ( $[Cl^-] = 1.16$ ) et les protons  $H^+$  (pH = 4.18).



**Figure V.16 :** Macrographies traduisant l'état de surface du fer blanc après immersion dans la solution simulée SSC en présence de l'inhibiteur

Ainsi, et d'après ces macrographies nous constatons une nette différence entre l'état de surface des différents échantillons après immersion dans les milieux considérés. En présence de l'inhibiteur il apparait que la surface du fer blanc est moins attaquée.

L'état de surface reflétant d'une manière plus marquante l'effet protecteur de la propolis est bien ce lui de l'échantillon EG, Figure V.17. D'après cette figure, on constate que la propolis a bien joué son rôle d'inhibiteur de corrosion. Son action inhibitrice est de plus en plus intéressante avec l'augmentation de la concentration.



**Figure V-17:** Effet protecteur de la propolis contre la corrosion du fer blanc comportant un défaut de surface sous forme de griffure

Les micrographies obtenues après observations au microscope optique métallographique ont permis de révéler l'attaque violente du matériau immergé dans la SSC sans inhibiteur. Cette attaque est traduite par la formation des piqûres de corrosion, due aux ions chlorures, ainsi que la présence d'une grande quantité de produit de corrosion. En revanche, les micrographies obtenues pour les échantillons immergés dans la solution contenant de la propolis sont beaucoup moins attaqués, voir inattaqués. Nous remarquons dans ce cas l'absence totale des sites anodiques et des produits de corrosion sur la surface métallique.

### 3- DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS

#### 3.1. Comportement électrochimique en absence de la propolis

D'après les résultats obtenus concernant le comportement électrochimique du matériau nous avons remarqué une certaine concordance entre les différentes techniques de caractérisation utilisées : mesures du potentiel à circuit ouvert, tracé des courbes de polarisation et mesures des impédances électrochimiques.

Concernant l'effet du milieu électrolytique nous avons constaté, d'après les mesures du potentiel OCP, que le fer blanc dans le concentré de tomate CT apparaît moins actif que dans la solution simulée SSB, ainsi les mesures effectuées indiquent que le potentiel des quarts différents échantillons est relativement plus noble dans le concentré de tomate que celui dans la SSB.

Ceci peut être expliqué par la différence dans la vitesse des mécanismes de transport de matière au sein des deux milieux utilisés. En effet, la conduction ionique des espèces électro actives dans le concentré de tomate, considéré comme milieu poreux, doit être différente que celle dans la solution simulée. La présence des pores influe sur le mécanisme de diffusion en empêchant le déplacement des ions oxydants ainsi que les produits d'oxydation ce qui réduit la vitesse des réactions électrochimiques partielles. Cette tendance a été bien confirmée par la technique des impédances électrochimiques qui donne plus de renseignements sur la cinétique des réactions de corrosion dans les milieux électrolytiques que la technique de polarisation potentiodynamique.

Pour l'effet de l'état de surface, l'ensemble des techniques utilisées a donné des résultats en parfaite concordance concernant le comportement électrochimique des quatre différents échantillons. Ainsi, nous avons constaté, dans l'ensemble, que l'échantillon à surface en acier (EA) présente l'activité électrochimique la plus élevée par rapport aux autres échantillons et dans les deux milieux électrolytiques considérés. Cela apparaît logique car, par rapport à l'échantillon en étain (ES) et en se référant à la table des potentiel redox standard, nous remarquons que le potentiel du fer ( $E_{(Fe^{2+}/Fe)} = -0.44 \text{ mV/ENH}$ ) est moins noble que celui de l'étain ( $E_{(Sn^{2+}/Sn)} = -0.14 \text{ mV/ENH}$ ). En effet, les résultats obtenus sont en accord avec le diagramme de Pourbaix des deux métaux. Quant à la différence par rapport à l'échantillon présentant un défaut de surface (EG), celle-ci est attribuée bien entendu à la différence en l'aire métallique en contact avec l'électrolyte (surface anodique) qui est beaucoup plus faible que celle dans l'échantillon EA et ES.

Pour ce qui de l'échantillon à surface recouverte avec la biolaque (EB), ce dernier est le moins électrochimiquement actif par rapport aux autres, car la présence de la couche de biolaque assure l'isolation électrique de la surface métallique ce qui empêche le transfert de charges au niveau de l'interface métal-solution, ceci a été bien illustré par les diagrammes d'impédances obtenus.

Le comportement à la corrosion du matériau étudié mis en évidence par les trois méthodes de caractérisation a été confirmé par l'analyse de surface. En effet l'observation au microscope optique métallographique de la surface des différents échantillons confirme l'agressivité de la solution SSB. L'attaque la plus prononcée est celle observée sur la surface de l'échantillon EA, en revanche l'échantillon à recouvert de biolaque (EB) présente la surface la moins attaquée. En effet, ce dernier, et vu le rôle isolant de la biolaque, doit présenter une surface parfaitement intacte, ce pendant les observations microscopiques à des grossissements élevés ont permis de mettre en évidence la présence de plusieurs défauts sur cette couche de revêtement, ces défauts sont d'origine soit d'un vieillissement du film soit de la qualité du film lui-même, cela reste à confirmer.



### 3.1.1. Action inhibitrice de la propolis

D'après les résultats obtenus, l'analyse électrochimique a permis de détecter une action inhibitrice intéressante de la propolis contre la corrosion du fer blanc dans la solution simulée SSC. Cependant, cette action diffère d'un échantillon à l'autre et la concentration assurant le taux d'inhibition maximal est distincte selon l'état de surface de l'échantillon.

En effet comme dans le cas de l'analyse dans la solution en absence de l'inhibiteur les résultats de la mesure de potentiel de corrosion sont en parfaite concordance avec les résultats de la mesure des impédances électrochimique concernant l'évolution du comportement à la corrosion de matériau étudié dans la solution simulée en présence de la propolis à différentes concentrations. Ainsi nous avons constaté qu'en termes de comparaison entre les différents états de surface la présence de la propolis n'influe pas trop sur le potentiel du matériau. Pour une concentration en inhibiteur de 50 ppm l'échantillon EA présente toujours le potentiel de corrosion le moins noble par rapport au reste des échantillons qui présente des valeurs proches. Pour les concentrations 100 et 250 ppm tous les échantillons présentent pratiquement les mêmes valeurs.

Pour ce qui est de la polarisation potentiodynamique, nous avons constaté d'après les courbes tracées, que l'inhibiteur présente une action assez intéressante dans les cas de l'échantillon EA et l'échantillon ES, sa présence permet de réduire d'une manière significative la densité de courant de corrosion. Le maximum d'inhibition est obtenu pour une concentration de 250 ppm dans le cas de l'échantillon EA et une concentration de 100 ppm pour l'échantillon ES. En revanche, l'allure des courbes de polarisation obtenus dans le cas des échantillons EG et EB indique que l'ajout de la propolis présente l'effet contraire, car en sa présence dans la solution nous avons remarqué une nette augmentation de la densité de courant par rapport à la solution sans inhibiteur et cela pour les trois concentrations utilisées.

Les mesures d'impédances électrochimiques ont donné des résultats différents de ceux de la polarisation, les diagrammes SIE obtenus indiquent un effet anticorrosion de la propolis pour l'ensemble des échantillons, cependant cet effet évolue d'une manière différente d'un échantillon à l'autre en fonction de la concentration. Pour les échantillons EA, ES et EB l'effet inhibiteur maximal est obtenu pour une concentration de 100 ppm, pour l'échantillon EG la protection maximale est assurée pour une concentration.

Malgré la dispersion des résultats obtenus par voie électrochimique nous affirmons que la présence de la propolis dans la solution SSB a plus ou moins inhibé la corrosion du fer blanc, car son effet protecteur a été mis en évidence par l'analyse de surface. Ainsi, les observations réalisées indiquent qu'en présence de la propolis la surface des échantillons est beaucoup moins attaquée, l'exemple type est celui de l'échantillon présentant le défaut de surface (EG). D'après ces observations nous avons constaté que la propolis forme un dépôt, qui peut être le résultat d'une

adsorption chimique ou physique, à la surface du matériau et assure son isolement du milieu électrolytique.

# *Conclusions*

## COCLUSION GENERALE

Cette étude avait comme objectif principal, d'une part, de réaliser une caractérisation électrochimique du comportement du fer blanc en contact de deux milieux électrolytiques distincts : concentré de tomate et solution aqueuse simulant les conditions d'acidité et de salinité de ce concentré, et d'autre part, d'évaluer l'action inhibitrice d'un composé naturel qui est la propolis d'Algérie. A son achèvement nous avons à mentionner les conclusions importantes suivantes :

*De la synthèse bibliographique, il ressort que :*

- ✓ La corrosion est l'un des modes de dégradation le plus important des boites de conserves métalliques, car elle provoque la diminution de la durée de conservation des aliments d'une part et, d'autre part, elle modifier leurs propriétés nutritives ce qui peut mettre la santé du consommateur en danger,
- ✓ La corrosion des emballages métalliques dépend à la fois des propriétés physicochimiques de l'aliment à conserver (le contenu), et celles du matériau d'emballage (le contenant). La présence des défauts sur les boites est l'un des facteurs le plus fréquent permettant le déclenchement du processus de corrosion.
- ✓ La protection contre la corrosion des boites de conserves peut être effectuée soit en améliorant les propriétés anticorrosion du métal d'emballage soit en diminuant l'agressivité de l'aliment à conserver,

*D'après les résultats obtenus par voie expérimentale nous notons ce qui suit :*

- ✓ L'utilisation d'une solution simulant les conditions du pH et de salinité du concentré de tomate nous a permis, dans une large mesure, de reproduire les conditions physicochimiques dans lesquelles se trouve le fer blanc en contact de l'aliment,
- ✓ L'activité du fer blanc sous les différents états de surface considérés est légèrement supérieure dans la solution simulée que dans le concentré de tomate (milieu réel),
- ✓ L'état de surface du métal d'emballage joue un rôle très important sur le mécanisme de corrosion. La présence d'un défaut de surface provoque une grave diminution de la résistance à la corrosion du contenant est induit le mécanisme d'une corrosion localisée,
- ✓ Les essais électrochimiques ainsi que la caractérisation de surface du matériau étudié ont permis de mettre en évidence la présence des défauts sur le revêtement de surface des emballages commercialisés localement.
- ✓ L'utilisation de la propolis a permis d'améliorer d'une manière significative la résistance à la corrosion du fer blanc notamment en présence des défauts de surface,

- ✓ Les observations au microscope ont montrés que la propolis s'adsorbe à la surface métallique et forme un dépôt isolant assurant la protection recherchée.

## **PERSPECTIVES**

A travers ce travail expérimental nous avons, pu dans un premier temps, évaluer le comportement électrochimique d'un métal d'emballage d'un produit commercialisé localement, il s'agit d'un concentré de tomate nommé « La Rossa » produit par l'entreprise *S.I.C.A.M* au niveau de Blida. Notre objectif était de tester l'effet protecteur d'un inhibiteur écologique, qui est la propolis d'Algérie, afin d'améliorer la résistance à la corrosion de métal d'emballage et d'augmenter ainsi la durée de conservation de l'aliment.

Les résultats obtenus étaient assez encourageants car la propolis à prouvé un effet anticorrosion intéressant. De ce fait, nous pensons enchaîner ce nouveau axe de recherche par des travaux futurs concernant le test d'autres molécules inhibitrices efficaces, fiables et écologiques d'une part, et d'autre part de réaliser des revêtements sur le métal pouvant améliorer ses propriétés anticorrosion.

# Références bibliographiques

[1]. **Y. Pelletier**[en ligne].[S. J.] ,*revêtement intérieur pour emballage métallique*,10/06/2000 [consulter le 28/06/2019].

Disponible à l'adresse : « <https://www.techniques-ingenieur.fr> »

[2]. **R. Lefaux**, *L'industrie du fer blanc et des emballages métalliques : contribution à l'étude des problèmes que pose la fabrication actuelle des boîtes métalliques hermétiques et stérilisées pour conserves alimentaires*. Note et rapport. Paris : 1947.

[3]. Comité européen des résines époxy-juillet 2015.

[4]. **A. Boussah** , *Etude expérimentale des paramètres influents le sertissage des boîtes métalliques* ,cas de l'unité BENPACK-Batna. Mémoire de magister. Université de Batna, 2007.

[5]. **Ph. Aubrun**, *Les méthodes d'essai de corrosion dans le domaine du fer blanc*. *Le renevue de métallurgie-Cit* : Mars 1988.

[6]. **B. Othenin** , *Matériau&Technique*. *Conserverie protection contre la corrosion de la boîte métallique*. Vol, 70, N° 1-2 1982, pp 5-8.

[7]. **D. Deschamps**, *Régulation d'une ligne d'étamage électrolytique*. Thèse de doctorat. Université de Lille, 1998.

[8]. **S. Latieule**, *Des revêtements à base de peau de tomate*, novembre, 2013.

[9]. **Dr. H. Bensabra**, cour module de corrosion TEC 749, université de Jijel.

[10]. **C. Chinogurei**, " *propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'aluminium*", Mémoire master académique université de Annaba, 2018.

[11]. **H. El Bakouri** , *Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique*, Mémoire pour du DESA. Université Mohammed 1 – oujda. 2008.

- [12]. **R. Mehibil**, *Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques nouveaux inhibiteurs, dits non polluants, sur la corrosion de deux types d'alliages d'aluminium*, mémoire de Magister Université de Skikda, 2008.
- [13]. **J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, P. Combrade**, *Métallurgie, du minerai au matériau*, Dunod, 2002, p. 960.
- [14]. **B. Lefevre**, *Corrosion des aciers revêtus de Zinc dans les zones confinées des carrosseries automobiles*, Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, Paris VI 2014.
- [15]. **Smith, C.A**, *The Corrosion Story, Zinc, Lead and Aluminum, Anti-Corrosion*, 1977, Part 3, Vol. 24, pp.13-15.
- [16]. **F.lekmine**, *Etude de la corrosion sous contraintes dans les pipelines*, Mémoire de magister, université de Biskra 2012.
- [17]. **L. Denguir**, *caractérisation et modélisation de l'état mécanique et microstructurale de sous couche affecter par l'usinage de finition du cuire et impact sur la résistance à la corrosion*, thèse de doctorat paris 2016.
- [18]. **S. Marmi**, «*Effet des inclusions de sulfures sur la corrosion des aciers au carbone*», Mémoire magister, Université de Biskra, 2003.
- [19]. **H.marmi**, *Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs*, thèse de doctorat université de Biskra ,2017 .
- [20]. **S. Saadoune**, *Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction*, mémoire de magister, université de Setif ,2010
- [21]. **Ophelie Mwendo kabayo**, *Etudes de solubilisation des under-flow du décanteur 41 des usines à cuivre de Kolwezi*, Mémoire de fin d'étude, Université de Kolwezi - Gradué en sciences appliquées de l'ingénieur , 2015.
- [22]. **Z.A. Iqra**, *Corrosion-Occurrence and Prevention*, Journal- Chemical Society of Pakistan 40(4) · June 2018 with 1,726 Reads.
- [23]. **I.Vervisch-Fortuné**, *sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion des armatures dans le béton*, thèse de doctorat , l'université de , 2009 .
- [24]. **A. Habchi**, *étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier xc52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondent dans un milieu h2so4 20%*, mémoire



master académique, université de Ouargla, 2013 .

[25]. **B. Grosogeat, P. Colon**, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires Date de création du document ,2009-2010 .

[26]. **F. Miomandre ,S.Sadki ,P.Audebert ,R.Méallet-Renault**, *Electrochimie - Des concepts aux applications,Cours et exercices corrigés*, 3e édition,2014.

[27]. **G. J. Benitez, P. A.Cirillo, M.Gines**, “*Internal corrosion in tinplate cans*”, 16th IAS Rolling Conference, pp. 583-590, Buenos Aires, Argentina, 2016.

[28]. **N. A. Abdel-Rahmane**, “*Tin-Plate Corrosion In Canned Foods*”.Journal of Global Biosciences 4(7), pp. 2966-2971, 2015.

[29].**FAO 2003** « *projets de code d’usages pour la prévention et la réduction de la contamination des aliments en conserve par l’étain* ».

[30] .**Meghit berezzog. Ali, Zaoui. Oussama**. *Synthèse des pyrazoles 3,5 – disubstitué à partir des chalcones : « Application à l’inhibition de la corrosion en milieu acide* , Mémoire de master, Université de Saïda, 2018.

[31] .**B. Mezhoud**, *Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers*, Mémoire de magister, Université de Mentouri-Constantine, 2011.

[32] .**H. Messaoudi, Nouvelle** *voie d’inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine : « corrélation entre la simulation par la DFT et l’étude expérimentale* », Mémoire de magister, Université de Skikda, 2014.

[33]. **D. Landolt**. *Traité des matériaux : « corrosion et chimie de surfaces des métaux* », 1997.

[34]. **Ing.Florina costantin** ,*Etude de l’efficacité d’inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*,Thèse de doctorat,Université de Pitesti-Roumanie, 2011.

[35]. **P. Bommersbach**, *Evolution des propriétés d’un film inhibiteur de corrosion sous l’influence de la température et les conditions hydrodynamiques : « caractérisation par techniques électrochimiques* », Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2005.

[36]. **O. Dob** , *Formulation d’une solution aqueuse anti –corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne*, Mémoire de magister. Université de Skikda ,2008.

[37]. **S.Dekkouch, B.Bouزيد** , *Etude du phénomène d'entartage et de son inhibition par la méthode de dégazage contrôlé du CO<sub>2</sub>* ,Mémoire de master ,Université de Bejaia, 2014.

[38]. **C. Fiaud**, *Inhibiteur de corrosion- vieillissement*, cor 1005, 14 pp.Fr, 1990.

[39] **.T. Monsempes**, *Corrosion de l'acier par des pétroles contenant des acides naphtheniques recherche d'uneméthode de mesure de la vitesse instantanée de corrosion*, Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, France, 2000.

[40] **.C. Ribaut**, *Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée*, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III-Paul Sabatier, France, 2008.

[41] **.E. Aglzim**, **Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile a combustible en charge \_ Evaluation de l'influence de l'humidité**, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincare Nancy 1, France, 2009.

[42] **J. Ntienoue**, **Étude, caractérisation et suivi électrochimique de la surface de l'acier inoxydable 254 SMO en milieux aqueux naturels amazoniens**, Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.

[43]. **w. Berkani**, *Modélisation des spectres d'impédance électrochimique par circuits électriques équivalents. Application à la cémentation du cadmium sur électrode à disque tournant*, mémoire de master, université de Bejaia ,2014.

[44]. **I. Ichchou**, *Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38*, mémoire de magister, université de Tlemcen ,2011.

[45]. **M .Debabe, F.Toumi-Benahi et M.M.Dif** , *Antioxydant activity of propolis of West Alegria*. Vol 15, pp 230-234, 2017.

[46]. **Laboratoires y venspo N Roy**.

[47]. **B .Wallez**. *Natura plantes : « propolis »*. 5 juin 2019.

[48]. **Ait.soura chania, Mecellem et Hcene**, *Etude comparative des paramètres physico-chimique et propriétés antioxydantes des produits de la ruche : « gelée royale, miel, pollen, propolis et cire d'abeille »*, Mémoire de master, Université de Bejaia, 2017.

[49]. **Bachdad. Hichem**, *Etude de la composition chimique et évaluation biologique de la propolis de plusieurs régions de Tlemcen(Algérie)*, Mémoire de master, Université de Tlemcen, 2017.

**[50]. N. Bensalah, A. Belhadj, *Etude comparative du contenu en polyphénols totaux et de l'activité antimicrobienne de trois extraits de la propolis locale*, Mémoire de master, Université de Mostaganem, 2018.**

**[51]. Règlement (CEE) n° 1764/86 de la Commission du 27 mai 1986 fixant des exigences minimales de qualité pour les produits à base de tomate.**