

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie des procédés des matériaux**

*Étude de l'activité de caféine extrait de  
marc de café dans l'inhibiteur de la  
corrosion acide d'un acier*

**Présenté par :**

- MEHALLI AMINA
- BELAICHA FATMA ZOHRA

**Encadré par :**

Mme. Dr. H HAMITOCHE

Année universitaire 2017/2018



## *Remerciements*

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné le privilège et la chance d'étudier et de suivre le chemin de la science.

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire d'électrochimie et corrosion Université de Blida 1.

Ce travail a été réalisé sous la direction de madame Dr. HAMITOUCHE, que je remercie très vivement, d'avoir proposé, dirigé et suivi ce sujet de recherche. Je l'exprime mes remerciements les plus sincères, pour m'avoir offert la chance de travailler avec elle et sous sa direction scientifique. Je la remercie pour son soutien et encouragement, ainsi que pour ses conseils, sa disponibilité et sa gentillesse.

On remercie vivement les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à remercier vivement Mr A.Khelifa, professeur à l'université de Blida 1 et le responsable de laboratoire d'électrochimie et corrosion.

Mes vifs remerciements Mr. BOUTOUMI pour coopérer avec nous dans la réalisation de ce travail parfaitement, et aussi un grand remerciement à laboratoire de SDM de département de mécanique à l'université de Blida 1.

Pour finir, je tiens à remercier du fond du cœur ma famille qui n'ont cessé de m'encourager tout au long de ces années d'études, et qui ont toujours été présents pour moi et mes amis de notre promo spécialement lebel Bachir et ouadada Hocine.

## Dédicace

A ma très chère mère

A mon père

A mes sœurs (Fatiha, Souad et Zahra)

A mes frères (Cherif, Mahieddine et Djamel)

A ma belle-sœur(Fatma)

A toute ma famille

A mes meilleurs amis (es) qui ont partagés avec moi les bons et les mauvais moments durant mes études.

Pour leur présence à tous les instants,

Pour le soutien qu'ils m'ont apporté, Avec toute mon affection et ma reconnaissance.

A tous ceux qui me sont chers ;

Je dédie ce travail

Amina,





## Dédicace

A ma très chère mère

A mon père

A Ma chère sœur (Alia)

A mes frères (Mohamed, Amer, Hakim, Nouredine, Abdallah)

A ma belle-sœur (Hafida)

A toute ma famille

A mes meilleurs amis (es) qui ont partagés avec moi les bons et les mauvais moments durant mes études.

Pour leur présence à tous les instants,

Pour le soutien qu'ils m'ont apporté, Avec toute mon affection et ma reconnaissance.

A tous ceux qui me sont chers ;

Je dédie ce travail



Fatma Zohra

## ملخص

في هذا العمل، ركزنا أولاً على استخراج الكافيين من مخلفات الشاي والقهوة وتوصيفها الفيزيوكيميائي، وثانياً، درسنا تأثير الكافيين على تثبيط الفولاذ الطري في HCl 1 M بطريقة الجاذبية. تمت دراسة تأثير تركيز الكافيين ودرجة الحرارة ووقت الغمر على قوة تثبيط الكافيين. تم تقييم خط التحاور لشرح آلية تثبيط وتفاعلات المعدن مع المانع. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن الكافيين لنوعين من النفايات الصلبة لديه كفاءة مثبطة مثيرة للاهتمام من ترتيب 90٪، وتتأثر هذه الكفاءة من خلال مختلف المعايير التي تمت دراستها. الكلمات المفتاحية: الكافيين، القهوة، نفايات الشاي، مانع التآكل.

## Résumé

Dans ce travail nous nous sommes intéressés premièrement à l'extraction de caféine de déchet de thé et de marc de café et leur caractérisation physicochimique, en deuxième lieu on a étudié l'effet de la caféine sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans HCl 1 M par la méthode gravimétrique. L'influence de la concentration en caféine, de la température et de la durée d'immersion sur le pouvoir inhibiteur de caféine a été étudiée. L'isotherme d'adsorption a été évaluée pour expliquer le mécanisme d'inhibition et les interactions métal-inhibiteur.

Les résultats obtenus montrent que la caféine de deux déchets solides possède une efficacité inhibitrice intéressante de l'ordre de 90 %, cette efficacité est influencée par les différents paramètres étudiés.

Mots clés : caféine, marc de café, déchet de thé, inhibiteur de corrosion.

## **Abstract**

In this work, we focused first on the caffeine extraction of tea waste and coffee grounds and their physicochemical characterization. Secondly, we studied the effect of caffeine on the inhibition of corrosion of the tea mild steel in HCl 1 M by gravimetric method. The influence of caffeine concentration, temperature and immersion time on the caffeine inhibitory power was studied. The adsorption isotherm was evaluated to explain the mechanism of inhibition and the metal-inhibitor interactions.

The results obtained show that the caffeine of two solid waste has an interesting inhibitory efficiency of the order of 90%, this efficiency is influenced by the various parameters studied.

**Keywords:** caffeine, coffee grounds, tea waste, corrosion inhibitor.

# SOUMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES INHIBITEURS CORROSION</b>	
<b>ACIDE</b> .....	3
1.1. Protection par les inhibiteurs de corrosion.....	4
1.2. Les inhibiteurs de corrosion .....	5
1.2.1. Classification des inhibiteurs.....	6
a) Dans la classification relative au domaine d'application.....	6
b) Dans la classification relative à la formulation des produits.....	7
c) Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique.....	8
d) Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action.....	8
1.2.2. Mode d'action des inhibiteurs .....	9
1- Inhibiteurs bloquant géométriquement la surface métallique (blocage non réactif de la surface) .....	9
2- Inhibiteurs agissant par effet énergétique (blocage réactif de la surface) .....	9
1.2.3. Mode d'action des inhibiteurs de la corrosion en milieu acide.....	9
1.2.3. 1. Types d'adsorption.....	10
1.2.3.2. Isothermes d'adsorption.....	13
a) Isotherme de Langmuir.....	14
b) Isotherme de Temkin.....	14
c) Isotherme de Frumkin.....	15
1.2.3.3. Energie libre d'adsorption standard .....	15
1.3. Influence de la température sur l'inhibition de corrosion .....	16
1.4. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion .....	17
1.4.1. La gravimétrie.....	18
1.4.2. Méthodes électrochimiques.....	18
1.5. Caféine utilisé dans l'inhibition de la corrosion de l'acier .....	18

<b>CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES</b> .....	21
2.1. Matériels et méthodes .....	21
2.1.1. Extraction de la caféine.....	21
2.1.1.1. Protocole expérimental de l'extraction de la caféine .....	22
2.1.2. Caractérisation de caféine.....	25
2.1.2. 1.Caractérisation par des méthodes spectroscopiques.....	25
2.1.2.1.1. Spectroscopie UV-visible	25
2.1.2. 1 .2.Spectroscopie IR.....	25
2.1.2. 1.3. Détermination du point de fusion.....	25
2.2. Étude de la corrosion.....	25
2.2.1. Matériaux utilisé.....	25
2.2.2. Milieu agressif.....	26
2.2.3. Inhibiteur utilisé .....	26
2.2.4. Dispositif et protocoles expérimentaux.....	26
2.2.4.1. Méthode par perte de masse (gravimétrie).....	26
2.2.4.2. Matériels employés dans les tests gravimétriques.....	26
2.2.4.3. Préparation de surface de l'échantillon .....	27
2.2.4.4. Calcul de la vitesse de corrosion.....	29
2.2.4.5. Calcul de l'efficacité inhibitrice.....	29

<b>CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION</b> .....	30
3.1. Extraction de la caféine .....	30
3.2. Caractérisation de caféine obtenue .....	31
3.2.1. Détermination de point de fusion de caféine.....	31
3.2.2. Analyse par spectroscopie UV.....	32
3.2.3. Analyse des caféines récupérées par spectroscopie IR.....	33
3.3. Etude du pouvoir inhibiteur de caféine.....	35
3.3.1. Caféine issue de déchet de thé .....	35
3.3.1.1. Influence de la concentration de la caféine sur son pouvoir inhibiteur.....	35
3.3.1.2. Influence de température de la caféine sur son pouvoir inhibiteur.....	38
3.3.1.3. Influence de temps de la caféine sur son pouvoir inhibiteur.....	39
3.3.2. Caféine issue de marc de café.....	41
3.3.2.1. Influence de la concentration de la caféine sur son pouvoir inhibiteur .....	40
3.4. Isothermes adsorption d'inhibiteur sur la surface de l'acier .....	42
3.5. L'énergie d'activation .....	45
<b>CONCLUSION</b> .....	48

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.1.</b> Évaluation des pertes dues à la corrosion.....	4
<b>Figure 1.2.</b> Classement des inhibiteurs de corrosion.....	7
<b>Figure 1.3.</b> Structure moléculaire de la caféine .....	19
<b>Figure 2.1 :</b> Etapes de l'extraction chimique de caféine.....	22
<b>Figure.2.2.</b> Montage d'extraction solide/liquide de la caféine.....	23
<b>Figure. 2.3.</b> Extraction liquide/liquide de la caféine.....	24
<b>Figure 2.4 :</b> Echantillon avant et après polissage.....	27
<b>Figure 2.5 :</b> Position de la pièce métallique dans le montage gravimétrique.....	28
<b>Figure 2.6 :</b> Dispositif expérimentale de la gravimétrie.....	28
<b>Figure. 3.1.</b> Photo représentant la caféine obtenue à partir de marc de café (a) et de déchet de thé (b).....	31
<b>Figure 3.2.</b> Spectre UV de la caféine à base de déchet de thé.....	32
<b>Figure 3.3.</b> Spectre UV de la caféine à base de marc de café .....	33
<b>Figure.3.4.</b> Spectre infrarouge de la caféine récupérée de déchet de thé (CDT).....	34
<b>Figure.3.5.</b> Spectre infrarouge de la caféine issue de marc de café (CMC).....	34
<b>Figure 3.6.</b> Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en caféine à base de déchet de thé.....	37
<b>Figure 3.7.</b> Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en caféine issue de marc de café.....	42
<b>Figure 3.8.</b> Isotherme d'adsorption de Langmuir de caféine sur la surface de l'acier dans HCl 1 M.....	44
<b>Figure 3.9.</b> Isotherme d'adsorption de Temkin de caféine sur la surface de l'acier dans HCl 1 M .....	44
<b>Figure 3.10.</b> Isotherme d'adsorption de Frumkin de caféine sur la surface de l'acier dans HCl 1 M. ....	45
<b>Figure 3 .11:</b> Variation de $\ln(V_{\text{corr}})$ en fonction de l'inverse de la température.....	46



## LISTE DE TABLEAU

<b>Tableau 1.1.</b> Comparaison entre adsorption physique et adsorption chimique .....	11
<b>Tableau 1.2.</b> Application de la caféine dans l'inhibition de la corrosion dans les différentes conditions.....	20
<b>Tableau 2.1.</b> Les produits chimiques utilisés, leurs rôles et origines lors de l'extraction de caféine.....	21
<b>Tableau 2.2 :</b> Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier extra doux.....	25
<b>Tableau 3.1 :</b> Rendements d'extraction de caféine.....	30
<b>Tableau 3.2.</b> Point de fusion des caféines obtenues.....	31
<b>Tableau 3.3 :</b> Les nombres d'ondes et les types de liaison des différentes vibrations des molécules de caféine extraite.....	35
<b>Tableau 3.4.</b> Valeurs de vitesse de corrosion de l'acier et l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations en caféine issue de déchet de thé.....	36
<b>Tableau 3.5.</b> Valeurs de la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) et l'efficacité inhibitrice à différentes températures.....	38
<b>Tableau 3.6 :</b> Valeurs de la vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice à différents temps d'immersion dans HCl 1 M à 25°C.....	40
<b>Tableau 3.7.</b> Valeurs de vitesse de corrosion de l'acier et l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations en caféine issue de marc de café .....	41
<b>Tableau 3.9 :</b> Energie d'activation de dissolution de l'acier dans HCl (1M) seul et en présence d'inhibiteur.....	46



# CHAPITRE 1

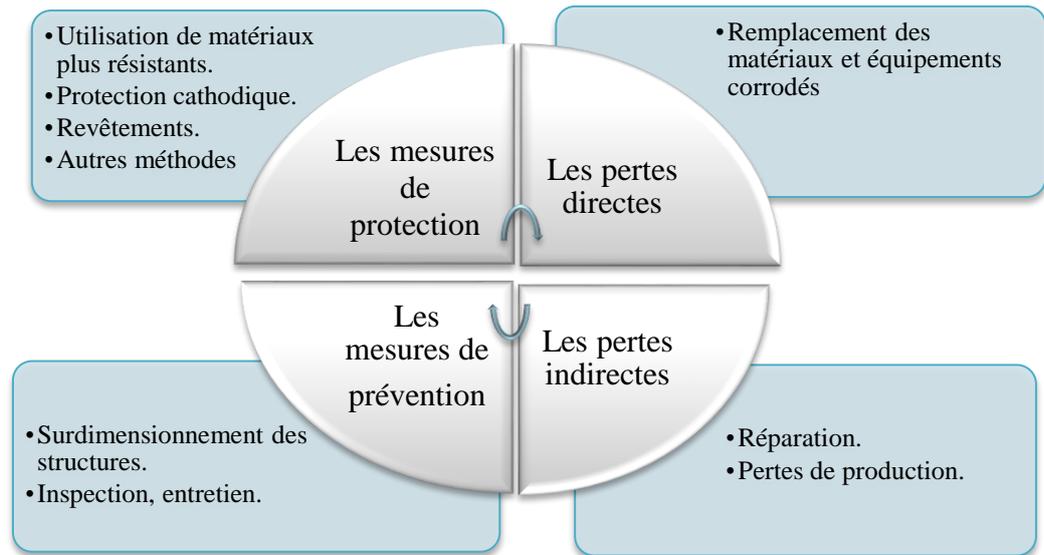
## GENERALITES SUR LES INHIBITEURS DE CORROSION ACIDE

Les aciers sont les alliages privilégiés de l'industrie et leur utilisation comme matériau de construction est grandement répandue. Ils doivent cette place à un ensemble de propriétés qui en font un matériau de grande valeur technologique : leur faible coût, leur résistance mécanique élevée voire leur disponibilité.

D'autre part, dans des opérations telles que le décapage, le détartrage, la stimulation des puits de pétrole, l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément réparti, rouille, dépôts bactériens, etc), les procédés de synthèse industrielle et les processus pétrochimiques. Les solutions d'acide chlorhydrique sont largement utilisées. En outre, le décapage par les solutions d'acide chlorhydrique est rapide, propre et efficace.

Néanmoins, les aciers sont particulièrement vulnérables aux environnements acides puisqu'ils offrent une très faible résistance à la corrosion dans ces milieux, en raison de leur instabilité thermodynamique et mettent en péril leur bon fonctionnement. La corrosion est une détérioration du métal souvent acceptée comme un fait inévitable. Malgré des avancées scientifiques et des progrès technologiques spectaculaires accumulés au cours de ces dernières décennies. La corrosion est aujourd'hui responsable d'un grand nombre d'avaries économiques et environnementales et touche de nombreux domaines. D'un point de vue économique, la corrosion est d'une importance primordiale, puisque son coût représente dans les pays développés comme les Etats-Unis et l'union européenne 3-5% de leur produit national brut. On estime, que chaque année, le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde, ces pertes peuvent être économisées par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection.

En effet, le remplacement des équipements et matériels corrodés constitue une charge financière très élevée, à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations pour effectuer les réparations [6]. L'évaluation des pertes dues à la corrosion prend en considération plusieurs paramètres comme sont illustrés sur la figure 1.1 [7].



**Figure1.1.** Évaluation des pertes dues à la corrosion.

Conformément à la définition donnée par la norme ISO 7539-3 : 1989 [8], la corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs.

### 1.1. Protection par les inhibiteurs de corrosion

Les préjudices occasionnés par la corrosion, justifient l'intérêt manifesté actuellement dans tous les domaines pour la lutte anticorrosion. A titre d'exemple, l'industrie pétrolière dépense des millions de dollars pour prévenir la corrosion des matériaux métalliques [9].Aujourd'hui, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection cathodique et anodique, les traitements de surface comme la passivation et la phosphatation ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion [10]. Ces derniers constituent un moyen original de lutte contre la corrosion, ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse [11].

Et al rapportent que le marché mondial des inhibiteurs de corrosion croit de 5milliards de dollars en 2010 à 6 milliards de dollars en 2015 [12].

Depuis de nombreuses années, l'application désinhibitrice de corrosion organique, a été la méthode la plus courante pour contrôler la corrosion des équipements en fer et ses alliages dans les milieux acides. En fait, à cause de la grande variété des systèmes matériau / environnement agressif, chaque système exigeant un inhibiteur approprié, le développement de nouveaux inhibiteurs organiques a été largement plébiscité au cours de cette dernière décennie. L'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et alliages en milieu acide par des composés organiques est un domaine de recherche très attractif en raison d'utilisation immense des solutions acides dans l'industrie notamment dans les bains de décapage des métaux et pour le nettoyage des installations industrielles. En général, les inhibiteurs organiques utilisés dans les milieux acides sont des substances de nature tensioactive, polymère ou hétérocycle, leur processus d'inhibition est principalement attribuable à leur adsorption sur la surface métallique.

## 1.2. Les inhibiteurs de corrosion

Historiquement, le terme inhibition a été utilisé pour la première fois par Cushman en 1936 dans un article intitulé « Pouvoir inhibiteur des substances colorantes », paru dans le Chemical Abstracts n°3, relatif à la corrosion du fer et des aciers [13]. Par ailleurs, un inhibiteur de corrosion est défini selon la norme ISO 8044 [14] comme : « une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu considéré ». Negm et al [10] rapportent que les inhibiteurs de corrosion sont des composés qui contrôlent, réduisent ou éliminent les réactions entre le métal et le milieu corrosif. Ils peuvent être sous forme liquide ou poudre [15].

D'une manière générale, un inhibiteur de corrosion doit répondre à un certain nombre d'exigences : il doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier : être stable aux températures d'utilisation, stable en présence des autres constituants du milieu mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu, efficace à faible concentration, peu onéreux et compatible avec les normes de non-toxicité.

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

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

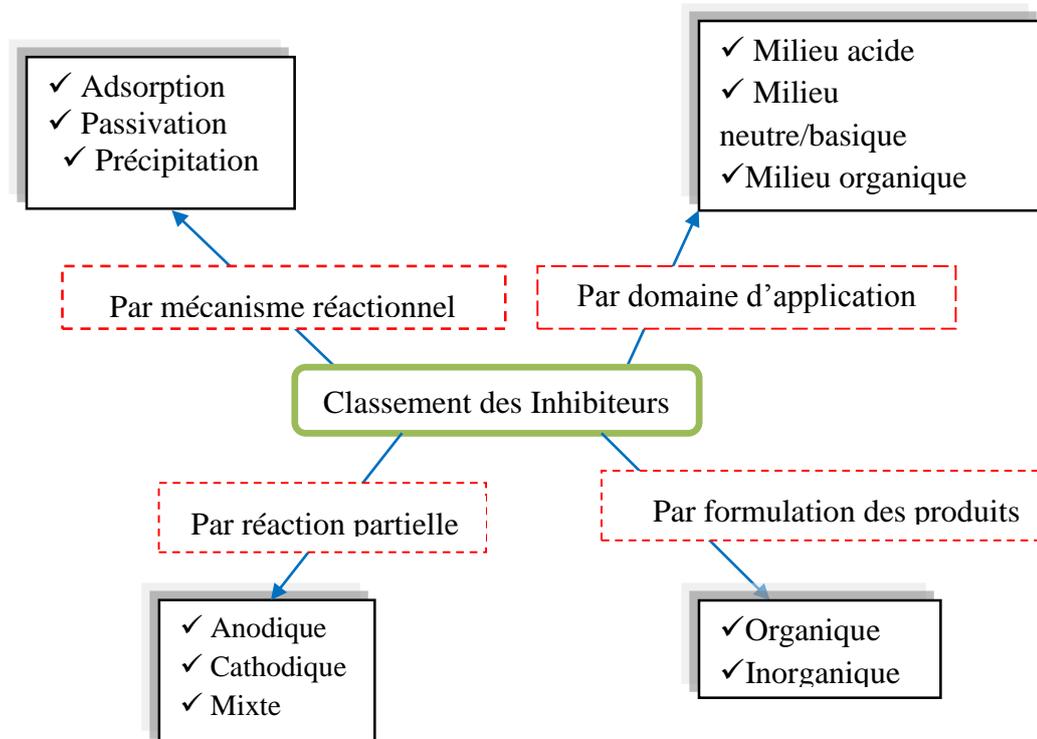
Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

#### 1.2.1. Classification des inhibiteurs

Selon la figure 1.2, il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion. Généralement, ils sont classés en fonction de leur domaine d'application, de la formulation des produits (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), de la réaction électrochimique inhibée (inhibiteur cathodique, inhibiteur anodique ou mixte), ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film) [20,14]. Néanmoins, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des caractéristiques propres à chaque groupe de classement.

*a) Dans la classification relative au domaine d'application*, on peut distinguer les inhibiteurs de corrosion utilisés en milieux aqueux, organiques ou gazeux. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés entre autres, afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage; dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. En milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage. Pour cela, des composés organiques ayant une pression de vapeur élevée sont souvent utilisés tels que les amines.

*b) Dans la classification relative à la formulation des produits*, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux. Les inhibiteurs organiques sont fréquemment utilisés en milieu acide, ils sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazoles, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin mais rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et souvent c'est leurs produits de dissociation qui assurent l'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $\text{OH}^-$ . Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $\text{XO}_4^{n-}$  tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, etc. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [14]. Cependant, de nouveaux complexes organiques de zinc et d'autres cations ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [16].



**Figure 1.2.** Classement des inhibiteurs de corrosion

*c) Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique*, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. 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. 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. Finalement, les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [14].

*d) Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action*, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation. 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. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons, 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. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation. Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les poly phosphates et les sels de zinc.

### 1.2.2. Mode d'action des inhibiteurs

Lorenz et Mansfeld classent les inhibiteurs selon leur mode d'action essentiellement en deux catégories [17] :

1- Inhibiteurs bloquant géométriquement la surface métallique (blocage non réactif de la surface): c'est-à-dire sans modification des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non recouvertes : Dans ce cas, l'inhibiteur n'intervient qu'en soustrayant une portion de la surface à l'une des réactions élémentaires, anodique ou cathodique, sans modifier l'énergie d'activation de ces réactions. Cela revient à diminuer la surface réactionnelle correspondante. L'effet de blocage peut être purement géométrique, sans préférence de l'adsorbat pour des sites particuliers de la surface (recouvrement neutre), ou être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques. Une des conséquences intéressantes de la non-modification des réactions élémentaires anodique et cathodique de corrosion du métal en présence de l'inhibiteur est la conservation des pentes de Tafel correspondantes à ces réactions. L'identité des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour le même système en présence de l'inhibiteur est donc une indication du blocage non réactif de la surface.

2- Inhibiteurs agissant par effet énergétique (blocage réactif de la surface) :

Dans ce cas, l'adsorption de l'inhibiteur s'accompagne d'une modification des cinétiques réactionnelles (réduction cathodique ou dissolution anodique); l'adsorbat réactif peut se comporter comme un catalyseur des réactions électrochimiques, sans subir de transformation, ou agir après décomposition par l'effet d'un processus redox pour former un produit qui peut être également prohibitif (inhibiteur secondaire).

### 1.2.3. Mode d'action des inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Dans les milieux acides, les inhibiteurs les plus couramment utilisés sont des molécules de type organique. Ces dernières bénéficient, à l'heure actuelle, de toutes les faveurs des utilisateurs en raison, en particulier, d'une plus faible écotoxicité par rapport aux inhibiteurs minéraux [14]. Ces inhibiteurs sont constitués généralement d'une partie non polaire hydrophobe relativement volumineuse, formant généralement une longue chaîne hydrocarbonée pouvant contenir des noyaux aromatiques et des liaisons multiples, et une

partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels à base d'azote, de soufre ou d'oxygène [18]. La molécule se lie éventuellement à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active [18]. Ces inhibiteurs de corrosion agissent par adsorption sur la surface des métaux avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

L'adsorption est un phénomène de surface car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant des atomes et des molécules se trouvant à proximité. L'adsorption physique et / ou chimique des tensioactifs à l'interface solide/liquide est d'intérêt central pour la science de colloïde et de surface. En outre, la recherche sur les tensioactifs adsorbés sur des surfaces métalliques est extrêmement importante dans des études telles que l'inhibition de corrosion, l'adhérence, la lubrification et la détergence [18].

#### 1.2.3. 1. Types d'adsorption

Les théories classiques de l'adsorption indiquent que deux types d'adsorption, d'une molécule ou d'un ion sur une surface solide, peuvent être envisagés : une physisorption ou une chimisorption [14].

La physisorption qui met en jeu des forces de Van der Waals ou des forces électrostatiques. Les liaisons de Van der Waals ne sont pas assez énergiques pour assurer à l'inhibiteur une fixation suffisante à la surface du métal. Seules des liaisons de type électrostatique pourront donc expliquer le caractère protecteur de l'inhibiteur. Il faut naturellement que l'inhibiteur porte lui-même une charge globale : ion positif, ion négatif, ou molécule polaire. La force de l'adsorption électrostatique sera fonction de la différence entre les charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part. Cette dernière est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif considéré.

Dans certains cas, la charge de la surface peut être modifiée par l'adsorption d'une couche d'ions intermédiaire. C'est ainsi que l'on explique l'effet bénéfique des ions  $\text{Cl}^-$  dans le cas de l'inhibition de la corrosion par des dérivés d'ammoniums quaternaires en milieu acide. Si la charge intrinsèque du métal dans ces conditions est positive, les

ions d'ammonium quaternaire ne pourront s'adsorber électro statiquement et n'auront pas d'effet inhibiteur. La présence d'ions Cl<sup>-</sup> qui viendront eux-mêmes former une première couche adsorbée rendra la surface globalement négative et les ions d'ammonium quaternaire deviendront de très bons inhibiteurs en se fixant par-dessus la couche d'ions chlorure.

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il implique la mise en commun d'électrons entre la molécule inhibitrice et la surface métallique. La molécule agit généralement comme donneur et le métal comme accepteur, par l'intermédiaire des sous-couches « d » non remplies, s'il s'agit d'un métal de transition. Les électrons disponibles sur la molécule inhibitrice peuvent provenir d'un doublet non apparié sur l'azote, le soufre, l'oxygène etc., ou d'une liaison  $\pi$  (double liaison, triple liaison).

Le tableau 1.1 met en évidence les différences entre les deux types d'adsorption. La meilleure efficacité généralement constatée pour les inhibiteurs chimisorbés provient essentiellement de l'énergie d'adsorption plus élevée, donc d'une molécule plus fortement fixée sur la surface métallique.

**Tableau 1.1.** Comparaison entre adsorption physique et adsorption chimique [14].

Adsorption physique	Adsorption chimique
Force électrostatique	Liaison de coordination (recouvrement des charges ou transfert des charges entre métal et molécules).
Il n'y a pas contact direct inhibiteur-métal : une couche intermédiaire de molécules d'eau reste présente.	Il y a contact direct inhibiteur-surface métallique.
L'énergie d'activation du processus est faible. Le processus est pratiquement indépendant de la température.	L'énergie d'activation du processus est élevée et le processus est en principe favorisé par une élévation de température.
L'adsorption ne dépend pas de la nature du métal, seulement de la charge portée par le métal.	L'adsorption dépend de la nature du métal. Elle est favorisée par un métal ayant des orbitales électroniques vacantes et de faible énergie (métaux de transition).

En effet, l'adsorption est influencée par [19] :

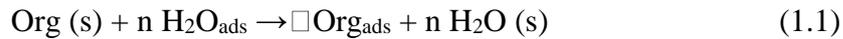
- La nature et la charge de la surface du métal.
- Les propriétés de l'inhibiteur organique : la structure chimique, la polarisabilité du groupement fonctionnel, l'orientation spatiale de la molécule qui dépend des valeurs de pH et/ou du potentiel de l'électrode, la taille et le poids de la molécule adsorbée ainsi que la distribution de la charge dans la molécule (densité électronique).
- Le type d'électrolyte agressif.
- Le type d'interaction entre les molécules organiques et la surface métallique.

L'inhibition en milieu acide implique généralement une chimisorption de l'inhibiteur. Plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes actifs, l'efficacité de l'inhibition varie inversement avec l'électronégativité de ces atomes [20]. Elle augmente donc dans l'ordre suivant : **O < N < S < Se < P**.

Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se feront préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons  $\pi$ ) ou négativement (cation). Souvent, d'autres facteurs, et plus particulièrement des effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques. Il n'existe alors pas de corrélation simple entre la densité électronique de l'atome fonctionnel et l'efficacité inhibitrice.

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées. Negm et al [10] rapportent que l'adsorption des molécules d'inhibiteur, à partir des solutions aqueuses, peut être considérée comme un processus d'une

quasi-substitution entre le composé organique dans la phase aqueuse  $\text{Org}_{(s)}$  et les molécules d'eau adsorbées à la surface de l'électrode,  $\text{H}_2\text{O}_{(ads)}$  selon la réaction suivante :



Où  $n$  est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre  $n$ 'est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau.

L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau [21]. Les travaux de Vracar et al [22] montrent que l'adsorption des molécules amphiphiles dépend de la partie hydrophile et hydrophobe.

Par ailleurs, Okafor et Zheng [23] à vérifier que le processus d'inhibition peut être expliqué par la formation à la surface d'un complexe réactionnel, métal (M) -inhibiteur (inb) selon la réaction suivante :



Popova et al [23] supposent que les inhibiteurs, dans la corrosion acide, s'adsorbent généralement en agissant sur la structure de la double couche, en faveur d'une diminution de la vitesse de la réaction électrochimique partielle.

### 1.2.3.2. Isothermes d'adsorption

La relation entre la quantité de substance adsorbée sur l'électrode par unité de surface et son activité dans la solution à une température donnée, est donnée par l'isotherme d'adsorption. Celle-ci est obtenue à partir de la condition d'égalité des potentiels électrochimiques (état d'équilibre) de la substance en solution d'une part, et à l'état adsorbé d'autre part [24]. Les isothermes d'adsorption sont très importantes dans la détermination du mécanisme des réactions organo-électrochimiques. Les plus connues sont les isothermes de : Langmuir, Frumkin, Hill de Boer, Parsons, Temkin, Flory –Huggins et Dhar –Flory Huggins et Bockris –Swinkels. Toutes ces isothermes sont de la forme générale [25] :

$$f(x, \theta) \exp(-2 a\theta) = KC \quad (1.3)$$

Où  $f(x, \theta)$  est le facteur configurationnel qui dépend du modèle physique et des hypothèses formulées pour l'isotherme,  $\theta$  est le taux de recouvrement et  $C$ 'est la concentration de l'inhibiteur dans électrolyte.

Les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques sont de Langmuir, Temkin, et Frumkin.

a) Isotherme de Langmuir

Ce modèle néglige tout type d'interaction entre les espèces adsorbées, et considère une adsorption par blocage géométrique de sites. L'équation de l'isotherme est de la forme [23] :

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (1.4)$$

En effet, cette isotherme implique les hypothèses suivantes :

- 1- Il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode.
- 2- Il n'y a pas d'hétérogénéité de surface.
- 3- Pour des activités élevées dans la solution, il y a recouvrement à saturation de l'électrode par l'espèce adsorbée.
- 4- L'inhibiteur est spécifiquement adsorbé, et chaque espèce adsorbée occupe un unique site de la surface.
- 5- L'énergie libre standard d'adsorption est indépendante de taux de recouvrement.

Toutefois, les interactions entre espèces adsorbées compliquent le problème. Ainsi, les isothermes qui tiennent compte de cette situation sont les isothermes de Temkin ou de Frumkin selon le cas.

b) Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation suivante [25] :

$$K_{ads}C = e^{-2a\theta} \quad (1.5)$$

L'isotherme de Temkin peut être représentée par la variation de  $\theta$  en fonction de  $\ln C$ . Cette variation doit être linéaire. La valeur de  $a$  caractérise l'attraction ou la répulsion entre les espèces adsorbées.

c) Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée après réarrangement par l'expression suivante [22] :

$$K_{ads}C = \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) e^{-2a\theta} \quad (1.6)$$

Le paramètre  $a$  possède les dimensions suivantes : J/mol par mol/ cm<sup>3</sup>, il exprime la manière dont un recouvrement accru modifie l'énergie d'adsorption de l'espèce. Si  $a$  est positif, les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives, si  $a$  est négatif, les interactions sont répulsives, si  $a \rightarrow 0$ , l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

1.2.3.3. Energie libre d'adsorption standard

L'énergie libre d'adsorption standard ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) peut être estimée, en connaissant la valeur de la constante d'équilibre ( $K_{ads}$ ) déterminée à partir de l'équation de l'isotherme correspondante, par la formule (1.5) [27].

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(55.5K_{ads}) \quad (1.7)$$

Où  $R$  est la constante des gaz parfaits en J/ mol K ;  $T$  la température absolue en K et la valeur 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol/L).

Les paramètres thermodynamiques standards  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  et  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  pour l'adsorption des inhibiteurs sur la surface d'acier peuvent être calculés à partir de l'équation suivante [27] :

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T\Delta S_{ads}^{\circ} \quad (1.8)$$

Avec  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  et  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie standards du processus d'adsorption.

### 1.3. Influence de la température sur l'inhibition de corrosion

La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif à des températures d'utilisation données est très importante pour son application, Lors de décapages acides par exemple, les inhibiteurs ont pour rôle de protéger les installations métalliques face aux attaques acides, or ces décapages sont habituellement effectués à des températures élevées qui peuvent aller jusqu'à 60° C en acide chlorhydrique et 95°C en acide sulfurique [28], De plus, lors de l'usinage mécanique (découpes, forages, perçages,...), des échauffements locaux, dûs en grande partie aux frottements des surfaces au niveau des pièces usinées ou des outils de coupe, sont constatés, Ces élévations de température peuvent avoir une incidence importante sur la formation du film inhibiteur. La température constitue en effet l'un des facteurs qui peuvent modifier simultanément le comportement des inhibiteurs et des substrats dans un milieu agressif donné [10].

L'augmentation de la température favoriserait ainsi la désorption de l'inhibiteur ainsi qu'une rapide dissolution des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [29]. L'influence de la température, sur l'efficacité des inhibiteurs en milieu acide, a fait l'objet de nombreuses publications.

La dépendance de type Arrhenius observée entre la vitesse de corrosion et la température permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion ( $E_a$ ) [6]:

$$\ln V_{corr} = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (1.9)$$

Où  $V_{corr}$  est la vitesse de corrosion ( $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ),  $A$  une constante (facteur pré-exponentiel),  $E_a$  l'énergie d'activation ( $\text{kJ}/\text{mol}$ ),  $R$  la constante des gaz parfaits ( $\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$ ) et  $T$  la température absolue ( $\text{K}$ ).

La comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence ( $E_a$ ) et en présence ( $E_a^{inh}$ ) de l'inhibiteur permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur de la température. En 1965, Radovici [30] proposa un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison, Il distingue :

- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^{inh} > E_a$  qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente [10].
- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^{inh} < E_a$ , ces inhibiteurs présentent quant à eux une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par chimisorption (liaisons fortes). Popova et al. [23], rappellent que, les inhibiteurs de cette catégorie sont plus efficaces.
- Les inhibiteurs pour lesquels  $E_a^{inh} = E_a$ , cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette catégorie.

La diminution de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur est attribuée par de nombreux auteurs à sa chimisorption sur la surface de l'acier par la présence des interactions spécifiques entre la surface métallique et l'inhibiteur. Riggs et Hurd [31] ont attribué la diminution d' $E_a$  à un déplacement de la réaction de corrosion de la partie découverte à la partie couverte de la surface métallique. Schmid et Huang [32] ont constaté que l'adsorption des molécules organiques stoppent les réactions partielles anodiques et cathodiques sur la surface d'électrode, et une réaction parallèle à lieu sur la partie couverte, mais que la vitesse de cette dernière est sensiblement moins rapide que sur la partie non couverte de la surface métallique.

#### 1.4. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

On ne peut prendre précisément conscience de l'ampleur des dégâts causés par la corrosion qu'en présence d'un outil performant de mesure de la vitesse de dégradation. Cet outil permettra du même coup l'évaluation de l'efficacité des mesures prises pour la lutte anti corrosion. Il existe une variété de méthodes pour la mesure de la vitesse de corrosion telles que les méthodes classiques : perte de masse, perte d'épaisseur, ou par des méthodes électrochimiques : mesure de la résistance de polarisation, le tracé des droite de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

#### 1.4.1. La gravimétrie

Cette méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Son principe repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

#### 1.4.2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques sont couramment utilisées pour examiner le comportement des métaux vis-à-vis de la corrosion. Elles sont connues pour la richesse d'informations qu'elles sont susceptibles de fournir telles que : le potentiel de corrosion, la densité de courant de corrosion, etc.

Les plus utilisés sont :

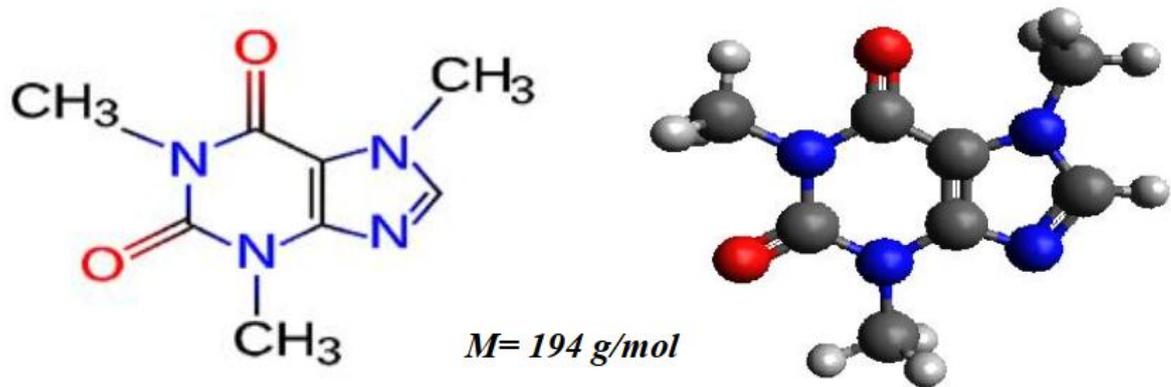
- Suivi de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps,
- Tracé des courbes stationnaires intensité-potentiel (Méthode de Tafel),
- Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

#### 1.5. Caféine utilisé dans l'inhibition de la corrosion de l'acier

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propices à une protection satisfaisante face à la corrosion. En milieu acide, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés pour la protection des métaux ferreux sont des composés organiques tensioactifs, polymères ou hétérocycles. Li et al. [33] a recommandé l'utilisation de composés organiques contenant du soufre pour inhiber la corrosion en milieu sulfurique et de composés contenant de l'azote en milieu chlorhydrique.

En fait, La caféine comme étant un hétérocycle a été utilisé pour inhiber la corrosion des différents métaux (aluminium, zinc, cuivre, acier,...) et dans divers milieux corrosifs (acide, salin,...) comme il est illustré sur le tableau 1.2.

Bien qu'elle soit identifiée au café dont elle tire son nom, la caféine est aussi un alcaloïde ou un hétérocycle de formule brute  $C_8H_{10}N_4O_2$  appelé aussi 1, 3,7-triméthylxanthine ou encore 1, 3,7-triméthyl-1H-purine-2,6-dione, sa structure moléculaire est donnée dans la figure 1.3.



**Figure 1.3.** Structure moléculaire de la caféine

Sous sa forme pure, elle consiste en une poudre blanche d'un goût extrêmement amer, elle est modérément soluble dans l'eau et les solvants organiques, à haute température, sa solubilité dans l'eau augmente, la caféine, stable dans les milieux relativement acide et basique, est une base faible et peut réagir avec des acides pour donner des sels, cependant dans une solution aqueuse normale, elle n'est pas ionisée.

Une revue de la littérature nous a permis de répertorier et de façon non exhaustive quelques applications de la caféine comme inhibiteur de corrosion, elles sont regroupées dans le tableau 1.2.

**Tableau 1.2.** Application de la caféine dans l'inhibition de la corrosion dans les différentes conditions.

Milieu corrosif	Métal	Condition opératoire	[Caféine]	[caféine] optimale	Efficacité inhibitrice (%)	Référence
HCl 0.01M	Acier doux	25°C et 45°C et 24h d'immersion	200 et 300 ppm à 25 °C 100 et 300 ppm à 45 °C	300 ppm 300 ppm	43.00 19.12	[34]
HCl 1M	Acier doux	25 °C et 48h d'immersion	$10^{-5}$ - $10^{-1}$ M	$10^{-2}$ M	70.2	[35]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup>	Cuivre	Température ambiante	$10^{-3}$ - $10 \cdot 10^{-3}$ M	$10 \cdot 10^{-3}$	72	[36]
3% Na Cl+ CO <sub>2</sub>	Acier faiblement allié	Température ambiante	$5-50 \cdot 10^{-6}$	$50 \cdot 10^{-6}$	94.7	[37]
HCl 1M	Acier doux	Température ambiante	5 g/L +1 g/L de caféine	/	96	[38]
HCl 1M	Acier doux	35 °C	$10^{-6}$ – $10^{-3}$ M	$10^{-3}$	91	[39]
NaCl (3.5%)+ H <sub>2</sub> S500	Acier au carbone	Température ambiante	$0.05- 10 \cdot 10^{-3}$	$0.1 \cdot 10^{-3}$	90%	[40]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M	l'acier doux	-Température ambiante	$10^{-3}$ - $10 \cdot 10^{-3}$ M	$10 \cdot 10^{-3}$	88.5	[41]
HNO <sub>3</sub> 0,1 M	Zn	la température de 293K à 323K (20à50C°)	$2 \cdot 10^{-4}$ à $1 \cdot 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$	67.8	[42]
HCL1M	l'aluminium	temperature 303 K.	$10^{-4}$ à $10^{-2}$	$10^{-2}$ M	74%	[43]



## CHAPITRE 2

### MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre a pour but de présenter comme première étape, les différentes étapes de l'extraction de la caféine à partir de deux déchets solides, il s'agit de marc de café et de déchet de thé, la caféine obtenue a été caractérisé. Comme deuxième étape, nous décrivons la méthode gravimétrique utilisée ainsi que le matériau et les produits employés.

#### 2.1. Matériels et méthodes

##### 2.1.1. Extraction de la caféine

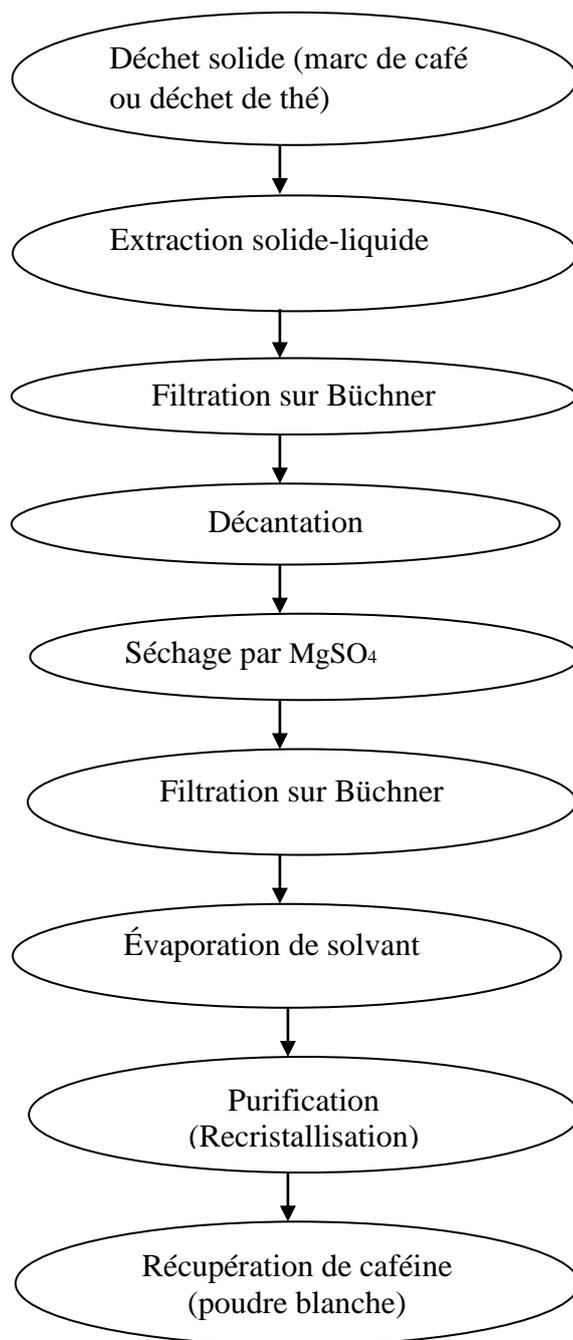
Le tableau 2.1 regroupe les produits chimiques utilisés et leurs rôles lors de l'extraction de la caféine.

**Tableau 2.1.** Les produits chimiques utilisés, leurs rôles et origines lors de l'extraction de caféine.

Produit chimique	Rôle	Origine
CaCO <sub>3</sub>	Pour maintenir le pH=9	MERCK
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Extraction liquide/liquide	BIOCHEM Chemopharma
MgSO <sub>4</sub> anhydre	Séchage	BIOCHEM Chemopharma
Acétone C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Purification	PANREAC
Ether de pétrole	Purification	PANREAC
Chloroforme CHCl <sub>3</sub>	Extraction liquide/liquide	ANALAR NORMAPUR

### 2.1.1.1. Protocole expérimental de l'extraction de la caféine

Pour cette étude, deux déchets solides (marc de café et déchet de thé) ont été employés comme matière première. Les étapes de l'extraction chimique de la caféine sont représentées dans la figure 2.1.

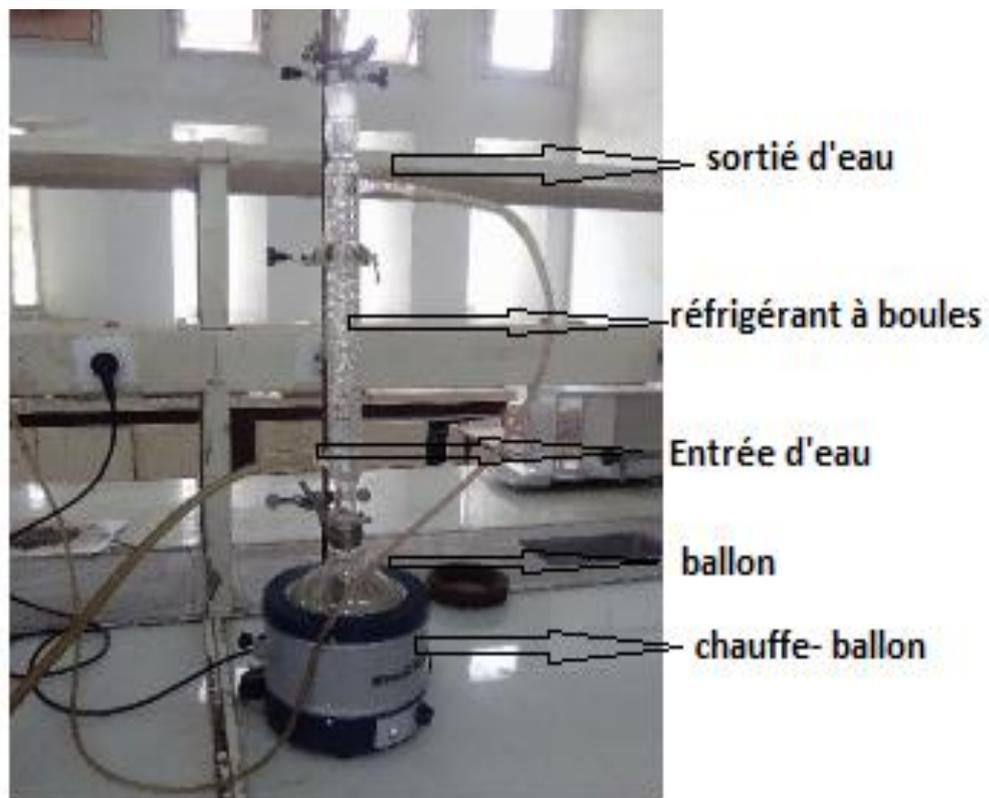


**Figure 2.1** : Etapes de l'extraction chimique de caféine.

1<sup>er</sup> étape : Extraction solide/liquide par décoction par Chauffage à reflux

Dans un ballon de 1000 mL, verser 300 ml d'eau distillée ensuite, ajouter 50 g de marc de café et 25g de carbonate de calcium. Adapter le réfrigérant à reflux, mettre sous agitation et chauffer à reflux pendant 2h (voir la figure 2.2).

- Laisser, ensuite, le ballon refroidir, puis filtrer le contenu sur Büchner. Le filtrat contient la caféine extraite en solution dans l'eau.



**Figure.2.2.** Montage d'extraction solide/liquide de la caféine

## 2<sup>ème</sup> étape : Extraction liquide/liquide

- Introduire 150 mL du jus marron dans l'ampoule à décanter et ajouter 50 mL de dichlorométhane . Agiter vigoureusement, en dégazant régulièrement. La caféine change alors de phase et passe dans le dichlorométhane. Laisser décanter (sans bouchon) (voir la figure 2.3) et récupérer la phase organique (le dichlorométhane) d'une part, et la phase aqueuse d'autre part. Sur cette phase aqueuse, refaire une extraction avec 50 ml de dichlorométhane , de façon à extraire le maximum de caféine. Répéter la décantation et une nouvelle extraction des 150 ml de phase aqueuse avec 50 ml de dichlorométhane.
- Une fois ces extractions réalisées, regrouper les phases organiques dans un erlenmeyer. Afin de sécher la phase organique (éliminer les traces d'eau), ajouter, spatule par spatule dans l'erlenmeyer, du chlorure de calcium anhydre ou du sulfate de magnésium anhydre , tout en remuant, jusqu'à ce que le sel versé ne s'agglomère plus au fond de l'erlenmeyer mais reste mobile. Les molécules d'eau sont captées par le sel anhydre. Filtrer la solution et récupérer la phase organique dans un ballon sec rodé.
- Procéder à l'évaporation du dichlorométhane au moyen d'un évaporateur rotatif ou par distillation du solvant dans un montage de distillation simple (ballon + réfrigérant descendant) en surveillant la température (si celle-ci était trop élevée la caféine serait détruite).
- Une fois que tout le solvant est évaporé, il reste au fond du ballon une poudre jaune pâle : il s'agit de caféine brute.



**Figure. 2.3.** Extraction liquide/liquide de la caféine

Finalement, la caféine brute est purifiée par recristallisation suivant les étapes suivantes :

- Dissoudre la caféine brute dans quelques ml d'acétone chaude, Ajouter lentement de l'éther de pétrole jusqu'à cristallisation de la caféine en petites aiguilles blanches [44].

### 2.1.2. Caractérisation de caféine

La caféine obtenue a été analysé par les méthodes spectroscopiques à savoir : UV et IR et par la détermination de point de fusion.

#### 2.1.2. 1.Caractérisation par des méthodes spectroscopiques

##### 2.1.2.1.1. Spectroscopie UV-visible

Les bandes d'adsorption maximales des caféines ont été déterminées en faisant un balayage des longueurs d'onde dans l'intervalle [200-350nm] à l'aide d'un spectrophotomètre de type SHIMADZU 1800.

##### 2.1.2.1. 2.Spectroscopie IR

Les spectres infrarouges de nos produits ont été enregistrés en mode de transmission dans le domaine 400- 4000  $\text{cm}^{-1}$  sur un spectromètre SHIMADZU type FTIR 8900.

##### 2.1.2.1. 3. Détermination du point de fusion

Le point de fusion est un moyen simple de vérifier la pureté d'un solide. C'est la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide sous la pression atmosphérique. Les points de fusion de nos produits ont été déterminés sur un banc chauffant de BOËTIUS à lamelle.

## 2.2. Étude de la corrosion

### 2.2.1. Matériaux utilisé

Le matériau utilisé pour étudier le phénomène de corrosion dans ce travail est un acier doux, dont la composition chimique et massique est représentée dans le tableau 2.2.

**Tableau 2.2 :** Composition chimique en pourcentage massique des différents éléments de l'acier extra doux.

Eléments	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu	Fe
% massique	0.186	0.031	0.68	0.013	0.052	0.0074	0.029	0.066	0.032	<98.7

### 2.2.2. Milieu agressif

L'électrolyte (milieu agressif) est une solution d'acide chlorhydrique HCl d'une concentration 1 M, préparé à partir d'une solution commerciale 37% et de l'eau distillé.

### 2.2.3. Inhibiteur utilisé

Le composé testé comme inhibiteur dans cette étude est la caféine extraite à partir de marc de café et le déchet de thé. La concentration utilisée en caféine est comprise entre 200 et 600 ppm.

### 2.2.4. Dispositif et protocoles expérimentaux

#### 2.2.4.1. Méthode par perte de masse (gravimétrie)

La perte de masse consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif pendant un temps bien déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

#### 2.2.4.2. Matériels employés dans les tests gravimétriques

Les tests gravimétriques nécessitent :

- Un bain marie a été utilisé pour le maintien de l'électrolyte à la température désiré.
- Des béchers de 100 ml.
- Des pinces en plastique utilisées pour maintenir les échantillons de telle façon que toute la surface de l'échantillon métallique soit exposée au milieu corrosif.
- Des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (80 220 280 400 600 1200 mesh) utilisé pour le polissage des échantillons afin d'assurer la reproductibilité de nos résultats.
- Une balance de précision analytique.

#### 2.2.4.3. Préparation de surface de l'échantillon

La préparation des échantillons se fait selon les étapes de préparation suivantes :

- Polissage : les échantillons d'acier subissent un polissage au papier abrasif de granulométrie décroissante (80 à 1200 mesh) jusqu'à atteindre une surface miroir.
- Les échantillons sont ensuite rincés avec de l'eau distillée et enfin séchés.



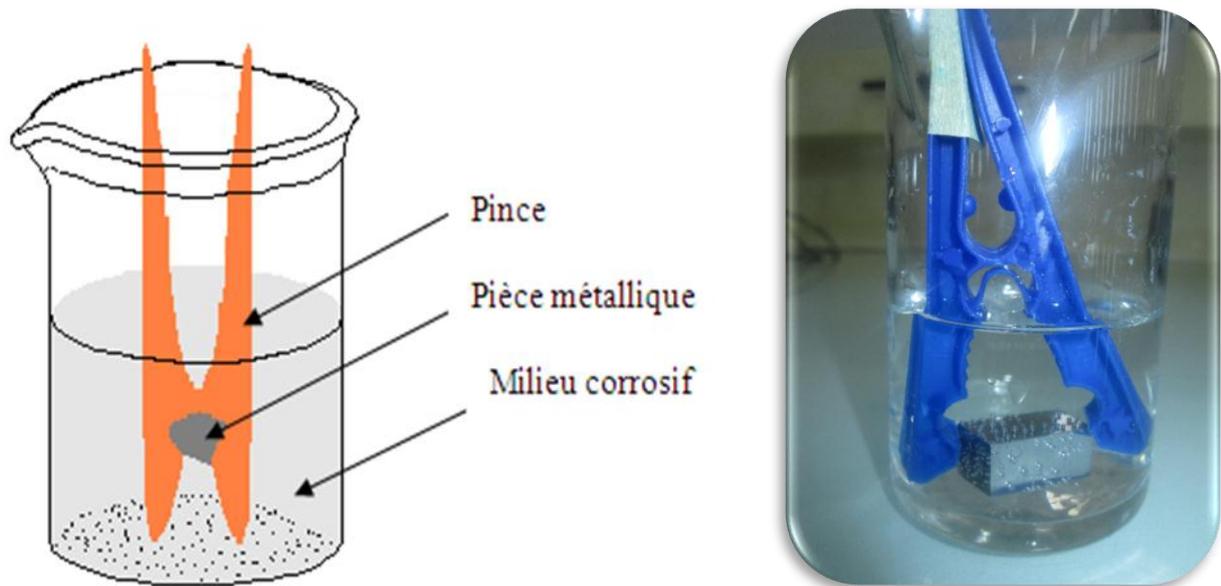
**Figure 2.4 :** Echantillon avant et après polissage.

Afin de déterminer l'efficacité inhibitrice de caféine contre la corrosion acide de notre acier doux la gravimétrie a été employée. Cette méthode ne nécessite pas un appareillage important. Son principe consiste à mesurer la masse avant et après immersion dans le milieu corrosif pendant un temps bien précis en présence et en absence de caféine.

Les échantillons sont des pièces en acier de forme parallélépipèdes de dimensions (x ; y ; z), ces dernières sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse digital.

Les pièces métalliques fixées avec des pinces en plastique sont introduites dans des béchers de 100 ml contenant un volume de 50 ml de solution HCl 1 M sans et avec la caféine dans différentes conditions opératoires (voir la figure 2.5).

La valeur de l'efficacité donnée est la moyenne des essais plus proches effectués dans les mêmes conditions. Le schéma du montage utilisé est représenté dans la figure 2.5.



**Figure 2.5 :** Position de la pièce métallique dans le montage gravimétrique.



**Figure 2.6 :** Dispositif expérimentale de la gravimétrie

#### 2.2.4.4. Calcul de la vitesse de corrosion

Dans la méthode de la perte de masse La vitesse de corrosion ( $\text{mg}/\text{cm}^2.\text{h}$ ) est déterminée par la formule suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad (2.1)$$

Tel que :

$\Delta m = m_i - m_f$  : la perte de masse en g.

$m_i$  : masse de l'échantillon avant l'essai.

$m_f$  : masse de l'échantillon après l'essai.

S : surface totale exposée en  $\text{cm}^2$ .

t : temps d'immersion dans le milieu agressif en heure.

#### 2.2.4.5. Calcul de l'efficacité inhibitrice

L'efficacité de l'inhibiteur étudié noté par (E%) est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E(\%) = \left[ 1 - \frac{V_{\text{corr}}}{V_{\text{corr a blanc}}} \right] \times 100 \quad (2.2)$$

Tel que :

E (%) : l'efficacité inhibitrice.

$V_{\text{corr}}$  : la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur.

$V_{\text{corr a blanc}}$  : la vitesse de corrosion en absence d'inhibiteur.

## CHAPITRE 3

### RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie, nous présentons en premier lieu, les résultats de l'extraction de la caféine qui ont été effectués au niveau du laboratoire ainsi que leurs caractérisations physico-chimiques. En deuxième lieu les résultats obtenus lors de l'étude expérimentale de l'activité de caféine récupérée dans l'inhibition de la corrosion acide de notre acier au carbone en utilisant la technique gravimétrique.

#### 3.1. Extraction de la caféine

Le rendement d'extraction de la caféine à partir de déchet de thé et de marc de café, a été évalué par la formule suivante :

$$R(\%) = \frac{\text{masse de la caféine récupérée}}{\text{masse de déchet solide utilisé}} \cdot 100$$

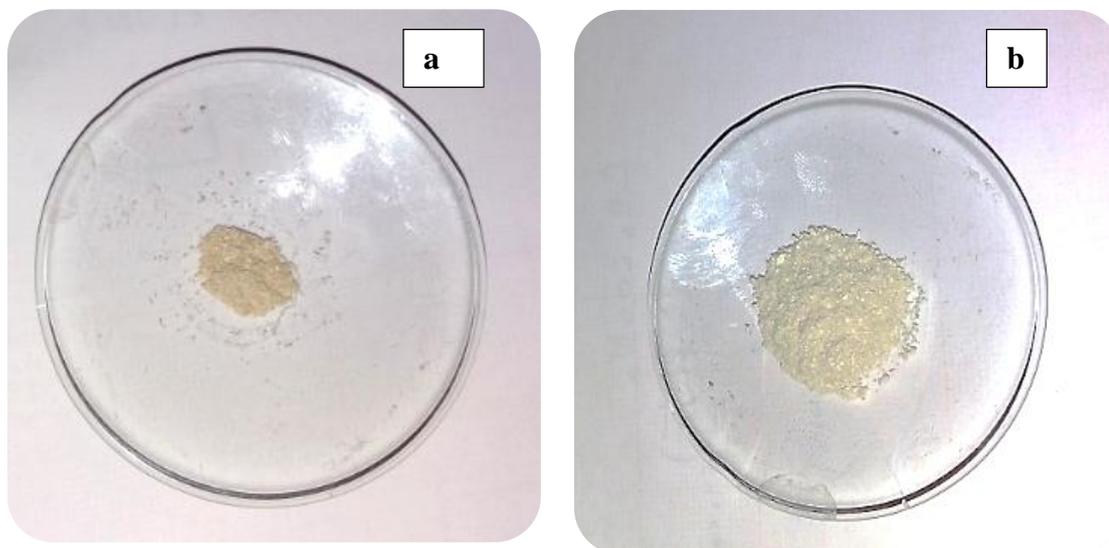
Les résultats des rendements d'extraction obtenus sont présentés dans le tableau 3.1.

**Tableau 3.1 :** Rendements d'extraction de caféine

Matière première	Masse de déchet ( g)	Masse de caféine obtenue	R(%)
Marc de café	50	0.0103	0.0206
Déchet de thé	30	0.0820	0.2733

Les résultats obtenus montrent que le rendement d'extraction de caféine à base de déchet de thé est plus élevé que celui à base de marc de café.

Les extraits obtenus après le séchage et la purification se présentent sous forme de poudre de couleur blanche cassée. Elles sont représentées sur la figure 3.1.



**Figure. 3.1.** Photo représentant la caféine obtenue à partir de marc de café (a) et de déchet de thé (b)

### 3.2. Caractérisation de caféine obtenue

La caféine extraite du marc café et du déchet de thé est analysée par les méthodes d'analyse disponibles : par la détermination de point de fusion et par l'analyse spectrale (UV-visible) et infrarouge.

#### 3.2.1. Détermination de point de fusion de caféine

Le point de fusion de notre produit recristallisé, a été mesuré à l'aide du banc de kofler. Les valeurs trouvées sont représentées dans le tableau 3.2.

**Tableau 3.2.** Point de fusion des caféines obtenues

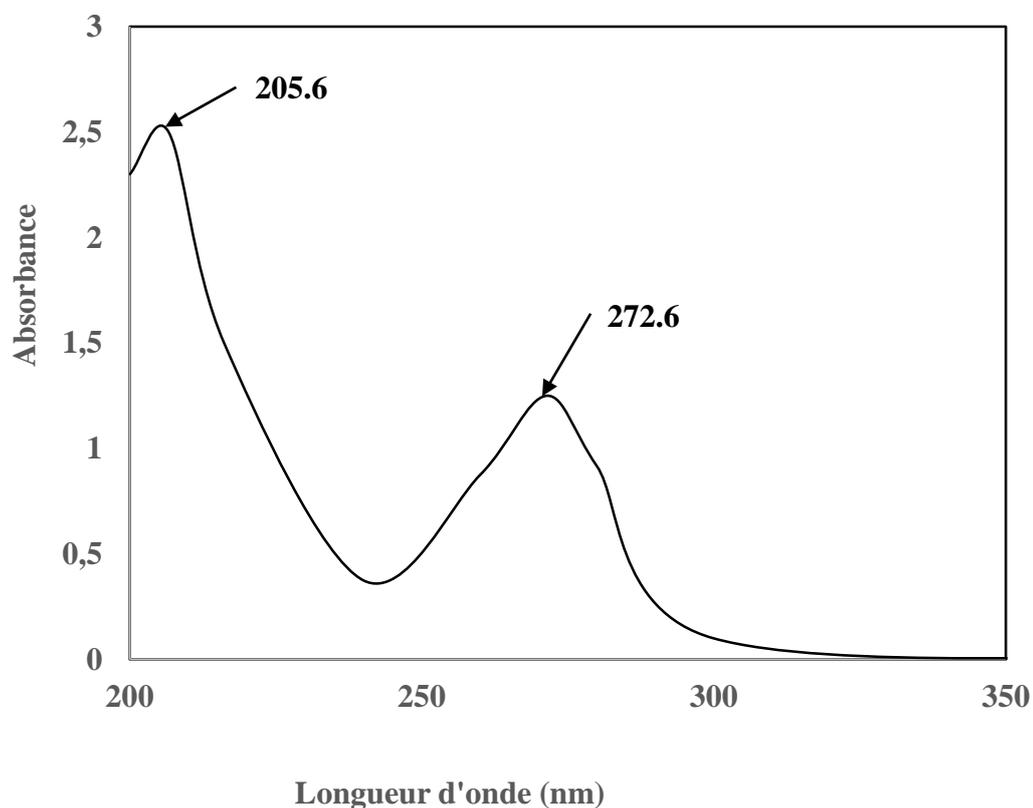
	Caféine extraite de marc de café	Caféine extraite de déchet de thé
Point de fusion (°C)	241	239

En comparant les valeurs trouvées avec ceux de la littérature, on a constaté qu'elles sont en bon accord [43].

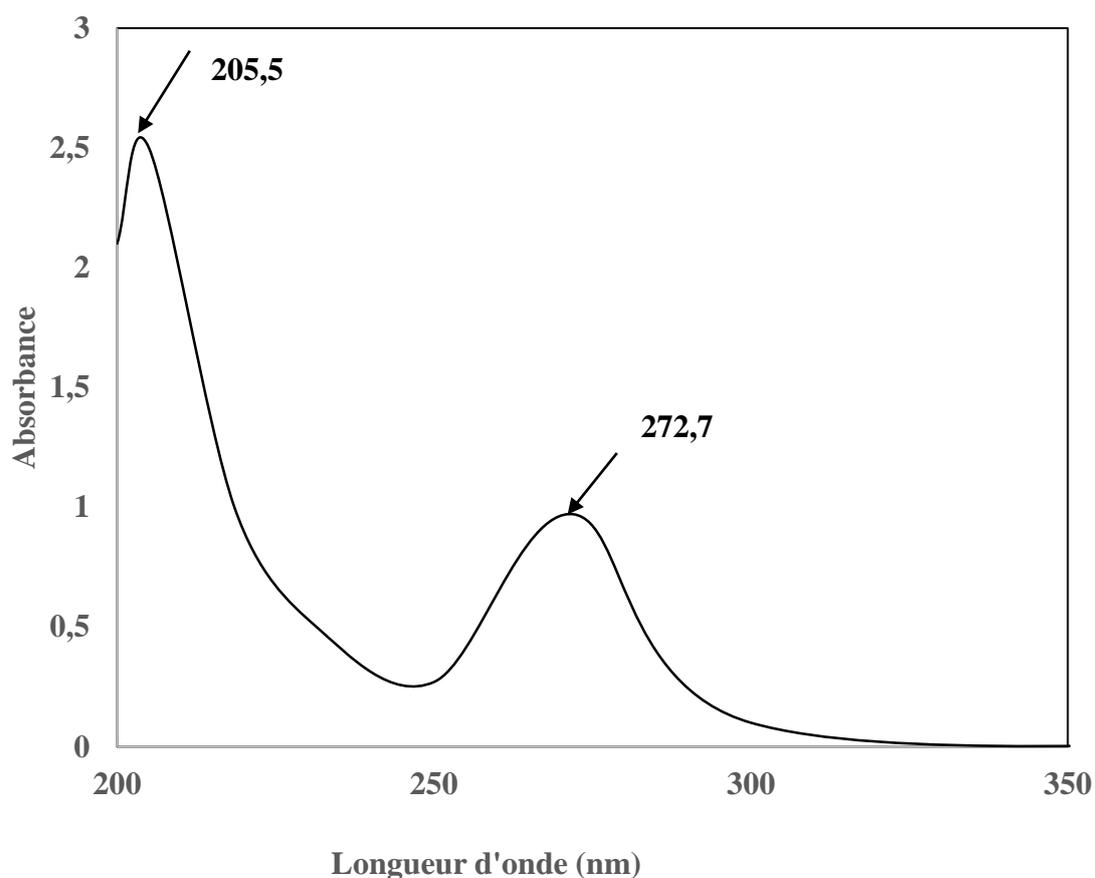
### 3.2.2. Analyse par spectroscopie UV

Les figures 3.2 et 3.3 illustrent les spectres d'absorption UV de la caféine obtenue à partir de déchet de thé et de marc de café dans le domaine 200 et 350 nm. Ces spectres enregistrés sont obtenus en dissolvant 0.008 g de caféine extraite dans 25ml d'eau distillée

L'analyse de ces deux spectres montre que les produits obtenus présentent deux bandes d'absorption très proches caractéristiques de la caféine, l'une au voisinage de 270 nm qui renseigne sur la présence des cycles hétéro-aromatiques, l'autre identifie les groupements carbonyles situé au tour de 205 nm [44].



**Figure 3.2.** Spectre UV de la caféine à base de déchet de thé



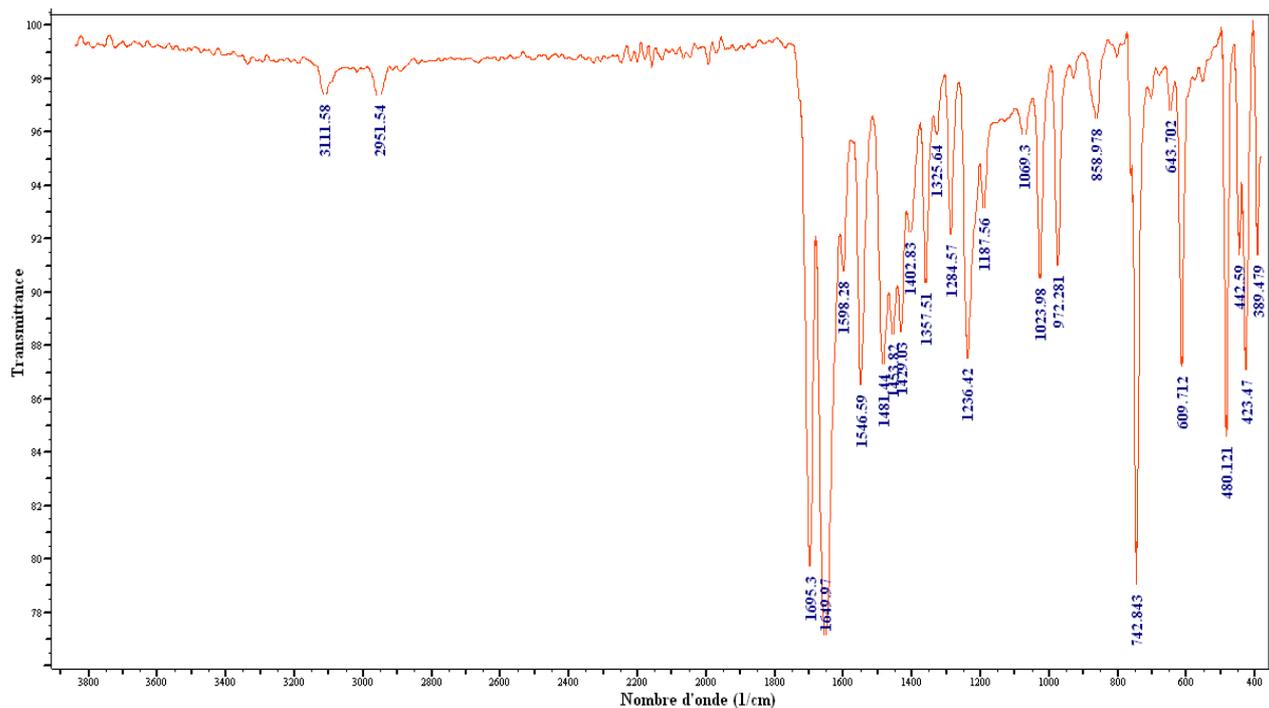
**Figure 3.3.** Spectre UV de la caféine à base de marc de café

### 3.2.3. Analyse des caféines récupérées par spectroscopie IR

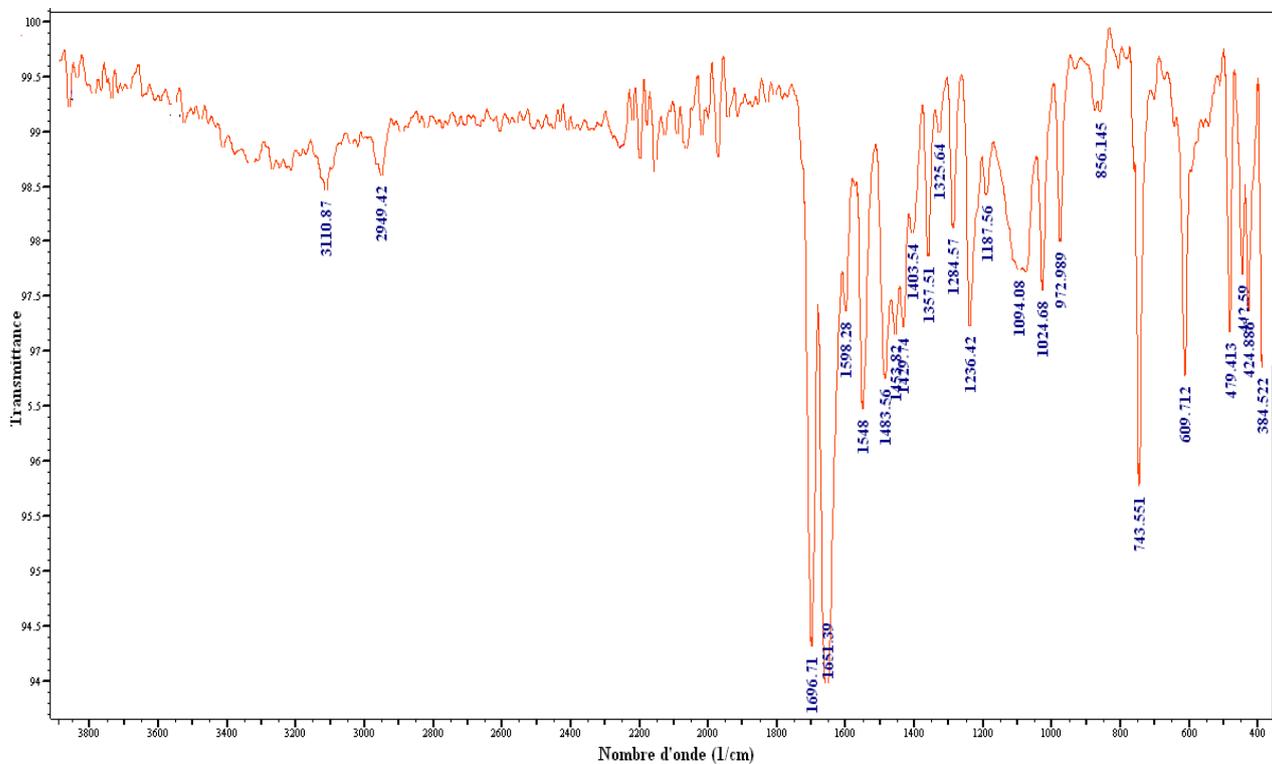
La caféine extraite a été également analysée par spectroscopie infrarouge. Les spectres obtenus sont reproduits sur les figures 3.4 et 3.5.

Les différentes bandes de vibration enregistrées sur ces figures permettent de vérifier les différents groupements fonctionnels identifiants la caféine issue de déchet de thé (CDT) et de marc de café (CMC). Sur le tableau 3.3 sont indiqués les nombres d'ondes et les types de vibration des molécules obtenues.

L'existence de ces différentes bandes d'adsorption témoigne de la présence des groupements fonctionnels caractérisant la caféine. Il apparaît que les nombres d'ondes des différentes vibrations des deux caféines récupérées sont très proches.



**Figure.3.4.** Spectre infrarouge de la caféine récupérée de déchet de thé (CDT)



**Figure.3.5.** Spectre infrarouge de la caféine issue de marc de café (CMC)

**Tableau 3.3 :** Les nombres d'ondes et les types de liaison des différentes vibrations des molécules de caféine extraite.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Liaison ou groupement	Type de vibration	Caféine
1695	C=O	Allongement	CDT
1696		Allongement	CMC
1649	C=C	Allongement	CDT
1651		Allongement	CMC
1481	C=N	Allongement	CDT
1483		Allongement	CMC
3111	=C-H	Allongement	CDT
3110		Allongement	CMC
1236	C-N	Allongement	CDT
1236		Allongement	CMC
2951 et 1357	C-H <sub>3</sub>	Déformation	CDT
2949 et 1357		Déformation	CMC

### 3.3. Etude du pouvoir inhibiteur de caféine

#### 3.3.1. Caféine issue de déchet de thé

##### 3.3.1.1. Influence de la concentration de la caféine sur son pouvoir inhibiteur

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 1 heure d'immersion, à une température de 25°C.

Le tableau 3.4 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion ( $V_{\text{corr}}$ ) et le pourcentage de l'efficacité inhibitrice (E%) calculée par gravimétrie pour différentes concentrations de la caféine en milieu HCl 1M

**Tableau 3.4.** Valeurs de vitesse de corrosion de l'acier et l'efficacité inhibitrice à différentes concentrations en caféine issue de déchet de thé.

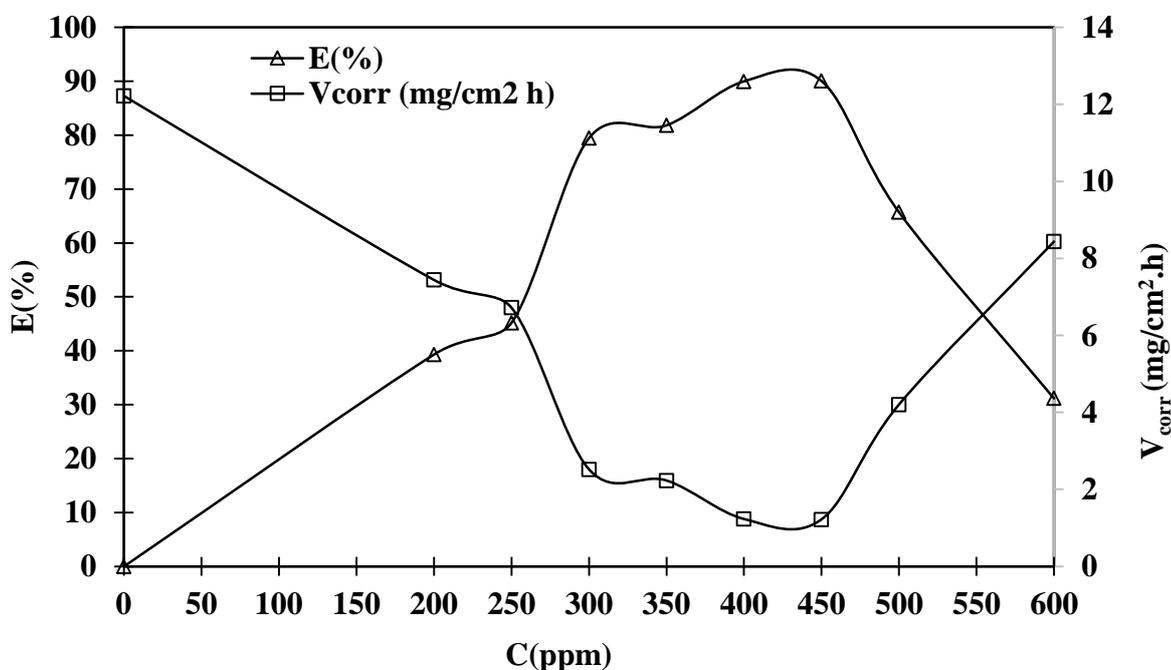
C (ppm)	mi*10 <sup>-3</sup> (mg)	mf*10 <sup>-3</sup> (mg)	S (cm <sup>2</sup> )	mi-mf (mg)	Vcorro (mg/cm <sup>2</sup> h)	Vcorr moy (mg/cm <sup>2</sup> h)	E (%)
0 HCl (1M)	10,3481	10,3472	0,07342684	0,9	12,2571	12,2570	/
200	11,867	11,8664	0,08156992	0,6	7,35565	7,4404	39,2964
	11,5479	11,5473	0,07973078	0,6	7,52532		
250	10,4439	10,4434	0,0742357	0,5	6,7353	6,7239	45,1423
	10,4308	10,4303	0,0744867	0,5	6,7126		
300	11,5211	11,5209	0,07971198	0,2	2,50903	2,5173	79,4625
	11,3574	11,3572	0,07919006	0,2	2,52557		
350	12,0277	12,0275	0,08255392	0,2	2,4226	2,2297	81,8085
	9,9529	9,9528	0,04909616	0,1	2,0368		
400	11,3575	11,3574	0,07935996	0,1	1,26008	1,2291	89,9723
	12,2701	12,27	0,08346398	0,1	1,19812		
450	11,9381	11,938	0,08207368	0,1	1,2184	1,2252	90,0037
	11,7072	11,7071	0,0811637	0,1	1,2320		
500	10,0474	10,0471	0,07213818	0,3	4,15869	4,2019	65,7185
	9,7361	9,7358	0,0706689	0,3	4,24515		
600	10,143	10,1424	0,0726301	0,6	8,26104	8,4351	31,1817
	11,7404	11,7397	0,08130822	0,7	8,60922		

La figure 3.6 illustre l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier et l'efficacité inhibitrice de caféine à différentes concentration.

En effet, nous remarquons de l'analyse des résultats trouvés, que la vitesse de corrosion de l'acier diminue tandis que l'efficacité inhibitrice augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de 90 % au-delà, elle diminue. Il s'agit d'une inhibition engendrée par l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier, qui bloque les sites actifs du métal, en formant vraisemblablement une couche protectrice vis-à-vis des espèces agressives [45].

Également, L'analyse des résultats nous montre clairement que notre hétérocycle (caféine) obtenu possède des propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. En fait, il existe une concentration critique de 450 ppm pour laquelle l'efficacité de l'inhibiteur atteint une valeur maximale de 90%, au-delà elle diminue.

L'adsorption de caféine peut être attribuée aux atomes d'azotes qui fournissent leurs paires électroniques libres au métal en présence des sites actifs à la surface métallique et faire des liaisons entre eux en produisant une couche barrière ou un film moléculaire entre le métal et le milieu corrosif.



**Figure 3.6.** Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en caféine à base de déchet de thé.

### 3.3.1.2. Influence de température de la caféine sur son pouvoir inhibiteur

La plupart des réactions chimiques et électrochimiques deviennent plus rapides lorsque la température augmente.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs.

Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion et le pouvoir inhibiteur du composé étudié, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 25-65 °C à l'aide des mesures gravimétriques pour une concentration optimal en caféine de 450 ppm. Les valeurs de la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) et l'efficacité inhibitrice en fonction de la température sont rassemblées dans le tableau 3.5.

**Tableau 3.5.** Valeurs de la vitesse de corrosion ( $V_{corr}$ ) et l'efficacité inhibitrice à différentes températures.

T (°c)	C (ppm)		mi *10 <sup>-3</sup> (mg)	mf*10 <sup>-3</sup> (mg)	mi-mf (mg)	S (cm <sup>2</sup> )	Vcorr (mg/cm <sup>2</sup> h)	V corr moy (mg/cm <sup>2</sup> h)	E(%)
25	blanc		10,3481	10,3472	0,9	0,073426	12,2571	12,2571	/
		450	1	11,9381	11,9380	0,1	0,0820736	1,21842	1,22525
		2	11,7072	11,7071	0,1	0,081163	1,23208		
35	blanc	1	9,8723	9,8713	0,1	0,071205	14,0439	15,4528	/
		2	9,8733	9,8721	1,2	0,071166	16,8618		
	450	1	11,3575	11,3574	0,1	0,079359	1,26008	1,2291	92,04
		2	12,2701	12,27	0,1	0,083463	1,19812		
45	blanc	1	10,4463	10,445	1,3	0,074332	17,4891	17,3125	/
		2	11,8504	11,849	1,4	0,081699	17,1359		
	450	1	11,4214	11,4213	0,1	0,07951	1,25766	1,24787	92,79
		2	11,6642	11,6641	0,1	0,080769	1,23808		
55	blanc	1	10,3042	10,3028	1,4	0,073185	19,1295	18,9648	/
		2	10,4138	10,4124	1,4	0,074467	18,8002		
	450	1	11,1026	11,1025	0,1	0,078222	1,2784	1,26117	93,34
		2	11,6394	11,6393	0,1	0,080389	1,24395		
65	blanc	1	11,6124	11,6108	1,6	0,080602	19,8505	19,7988	/
		2	9,7915	9,7901	1,4	0,070896	19,7471		
	450	1	11,0595	11,0594	0,1	0,077382	1,29227	1,28191	93,52
		2	11,2715	11,2714	0,1	0,078643	1,27155		

La lecture de ce tableau confirme le caractère inhibiteur de notre produit dans l'intervalle de température choisi et que son efficacité inhibitrice augmente avec les températures étudiées, ce qui suggère la stabilité du film adsorbé. L'augmentation du pouvoir protecteur avec la température est due également, au changement de la nature du mode d'adsorption, l'inhibiteur est physisorbé à basses températures, alors que la chimisorption est favorisée à mesure que la température augmente.

#### 3.3.1.3. Influence de temps de la caféine sur son pouvoir inhibiteur

Compte tenu l'importance de ce paramètre, nous avons tracé la courbe de l'efficacité inhibitrice en fonction du temps d'immersion. Le choix de la concentration 450 ppm en caféine est justifié par le fait qu'à cette concentration, la valeur de l'efficacité est maximale.

Il apparaît que la vitesse de corrosion en présence de caféine est nettement plus faible qu'en son absence dans l'intervalle du temps [1-24h] et que l'efficacité inhibitrice diminue en fonction de temps d'immersion, ce qui interprète la désorption de l'inhibiteur déjà adsorbé.

**Tableau 3.6 :** Valeurs de la vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice à différents temps d'immersion dans HCl 1 M à 25°C.

t (h)	$m_i * 10^{-3}$ (mg)	$m_f * 10^{-3}$ (mg)	$\Delta m$ (mg)	S (cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)	$V_{corr\ moy}$ (mg/cm <sup>2</sup> .h)	E(%)
blanc	10,8034	10,8023	1,1	0,0765693	14,366	14,2241	/
	9,8419	9,8409	1	0,07101246	14,082		
2	9,7516	9,7515	0,1	0,07037262	1,42101	1,40368	90,131658
	10,0287	10,0286	0,1	0,0721319	1,38635		
blanc	11,5809	11,58	0,9	0,08011948	11,2332	11,2314	/
	9,8788	9,878	0,8	0,07124052	11,2296		
4	11,5274	11,5273	0,1	0,07998702	1,2502	1,22233	89,116813
	12,2127	12,2126	0,1	0,08371954	1,19446		
blanc	12,0017	12,0001	1,6	0,08209892	19,4887	20,2013	/
	11,8257	11,824	1,7	0,08128598	20,9138		
6	9,9699	9,9696	0,3	0,0719043	4,17221	4,16209	79,396878
	10,1109	10,1106	0,3	0,07225496	4,15196		
blanc	11,8775	11,8758	1,7	0,08099496	20,989	20,8877	/
	10,1721	10,1706	1,5	0,07216232	20,7865		
24	9,8207	9,8201	0,6	0,07081108	8,47325	8,41154	59,729736
	10,0298	10,0292	0,6	0,07185778	8,34983		

### 3.3.2. Caféine issue de marc de café

#### 3.3.2.1. Influence de la concentration de la caféine sur son pouvoir inhibiteur

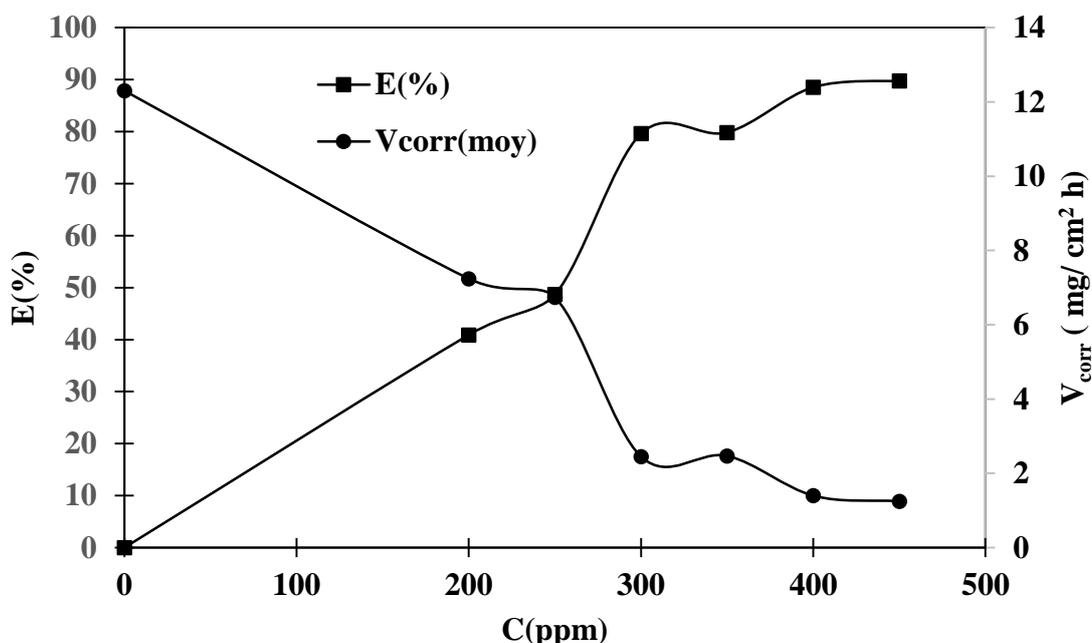
**Tableau 3.7.** Valeurs de vitesse de corrosion de l'acier et l'efficacité inhibitrice   différentes concentrations en caféine issue de marc de café.

C (ppm)	mi*10 <sup>-3</sup> (mg)	mf*10 <sup>-3</sup> (mg)	S (cm <sup>2</sup> )	mi-mf (mg)	Vcorr (mg/cm <sup>2</sup> .h)	Vcorr moy (mg/cm <sup>2</sup> .h)	E (%)
0(HCl 1M)	10,3481	10,3472	0,07342684	0,9	12,2571	12,2571	/
200	11,8184	11,8178	0,0816736	0,6	7,34632	7,24244	40,91
	12,2311	12,2305	0,08405062	0,6	7,13856		
250	11,6566	11,6561	0,08127368	0,5	6,15205	6,292	48,66
	10,3423	10,3418	0,07773694	0,5	6,43195		
300	11,6026	11,6024	0,08019458	0,2	2,49393	2,49989	79,60
	11,4437	11,4435	0,07981348	0,2	2,50584		
350	11,8542	11,854	0,08150556	0,2	2,45382	2,4718	79,83
	10,4172	10,417	0,08032852	0,2	2,48978		
400	9,8589	9,8588	0,07122912	0,1	1,40392	1,40721	88,51
	9,8738	9,8737	0,07089646	0,1	1,41051		
450	11,8313	11,8312	0,080704192	0,1	1,23851	1,25604	89,75
	9,7203	9,7202	0,0785198	0,1	1,27356		

L'efficacité inhibitrice de caféine extraite de marc de café est calculée après 1 heure d'immersion, à une température de 25 C.

Le tableau 3.7 rassemble les valeurs de la vitesse de corrosion (V<sub>corr</sub>) et l'efficacité inhibitrice (E%) calculée par gravimétrie pour différentes concentrations de la caféine en milieu HCl 1M. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement par la figure 3.7

La lecture de tableau 3.7 et la figure 3.7 suggère les propriétés inhibitrice de la corrosion de caféine à base de marc de café dans le milieu considéré et ce comportement est interprété par la diminution de la vitesse de corrosion en présence des différentes doses en caféine. Par ailleurs, l'efficacité optimale obtenue à 450 ppm est pratiquement égale à celle obtenue avec la caféine à base de déchet de thé pour la même concentration.



**Figure 3.7.** Evolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration en caféine issue de marc de café.

### 3.4. Isothermes adsorption d'inhibiteur sur la surface de l'acier

Les isothermes d'adsorption sont un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. L'efficacité d'inhibition dépend du taux de recouvrement ( $\theta$ ) de la surface métallique par les molécules d'inhibiteur, de la fixation de la molécule d'inhibiteur sur le métal, de la stabilité du complexe qui dépend de la planéité de la molécule.

Pour tracer une isotherme, le taux de recouvrement  $\theta$  relatif à chaque concentration de l'inhibiteur doit être connu. Dans le cadre de notre étude, il a été montré précédemment que notre inhibiteur agissent par une simple adsorption en bloquant les

sites actifs de la surface du métal. Le taux de recouvrement  $\theta$  pour différentes concentrations en inhibiteur en milieu acide est déterminé à partir de l'équation suivante :

$$\theta = \frac{E(\%)}{100}$$

Où  $E(\%)$  est l'efficacité inhibitrice, obtenue par gravimétrie.

Les valeurs ainsi obtenues du taux de recouvrement de la surface métallique  $\theta$  ont été utilisées pour déterminer l'isotherme correspondante au processus d'adsorption de notre produit. Pour y parvenir, différentes isothermes ont été testées (Langmuir, Temkin et Frankin) ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable (figure 3.8-3.10).

Selon ces isothermes,  $\theta$  est relié à la concentration en inhibiteur  $C$  par les équations suivantes :

Isotherme d'adsorption de Langmuir :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_{\text{inh}} \quad (3.1)$$

Isotherme d'adsorption de Temkin :

$$e^{(-2 a \theta)} = K C_{\text{inh}} \quad (3.2)$$

Isotherme d'adsorption de Frumkin :

$$\frac{1-\theta}{\theta} e^{(-2 a \theta)} = K C \quad (3.3)$$

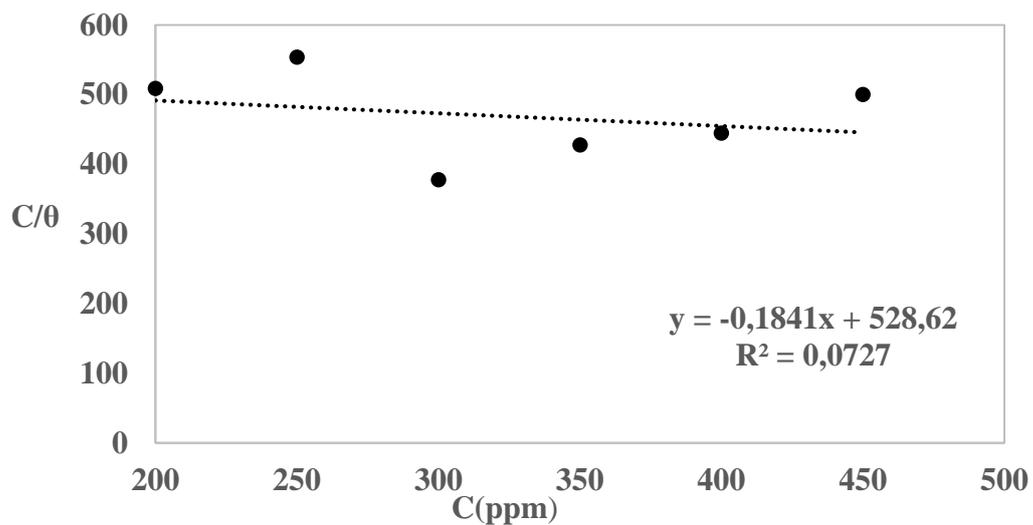
Tel que :

$a$  : constante d'interaction entre particules adsorbées.

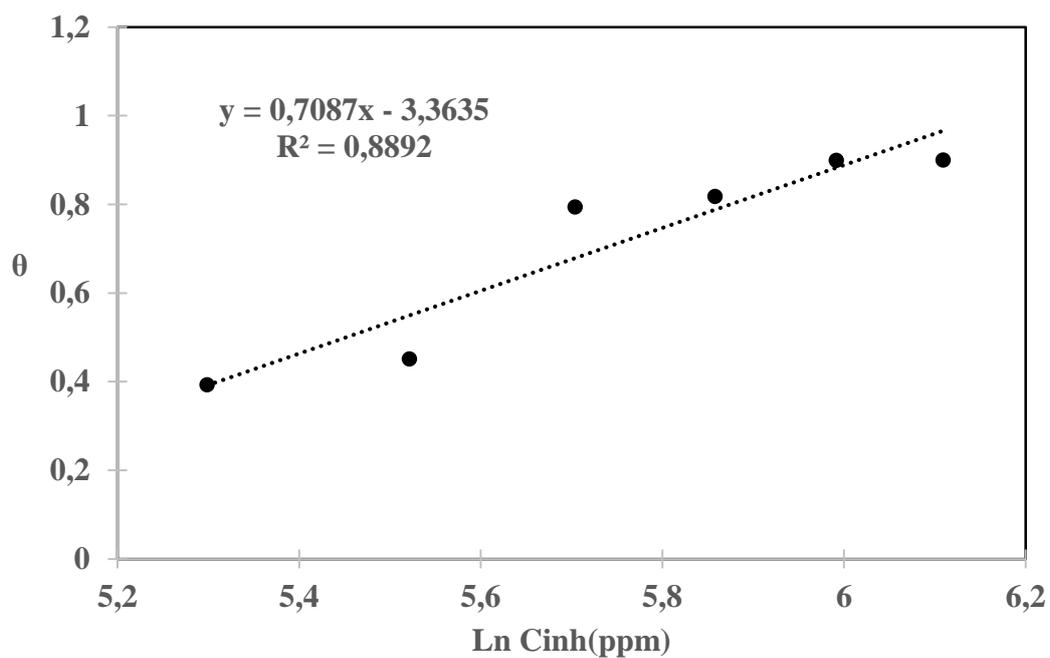
$K$  : constante d'équilibre du processus d'adsorption.

$C_{\text{inh}}$  : concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

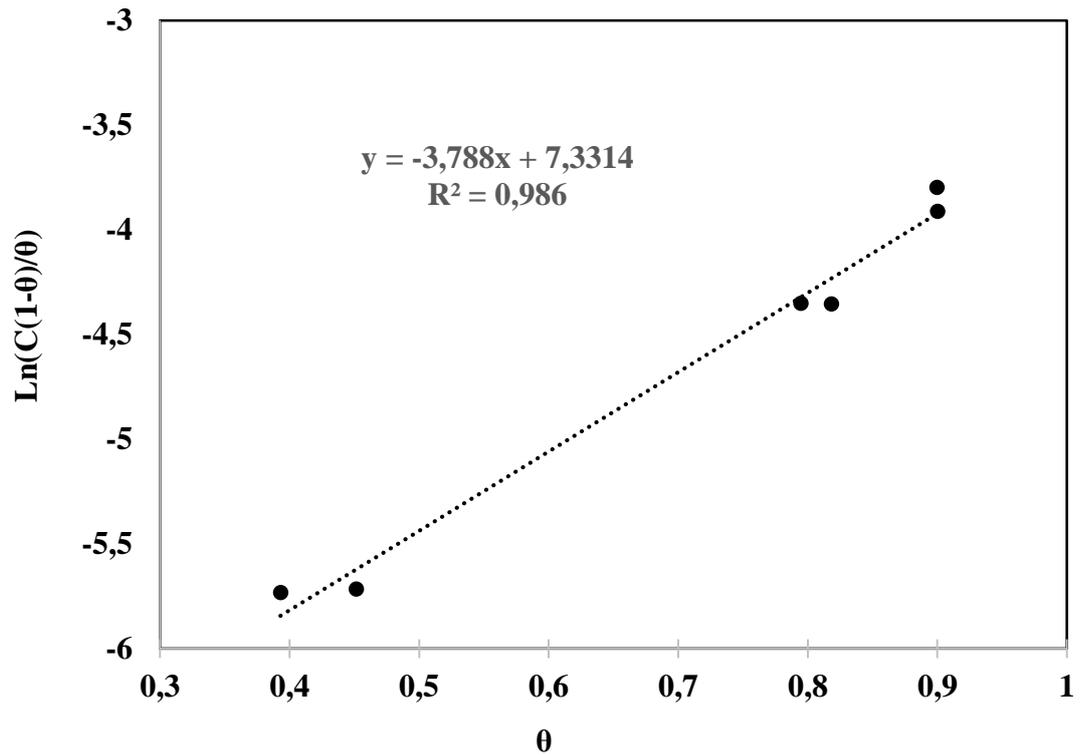
Les valeurs de  $\theta$  sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption convenable. Pour choisir l'isotherme d'adsorption convenablement nous avons utilisé le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) regroupé dans le tableau 3.8.



**Figure 3.8.** Isotherme d'adsorption de Langmuir de caféine sur la surface de l'acier dans HCl 1 M.



**Figure 3.9.** Isotherme d'adsorption de Temkin de caféine sur la surface de l'acier dans HCl 1 M.



**Figure 3.10.** Isotherme d'adsorption de Frumkin de caféine sur la surface de l'acier dans HCl 1 M.

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour déterminer le mécanisme de la réaction électrochimique différentes isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Frumkin ont été testées afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable pour cela nous avons utilisé le coefficient de corrélation ( $R^2$ ).

La courbe  $\ln(C(1-\theta)/\theta)$  en fonction  $\theta$  est linéaire pour la caféine (figure 3.10), cela montre que l'adsorption de caféine sur la surface de l'acier en milieu chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Frumkin.

### 3.5. L'énergie d'activation

L'énergie d'activation est déterminée à partir de loi d'Arrhenius :

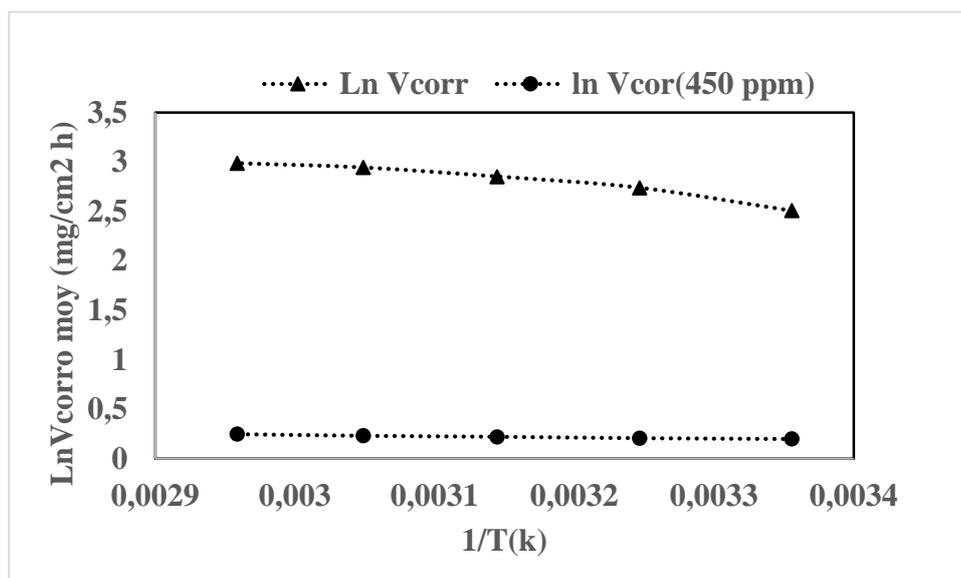
$$V_{corr} = K e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (3.4)$$

Donc :

$$\ln V_{corr} = \ln K - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (3.5)$$

Où  $E_a$  représente l'énergie d'activation et  $K$  est une constante de vitesse,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température et  $V_{corr}$  est la vitesse de corrosion.

La figure illustre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température selon l'équation (3.5). Les droites obtenus pour les différentes concentrations sans et avec caféine, nous permettent de calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius. Les valeurs d'Ea sont données dans le tableau 3.9.



**Figure 3.11:** Variation de  $\text{Ln}(V_{\text{corr}})$  en fonction de l'inverse de la température

**Tableau 3.9 :** Energie d'activation de dissolution de l'acier dans HCl (1M) seul et en présence d'inhibiteur.

Composé	$E_a$ (J .mol <sup>-1</sup> )
Blanc	9835,716
Caféine	997,2

Le tableau 3.9 rassemble les valeurs de  $E_a$  sans et avec inhibiteur à sa concentration optimale. En fait, la valeur d' $E_a$  en présence de l'inhibiteur est inférieure à la valeur d' $E_a$  obtenue pour la solution corrosive seule. Ce qui traduit que l'inhibiteur étudié s'adsorbe sur la surface métallique par la chimisorption (liaisons fortes).

## INTRODUCTION

La corrosion acide de l'acier dans de nombreuses opérations industrielles telles que : la production et le transport pétroliers, le stockage, le nettoyage, le décapage et le détartrage engendre des pertes économiques et environnementales considérables [1].

La prévention de la corrosion est devenue donc une opération nécessaire. Plusieurs méthodes de protection contre ce fléau sont employées afin de limiter les préjudices occasionnés ; toutefois, le recours aux inhibiteurs de corrosion demeure le moyen le plus pratique et le plus subtil et souvent acceptable sur le plan du prix de revient [2].

Différents composés chimiques de synthèse, organiques ou inorganiques, sont utilisés comme inhibiteurs dont l'efficacité inhibitrice est essentiellement imputée à la présence en leurs structures de fonctions polaires, d'hétéroatomes (S, O, N etc.), d'hétérocycles et/ou des électrons  $\pi$ , considérées comme responsables du processus d'adsorption de ces inhibiteurs conduisant au blocage des sites actifs de corrosion à la surface métallique [3]. Néanmoins, en dépit de leur efficacité remarquable, la plupart des inhibiteurs commerciaux présentent l'inconvénient d'être fortement toxiques et nuisibles à l'environnement.

En fait, les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'emploi des inhibiteurs verts [4].

Les inhibiteurs de corrosion naturels sont particulièrement intéressants pour deux raisons : ils ne sont pas chers et ils sont écologiquement acceptables.

Par ailleurs, plusieurs travaux rapportent les bonnes propriétés inhibitrices des hétérocycles contenant l'azote surtout dans le milieu acide chlorhydrique [5].

Dans ce contexte, sa disponibilité, son faible coût et son non toxicité, son efficacité vont rendre l'hétérocycle nommé caféine un excellent candidat dans la protection de l'acier vis-à-vis de la corrosion acide. Surtout si on récupère cette molécules à partir des déchets solide tels que : le marc de café et le déchet de thé.

Dans cette thématique, que cette étude a été proposée pour répondre à deux objectifs : le premier consiste à extraire de la caféine de deux déchets à savoir : le marc de café et le déchet de thé et de la caractériser par deux techniques spectroscopiques (UV et IR) et le deuxième est d'étudier l'activité inhibitrice de la caféine récupérée dans la lutte contre la corrosion d'un acier dans un milieu acide chlorhydrique molaire à l'aide de la méthode gravimétrique.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est subdivisé en trois chapitres :

- le premier est consacré à une étude bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion.
- le second chapitre traite l'aspect expérimental de notre travail.
- les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le troisième chapitre.
- la conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.

# Références bibliographiques

- [1] Migahed, M.A., "Electrochemical investigation of the corrosion behaviour of mild steel in 2M HCl solution in presence of 1-dodecyl-4-methoxy pyridinium bromide", *Materials Chemistry and Physics*, V.93, (2005), 48–53.
- [2] Banerjee, S., Srivastava, V., Singh, M.M., "Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium", *Corrosion Science*, V.59, (2012), 35–41.
- [3] M.A. Quraishi, D. Djamel, inhibition of mildsteel corrosion in the presence of fatty acid triazoles, *J. Appl. Electrochem.*32 (2002) 425.
- [4] I.B. Obot, N.O.Obi-egbedi, "Ginseng root: a new efficient and effective eco-friendly corrosion inhibitor for aluminium alloy of type AA 1060 in hydrochloric acid solution", *Int. J.Electrochem.Sci.* 4 (2009) 1277-1288.
- [5] Mounim lebrini, synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, 2005.
- [06] Singh, A.K., Quraishi, M.A., "Effect of 2,2' benzothiazolyl disulfide on the corrosion of mild steel in acid media", *Corrosion Science*,V.51, (2009), 2752–2760.
- [07] Landolt, D., "Traité des matériaux, corrosion et chimie de surfaces", V.12, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1997).
- [08] Dabosi, F., Beranger, G., "Corrosion localisée", Edition de physique, Paris, (1994).
- [09] Mendes, J.O., da Silva, E.C., Rocha, A.B., "On the nature of inhibition performance of imidazole on iron surface", *Corrosion Science*, V.57, (2012), 254–259.
- [10] Negm, N.A., Ghuiba, F.M., Tawfik, S.M., "Novel isoxazolium cationic Schiff base compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid", *Corrosion Science*, V.53, (2011), 3566–3575.
- [11] Wang, X., Yang, H., Wang, F., "Inhibition performance of a gemini surfactant and its co-adsorption effect with halides on mild steel in 0.25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution", *Corrosion Science*, V. 55, (2012), 145–152.
- [12] Yoo, S-H., Kim, Y-W., Chung, K., Baik, S-Y., Kim, J-S., "Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil", *Corrosion Science*, V. 59, (2012), 42–54.
- [13] Meziane, M., "Evolution des inhibiteurs", Journée sur les inhibiteurs de corrosion, IAP, Boumerdes, (mai 1995).

- [14] Béranger, G et Mazille, H, “Corrosion et anticorrosion, pratique industrielle”, Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, (2002).
- [15] Osman, M.M., El-Ghazawy, R.A., Al-Sabagh, A.M., “Corrosion inhibitor of some surfactants derived from maleic-oleic acid adduct on mild steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”, *Materials Chemistry and Physics*, V. 80, (2003), 55–62.
- [16] Mahdavian, M., Attar, M.M., “Electrochemical behaviour of some transition metal acetylacetonate complexes as corrosion inhibitors for mild steel”, *Corrosion Science*, V. 51, (2009), 409–414.
- [17] Lorenz, W.J., Mansfeld, F., “Proceeding of 6th European Symposium Inhibition of Corrosion”, University of Ferrara, (Italie), (1985), 23.
- [18] Malik, M.A., Hashim, M.A., Nabi, F., AL-Thabaiti, S.A., Khan, Z., “Anti-corrosion ability of surfactants: A review”, *International Journal of Electrochemical Science*, V. 6, (2011), 1927–1948.
- [19] smayilov, I.T., Abd El-Lateef, H.M., Abbasov, V.M., Mamedxanova, S. A. Yolchuyeva, U.C., Salmanova. C.K., “Anti-corrosion ability of some surfactants based on corn oil and monoethanolamine”, *American Journal of Applied Chemistry*, V.5, n°1, (2013), 79-86.
- [20] Whittier, P., “Le pétrole, raffinage et génie chimique”. Tome 2, Edition Technip, Paris, (1972).
- [21] Flores, E.A., Olivares, O., Likhanova, N.V., Domínguez-Aguilar, M.A., Nava, N., Guzman-Lucero, D., Corrales, M., “Sodium phthalamates as corrosion inhibitors for carbon steel in aqueous hydrochloric acid solution”, *Corrosion Science*, V.53, (2011), 3899–3913.
- [22] Vracar, L., Drazic, D.M., “Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid”, *Corrosion Science*, V.44, (2002), 1669–1680.
- [23] Popova, A., Sokolova, E., Raicheva, S. and Christov, M., «AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives», *Corrosion Science*, V.45, (2003), 33–58..
- [24] Bard, A.J., Faulkner, L.R., “Electrochimie, principes, méthodes et applications”, Edition Technique et Documentation, Masson, (1983).
- [25] Li, X., Deng, S., Fu, H., Mu, G., “Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution”, *Corrosion Science*, V.51, (2009), 620–634.
- [26] Okafor, P.C., Zheng, Y., “Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions”, *Corrosion Science*, V.51, (2009), 850–859

- [27] Al-Sabagh, A.M., Kandil, N.Gh., Ramadan, O., Amer, N.M., Mansour, R., Khamis, E.A., “Novel cationic surfactants from fatty acids and their corrosion inhibition efficiency for carbon steel pipelines in 1 M HCl”, *Egyptian Journal of Petroleum*, V.20, (2011), 47–57.
- [28] Quraishi, M.A., Rawat, J., “Influence of iodide ions on inhibitive performance of tetraphenyl-dithia-octaaza-cyclotetradeca-hexaene (PTAT) during pickling of mild steel in hot sulfuric acid”, *Materials Chemistry and Physics*, V.70, (2001), 95–99.
- [29] Herrag, L, Hammouti, B, Elkadiri, S, Aouniti, A., Jama, C., Vezin, H., Bentiss, F, “Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric solution by some newly synthesized diamine derivatives: Experimental and theoretical investigations”, *Corrosion Science*, V. 52, (2010), 3042–3051.
- [30] Radovici, O., “Proceedings of the 2<sup>nd</sup> European Symposium of corrosion inhibitors”, University of Ferrara (Italie), (1965), 178.
- [31] O.L.Riggs, Jr., Hurd, R.M., “Temperature coefficient of corrosion inhibition”, *Corrosion*, V. 23, n°8, (1967), 252–260.
- [32] Schmid, G.M., Huang, H.J., “Spectro-electrochemical studies of the inhibition effect of 4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline on the corrosion of 304 stainless steel”, *Corrosion Science*, V. 20, (1980), 1041–1057.
- [33] Li, X., Deng, S., Fu, H., “Allyl thiourea as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution”, *Corrosion Science*, V.55, (2012), 280–288.
- [34] Reetu\* and Hardeep Anand, “Study of Corrosion Inhibition of Mild Steel in 0.01M HCl by Corrosion Inhibitors: A comparative Study”, *International Journal of ChemTech Research*, Vol.10 No.15, pp 232-238, 2017.
- [35] M.Alagbe, “ Mechanism Investigations of Corrosion Inhibition of NST-44 Mild Steel in 1M Hydrochloric Acid by Caffeine Strychnine and Quinine, International Conference of Science”, *Engineering & Environmental, Technology (ICONSEET)*, 2(3): 16-22, 2017.
- [36] Fernando Sílvio de Souza, <sup>a</sup>, Cristiano Giacomelli, <sup>b</sup>, Reinaldo Simões Gonçalves <sup>c</sup>, Almir Spinelli <sup>a,\*</sup>, “Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper”, *Materials Science and Engineering C* 32 (2012) 2436–2444.
- [37] Espinoza-Vázquez<sup>a</sup> and F. J. Rodríguez-Gómez<sup>b</sup>, “Caffeine and nicotine in 3% NaCl solution with CO<sub>2</sub> as corrosion inhibitors for low carbon steel†”, This journal is © The Royal Society of Chemistry 2016, *RSC Adv*, 6, page(70226–70236) , 2016.
- [38] Truong Thi Thao\*, “Study the Corrosion Inhibition of Mix of Caffeine and 1.0 g/l Iodide for CT3 Steel in 1 M HCl Solution by Electrochemical Methods”, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*, Vol. 33, No. 3, 105-111, and (2017).
- [39] Elmsellem<sup>1</sup>. H, Aouniti<sup>1</sup>. A, Youssoufi<sup>2</sup>.M.H., H., Bendaha<sup>2</sup>, T. Ben, hadda<sup>2</sup>, A. Chetouani<sup>1,3</sup>, I.Warad<sup>4</sup>,B.Hammouti<sup>1</sup>, “caffeine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid”, *Phys. Chem. News* 70 ,84-90, (2013).

[40] Agus Solehudin<sup>1,a)</sup>, Ega Taqwali ,Berman<sup>2</sup>, Isdiriayani Nurdin<sup>3</sup>, “Study of Caffeine as Corrosion Inhibitors of Carbon Steel in Chloride Solution Containing Hydrogen Sulfide using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) ” ,

[41] Fernando S. de Souza,<sup>a</sup> Reinaldo S. Gonçalves<sup>b</sup> and Almir Spinelli<sup>\*,a</sup>, “ Assessment of Caffeine Adsorption onto Mild Steel Surface as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor”, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 25, No. 1, 81-90, 2014.

[42] Khulood A. Saleh\*, Khalil S. Khalil, “Corrosion inhibition study of zinc in 0.1M HNO<sub>3</sub> by diphenylcarbazide and caffeine”, PCAIJ, 10(1), [32-40], 2015.

[43] R. H. B. Beda, P. M. Niamien, E. B. Avo Bilé, and A. Trokourey, “Inhibition of Aluminium Corrosion in 1.0M HCl by Caffeine: Experimental and DFT Studies”, Advances in Chemistry, Volume 2017, Article ID 6975248, 10 pages

[44] Boulekras, Nadia “Chimie organique expérimentale ”, OPU. 2010.

[45] Zerarka Tahar-chérif, “Méthodes spectroscopiques d’analyse chimique”, 1994, OPU, Alger

[46] THESE DOCTOURA : M<sup>me</sup> BOUCHELKIA HOURIA NEE HAMITOUCHE, étude du pouvoir inhibiteur de tensioactifs cationiques synthétisés à partir de produits pétroliers algériens : application à la corrosion interne des pipelines, Blida, décembre 2014.

## CONCLUSION

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M en utilisant la caféine extraite des déchets solides (déchet de thé et marc de café).

Tout d'abord, nous avons réalisé une extraction de caféine à base de déchet de thé et de marc de café. Ainsi, que la caractérisation physico-chimique de caféine afin de déterminé leurs propriétés.

Nous avons étudié également le comportement de l'acier dans le milieu acide chlorhydrique seul ainsi que les facteurs qui influencent la vitesse de corrosion de l'acier notamment la concentration en caféine extraite de déchet de thé et marc de café, la température du milieu et le temps d'immersion. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode gravimétrique.

L'analyse spectroscopique des produits obtenus, identifie la caféine.

Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion diminue, tandis que l'efficacité inhibitrice de caféine récupérée des deux déchets augmente pour atteindre une valeur maximale de 90 et 89,75 % avec 450ppm de déchet de thé et marc de café respectivement.

On a constaté également que l'efficacité inhibitrice augmente avec la température mais elle diminue avec le temps d'immersion.

Finalement, ce travail nous a permis de mettre en évidence les propriétés inhibitrices de caféine extraite.

Nous pouvons envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail, telles que : L'utilisation d'autres méthodes, telles que électrochimiques pour comprendre mieux les mécanismes réactionnels mis en jeu et d'analyser la surface de l'acier par MEB et d'autres méthodes de caractérisation de la surface en présence de notre inhibiteur.

## LISTES DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

**$\theta$**  : Le taux de recouvrement

**$C_{\text{inb}}$**  : La concentration d'inhibiteur dans l'électrolyte (ppm)

**$t$**  : Temps en heure

**$V_{\text{corr}}$**  : La vitesse de corrosion ( $\text{mg}/\text{cm}^2 \text{ h}$ )

**$E(\%)$**  : Efficacité de l'inhibiteur en pourcentage

**$T$**  : Température absolue en  $\text{K}^\circ$

**$E_a$**  : Energie d'activation du processus de dissolution du métal en ( $\text{KJ. mol}^{-1}$ )

**$R$**  : constante des gaz parfaits. ( $\text{J.mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$ )

**CDT** : la caféine récupérée de déchet de thé

**CMC** : la caféine issue de marc de café