

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département de Génie Des Procédés

N° :...../2022

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE: Sciences et Technologies

FILIERE: Génie Des Procédés

SPECIALITE: Génie Des Procédés des Matériaux

Thème

**Evaluation de l'effet protecteur de la biolaque contre la corrosion
des boites de conserve alimentaires sans et en présence d'un
inhibiteur vert**

Présenté Par : Houda Bousetla

Encadré Par : Pr.H.Bensabra

Date de soutenance: 14/07/2022

Jury de Soutenance

Président : Dr.N. Benhamada

Grade MCB

UnivMSB jijel

Encadreur : Pr.H.Bensabra

Grade Pr

Univ MSB jijel

Examineur1: Dr.A. Abbaci

Grade MCB

Univ MSB jijel

Promotion : 2021 /2022

REMERCIEMENTS

Avant tout propos, je remercie **Dieu tout-puissant**, qui m'a donné la force et la patience pour mener à bien ce travail et je prie toujours qu'il soit à mes cotés.

Ce projet n'aurait pu être réalisé sans l'action de plusieurs intervenants que je tiens à remercier infiniment en particulier :

L'encadreur **Hakim Ben sabra** pour sa confiance, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, pour ses conseils et ses orientations.

J'exprime également ma reconnaissance aux membres du jury d'avoir accepté de lire, de présider et d'examiner ce modeste travail et d'apporter les critiques nécessaires à la mise en forme de ce projet.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à La doctorante **Amel Serhane** pour m'avoir accompagnée tout au long de ce travail, pour ses encouragements et surtout sa disponibilité. Je tiens aussi à remercier les doctorantes **Nafaa fairoz** et **himeur tohida** pour leur aide, leur gentillesse et leurs précieux conseils durant ce travail .Je lui souhaite tous le succès dans leurs parcours.

Mes vifs remerciements pour l'ensemble des enseignants du département de génie des procédés qui ont contribué à ma formation d'ingénieur en génie des procédés.

Je remercie tous les membres du Laboratoire d'Energétique appliquée et matériaux (LEAM) de l'université de Jijel.

Enfin, à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce projet de fin d'étude, qu'ils trouvent ici, l'expression de nos sincères remerciements.



Dédicace

Aujourd'hui, grâce à dieu tout-puissant et à son aide, j'ai obtenu mon diplôme et terminé avec succès ma carrière universitaire.

Je dédie ce succès à :

L'homme qui a donné sa vie pour nous et pour nous voir au plus haut niveau. , qui a sacrifié leur vie pour ma réussite, qui m'ont éclairé le chemin par leurs conseils judicieux; mon cher père AMMAR

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse ; ma mère RACHIDA

J'espère qu'un jour je pourrai rendre un peu de ce que tu as fait pour moi, je prie dieu de leur accorder la santé, le bonheur et la longévité ;

A les fleurs de ma vie, mes chers sœurs ; IMENE, HADJER et ASMA, je vous souhaite du bonheur, de la santé et du succès dans vos vies.

A mon frère NOUREDINE, mon bras droit que dieu le sauve et éclaire son chemin, je lui souhaite tout le meilleur dans sa vie.

A mon petit prince OUSSAMA, qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.

A mon partenaire de vie HOUSSAM, qui a toujours été à mes côtés, je prie DIEU de vous donner la santé et le bien-être et de faire de toute notre vie le bonheur et la joie.

A toute la famille « Bousetla et hachhouche »

A la fille de ma tante WIDAD, et mes chers amies ; FADIA, NESSERINE, MERIEM, SAMAH.... Je n'oublierai jamais ton attitude avec moi et je leur souhaite plus d'éclat, de succès et tout ce qui est beau dans vos vies.

A tous ceux qui nous sont chers.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I

Les emballages métalliques alimentaires

1 Introduction	3
2. Besoin d'un emballage.....	3
3. Développement des emballages.....	3
4. Rôle technique de l'emballage.....	4
5. Différents matériaux d'emballage.....	4
5.1. Les emballages métalliques alimentaires.....	4
5.1.1. Fabrication industrielle des emballages métalliques alimentaires.....	4
5.1.2. Type des emballages alimentaires.....	5
A. Les emballages en acier	5
B. Les emballages en Aluminium.....	5-6
C. Les emballages en Fer blanc.....	6
5.1.3. Différents formes de boites de conserve.....	6
6. Présentation du fer blanc.....	7
6.1. Composition	7
6.2. Propriétés de fer blanc.....	8
6.3. Fabrication du fer blanc.....	8
6.4. Revêtements	9
6.4.1. Revêtement métallique « Procédé d'étamage».....	9
6.4.2. Revêtements organiques.....	10
7. Défauts des boites métalliques.....	10
7.1. Trou d'épingle.....	10
7.2. Couleurs de revêtement.....	11
7.3. Soudure brûlée.....	12

7.4. Coin replié.....	12
7.5. Profil du fond incomplet.....	12-13
7.6. Inversion.....	13
7.7. Aplatissement.....	13
7.8. Écrasement.....	14
7.9. Corrosion.....	15

CHAPITRE II

La corrosion des métaux

1. Introduction.....	16
2. Généralités sur la corrosion.....	16-17
3. Origine de la corrosion.....	18
4. Paramètres majeurs agissant sur la corrosion.....	18
4.1. Influence de la température.....	18
4. 2. Influence du pH	19
4. 3. Transport de matière.....	19
4. 4. La salinité.....	19
4 .5. Effet de la microstructure de l'acier au carbone.....	20
5. Facteurs de corrosion.....	20
6. Principales formes de corrosion.....	20
6. 1. La corrosion uniforme ou généralisée.....	21
6. 2 .La corrosion localisée.....	21
7. Thermodynamique de la corrosion électrochimique.....	22
7. 1. Le potentiel d'électrode.....	22
7.2. Le potentiel d'équilibre.....	23
7.3. Le potentiel de corrosion.....	23
7. 4. Diagrammes de Pourbaix.....	23
8. Cinétique électrochimique.....	24

8. 1. La vitesse de corrosion.....	24
8. 2. L'intensité du courant de corrosion.....	25
8.2.1. Courbes de polarisation.....	25-27
9. La corrosion des boites de conserve.....	27
9.1. Forme de corrosion dans les boites de conserve.....	27
9.1.1. Corrosion filiforme.....	27
9. 1. 2. Corrosion par piqûres.....	27
9. 1. 3. Corrosion par érosion.....	28
9. 2. Types de corrosion dans les boites de conserve.....	28
9. 2. 1. Corrosion interne.....	28
9. 2. 2. Corrosion externe.....	28
9. 3. Mécanismes de corrosion des boites de conserve.....	29
A. Le désétamage normal.....	29
B. Le désétamage rapide.....	29
C. Le désétamage partiel et la corrosion par piqûres.....	29
9. 4. Accélérateurs de corrosion des boites de conserve.....	30
9. 5. Température d'entreposage.....	30

CHAPITRE III

La protection contre la corrosion

1. Introduction.....	31
2. Les moyens de protection contre la corrosion.....	31
2.1. Protection électrochimique.....	31
2.1.1. La protection cathodique.....	32
2.1.2. La protection anodique.....	32
2.2. Protection par revêtements.....	32
2.2.1. Revêtements métalliques.....	32
2.2.2 .Revêtements non métalliques (Revêtements organiques).....	32

2.2.2.1. Les bioaques.....	33
2. 3. Protection par inhibiteur.....	33
2.3.1. Définition.....	33
2.3.2. Propriétés des inhibiteurs.....	34
2.3.3. Classes des inhibiteurs.....	34
2.3.4. Nature des inhibiteurs.....	34
2.3.4.1. Inhibiteurs inorganiques (minéraux).....	34
2.3.4.2. Inhibiteurs organiques.....	35
2.3.5. Efficacité d'un inhibiteur de corrosion.....	35
2.3.6. Choix d'un inhibiteur.....	36
2.3.7. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion.....	36
2.3.7.1. Mesure du potentiel de corrosion.....	36
2.3.7.2. Tracé de la courbe stationnaire intensité – potentiel.....	36
2.3.7.3. Mesure de la résistance de polarisation.....	36
2.3.7.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	36-37
2.3.8. Conditions d'utilisation.....	37
2.3.9. Domaines d'utilisation des inhibiteurs de corrosion.....	37
3. Les inhibiteurs verts de corrosion.....	38
3.1. L'extrait du betterave comme agent inhibiteur.....	38
3.1.1. Composition.....	39
3.2. Mécanisme d'inhibition des inhibiteurs verts de corrosion.....	39-40

CHAPITRE 4

Matériels et méthodes expérimentale

1. Objectif du travail.....	41
2. Matériau et échantillonnage.....	41
2. 1.Caractérisation au microscope optique.....	42
2.2. Préparation des échantillons.....	43

3. Milieux électrolytiques.....	43
3.1. La saumure de conservation d'Olive Noire (SON).....	44
3.1.1. Acidité.....	44
3.1.2. Salinité (taux des Cl ⁻).....	44
3.2. La solution simulée de la saumure de la conservation des olives noires (SSON).....	45
3.3. Préparation de l'extrait de betterave.....	46
4. Techniques électrochimiques et conditions expérimentales.....	47
4.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP).....	47
4.2. Polarisation potentiodynamique.....	48
4.3. Impédances électrochimiques.....	48
5. Microscopie optique.....	48-49

CHAPITRE 5

Résultats et discussions

1. Comportement électrochimique du fer blanc en absence de L'inhibiteur.....	50
1.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert OCP.....	50
1.1.1. Evolution de potentiel OCP dans la saumure d'olive noire (SON).....	50
1.1.2. Evolution de potentiel OCP dans la saumure simulée d'olive noire (SSON).....	51-53
1.2. Courbes de polarisation potentiodynamiques.....	53
1.2.1. Saumure d'olive noire (SON).....	53
1.2.2. Saumure d'olive noire simulée (SSON).....	54-56
1.3. Spectroscopie d'impédances électrochimiques (SIE).....	56-59
1.4. Analyse au microscope optique.....	60
1.4.1. Saumure d'olive noire (SON).....	60
1.4.2. Saumure simulée(SSON).....	61

2. Comportement électrochimique du fer blanc en présence de l'inhibiteur : l'extrait de betterave.....	62
2. 1. Mesure du potentiel à circuit ouvert OCP.....	62
2. 1. 1. Effet de concentration.....	62
2. 1. 2. Effet de l'état de surface.....	63-64
2. 2. Courbes de polarisation potentiodynamiques.....	65
2. 2. 1. Effet de concentration.....	65
2. 2. 1. Effet de l'état de surface.....	66
2. 3. Spectroscopie d'impédances électrochimiques.....	66
2. 3. 1. Effet de concentration.....	67
2. 4. Analyse au microscope optique.....	68-70
Discussion.....	71
Conclusion générale.....	72

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1 : Les emballages métalliques alimentaires

Figure I.1: Secteur mondial de l'emballage commercial, par utilisation finale.....	3
Figure I.2: Le procédé de fabrication de la boîte 3 pièces.....	5
Figure I.3 : Exemple d'emballages alimentaires en acier.....	5
Figure I.4 : Etapes de fabrication de la canette en aluminium.....	6
Figure I. 5 : Tôle et bobines en fer blanc.....	6
Figure I.6: Différentes formes de boîtes de conserves métalliques.....	7
Figure I.7: Coupe transversale d'un fer-blanc (taux d'étamage de 2,8 g/m ²).....	7
Figure I.8: Principe de l'étamage électrolytique.....	9
Figure I.9 : Trou d'épingle.....	11
Figure I.10: Couleurs de revêtement.....	11
Figure I.11: Soudure brûlée.....	12
Figure I. 12: Coin replié.....	12
Figure I.13: Profil du fond : Incomplet et complet.....	13
Figure I.14: Inversion.....	13
Figure I.15: Aplatissement.....	14
Figure I.16: Écrasement.....	14
Figure I.17: Corrosion.....	15

CHAPITRE 2 : La corrosion des métaux

Figure II. 1 : matériaux soumis aux phénomènes de corrosion.....	16
Fig. II.2 : Phénomènes de la corrosion en milieu aqueux.....	17
Figure II.3: La cause de la corrosion atmosphérique du fer.....	18
Figure II.4 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de du Ph.....	19
Figure II.5 : La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme.....	21
Figure II.6: Corrosion uniforme.....	21
Figure II.7 : Corrosion localisée.....	21
Figure II.8: Les différents aspects de la corrosion localisée.....	22
Figure II.9 : Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau.....	24
Figure II.10: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel...27	27

Figure II. 11: Corrosion interne de la boîte de conserve.....	28
Figure II.12: Corrosion externe de la boîte de conserve.....	29

CHAPITRE 3 : La protection contre la corrosion

Figure III. 1 : Cycle de vie des sous-produits de la tomate.....	33
Figure III .2: Classement des inhibiteurs de corrosion.....	34
Figure III.3. Différents classes des inhibiteurs verts de corrosion.....	38
Figure III.4: Beta vulgaris L.....	39
Figure III.5. Le mécanisme d'action d'un inhibiteur organique agissant par adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal.....	40

CHAPITRE 4 : Matériels et méthodes expérimentales

Figure IV.1 : boîte de conserve d'olive noire SIGOISE.....	41
Figure IV.2 : Micrographie du métal utilisé (fer blanc) : surface interne recouverte de la biolaque type « dorée ».....	42
Figure IV.3: Micrographie en coupe illustrant les différentes couches constituant le métal d'emballage alimentaire.....	42
Figure IV.4: Electrodes de travail sans et en présence de la biolaque.....	43
Figure IV.5 : solution d'olive noire.....	44
Figure IV. 6: Mesure du pH à l'aide d'un pH mètre.....	44
Figure IV.7: Dispositif utilisé pour le dosage des chlorures.....	45
Figure IV.8 : Les étapes de préparation de 'extrait du Betterave.....	47
Figure IV.9 : Mesure de potentiel à circuit ouvert dans les différentes solutions.....	47
Figure IV.10: Montages expérimentaux utilisés.....	48
Figure IV.11 : Le microscope métallographique.....	49

CHAPITRE 5 : Résultats et discussions

Figure V.1 : Evolution du potentiel de corrosion du fer blanc dans la solution réelle.....	51
Figure V.2 : Evolution du potentiel de corrosion du fer blanc dans la saumure simulée.....	52
Figure V.3 : Courbes illustrant la comparaison entre l'évolution du potentiel de corrosion du fer blanc dans les solutions d'études pour les deux états de surfaces.....	53
Figure V.4 : Courbes de polarisation traduisant le comportement électrochimique du fer blanc dans la solution réelle SON : effet de l'état de surface.....	53

Figure V.5 : Courbes de polarisation traduisant le comportement électrochimique du fer blanc dans la solution simulée SSON: effet de l'état de surface.....	55
Figure V.6 : Courbes illustrant la différence dans le comportement électrochimique du fer blanc dans la saumure réelle et simulée.....	56
Figure V. 7 : Diagrammes de Nyquist traduisant le comportement électrochimique du fer blanc ESB.....	57
Figure V. 8 : Diagrammes de Nyquist traduisant le comportement électrochimique du fer blanc EB.....	58
Figure V.9 : Diagrammes de Nyquist traduisant l'effet de l'état de surface sur le comportement électrochimique des différents du fer blanc dans la saumure simulée.....	58
Figure V.10 : caractérisation au microscope du fer blanc dans la saumure d'olive noire SON	60
Figure V.11: Micrographie obtenue au microscope pour fer blanc dans la saumure simulée SSON	61
Figure V.12 : Evolution du potentiel de corrosion du fer blanc dans la saumure simulée SSON en présence de l'extrait de la betterave à différentes concentration.....	62
Figure V.13 : Effet de l'extrait de la betterave sur l'évolution du potentiel de Corrosion du fer blanc pour différents état de surface.....	63
Figure V.14 : Courbes de polarisation traduisant le comportement électrochimique du fer blanc en présence de l'extrait de la betterave à différentes concentrations.....	65
Figure V.15 : Courbes de polarisation traduisant l'effet de l'extrait de la Betterave sur le comportement à la corrosion du fer blanc pour différents état de surface.....	66
Figure V.16 : Spectres d'impédances obtenus pour les différents échantillons dans la solution (SS) pour différentes concentrations en inhibiteur.....	67
Figure V.17: Micrographies traduisant l'effet de l'inhibiteur sur le comportement à la corrosion du fer blanc EB dans la saumure simulée.....	69
Figure V.18: Micrographies traduisant l'effet protecteur de l'inhibiteur sur le comportement à la corrosion du fer blanc ESB dans la saumure simulée.....	70

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II : La corrosion des métaux

Tableau II-1 : les différents Facteurs de la corrosion	20
---	----

Chapitre V : Résultats et discussions

Tableau V.1 : Potentiel de corrosion du fer blanc dans la saumure d'olive noir	50
---	----

Tableau V.2 : Valeurs du potentiel de corrosion du fer blanc dans la saumure simulée	51
---	----

Tableau V.3 : Evolution des paramètres électrochimiques traduisant le comportement à la corrosion du fer blanc dans la solution d'olive noire(SSON).	53
---	----

Tableau V.4 : Evolution des paramètres électrochimiques traduisant le comportement à la corrosion du fer blanc dans la solution simulée SSON	56
---	----

LISTE DES ABREVIATIONS

E: Potentiel

E₀: Potentiel standard

E_{corr}: Potentiel de corrosion

i: La densité de courant

i_{corr}: La densité de courant d'échange (courant de corrosion pour une électrode mixte)

i_a: La densité de courant anodique

i_c: La densité de courant cathodique

V_{corr}: La vitesse de corrosion

Ox: Oxydant

Red: Réducteur

pH: Potentiel d'hydrogène

R_p: Résistance de polarisation

EIS: Spectroscopie d'impédance électrochimique

EB: Surface active recouverte d'une couche de biolaque

ESB: Surface active sans biolaque: Fer blanc (Fe)

SON: Saumure d'olive noire

SSON: Saumure simulée d'olive noire

Résumé

Les emballages métalliques en fer blanc durent largement utilisés dans l'industrie alimentaire pour la conservation des aliments en raison de leur robustesse et facilité de mise en forme, mais ils peuvent présenter plusieurs défauts qui influent sur la durée de conservation et la qualité des aliments.

La corrosion électrolytique est l'un des défauts les plus dangereux qui peuvent causer de grave conséquence sur le plan économique et sociale, pour minimiser ses dégâts, plusieurs techniques de protection ont été mise en œuvre, les plus couramment utilisé sont :

La protection électrochimique, la protection par revêtements et les Inhibiteurs de corrosion.

Mots clés :

Corrosion, Fer blanc, revêtement organique, la biolaque, inhibiteurs verts, extrait du Betterave.

Summary

Tinplate metal cans are widely used in the food industry for food preservation due to their sturdiness and ease of shaping, but they can have several defects that affect the shelf life and quality of food.

Electrolytic corrosion is one of the most dangerous defects that can cause serious economic and social consequences. To minimize its damage, several protection techniques have been implemented, the most commonly used are:

Electrochemical protection, coating protection and corrosion inhibitors.

Key words: Corrosion, Tinplate, organic coating, biolacquer, green inhibitors, beet extract.

ملخص

تُستخدم العلب المعدنية المصنوعة من الصفح على نطاق واسع في صناعة المواد الغذائية لحفظ الطعام بسبب متانتها وسهولة تشكيلها ، ولكن يمكن أن يكون لها العديد من العيوب التي تؤثر على مدة صلاحية الطعام وجودته.

يعد التآكل الإلكتروني أحد أخطر العيوب التي يمكن أن تسبب عواقب اقتصادية واجتماعية خطيرة لتقليل الضرر ، تم تطبيق العديد من تقنيات الحماية ، وأكثرها شيوعًا هي: الحماية الكهروكيميائية وحماية الطلاء ومثبطات التآكل.

الكلمات المفتاحية: تآكل، صفح، طلاء عضوي، بيولاكر، مثبطات خضراء، مستخلص الشمندر .

INTRODUCTION GENERALE

Les emballages métalliques jouent un rôle important dans le processus de conservation des aliments. Au cours du dernier siècle, la nourriture en conserve est devenue une partie importante du régime alimentaire de l'être humain dans le monde entier. Elle a une valeur particulière surtout dans les régions où il n'existe pas ou peu de réfrigération pour stocker les aliments. C'est un moyen de conserver qui doit assurer la conservation des aliments en toute sécurité sans détérioration microbiologique tout le long de la période de conservation.

Parmi les différents types d'emballages qui existent, les emballages métalliques, sous forme de boîtes de différentes dimensions fabriquées en fer blanc, demeurent jusqu'à présent les emballages les plus utilisés en raison surtout de leur robustesse ainsi que la facilité de mise en forme (**BOUSSAHA et DJARALLAH, 2018**). Cependant, et par comparaison aux autres types d'emballage (plastique, papier, etc.) ces emballages présentent l'inconvénient d'être dégradables sous l'action de l'environnement au fil du temps. Le premier responsable de cette dégradation est la corrosion électrochimique (**Djeridi, 2020**).

La corrosion des emballages métalliques à base d'acier revêtu d'étain (fer blanc), est de même nature que celle des autres métaux dans les différents milieux aqueux, cependant, la vitesse de corrosion tolérable pour un emballage métallique est infiniment moindre. A titre indicatif, une vitesse de 1mm par siècle serait désastreuse pour les parois d'une boîte de conserve, dont le contenu est souvent perdu par la contamination de quelque mg d'ion métallique par kg, alors qu'elle pourrait être considérée comme négligeable pour un ouvrage d'art par exemple (**Aubrun, 1988**). Pour cette raison la prise en considération de ce phénomène de dégradation d'une manière assez stricte est plus que nécessaire.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux du matériau et application des revêtements) ou sur le milieu aqueux environnant (ajout des agents inhibiteurs de corrosion) (**Hamani, 2019**). Pour le cas de l'industrie des emballages métalliques la protection anticorrosion est assurée souvent par l'application de différents types de revêtement, il s'agit

- Des revêtements métalliques : utilisation de l'acier étamé (fer blanc),
- Des revêtements non métalliques : c'est l'application des biolaques comme revêtement intérieur et des vernis et peintures comme revêtement extérieur.

Les inhibiteurs constituent un moyen original et très efficace pour lutter contre la corrosion en particulier les inhibiteurs verts qui font actuellement l'objet d'une grande attention dans le monde de l'industrie vu leur caractère écologique ainsi que leur efficacité

inhibitrice (OULABBAS, 2019). Cependant, leur utilisation dans le domaine de protection des emballages métalliques est assez limitée, car leur ajout à l'aliment est soumis à des conditions assez strictes que ce soit sur le plan commercial (qualité de l'aliment) ou social (santé du consommateur). Pour contourner ces difficultés, on pense à introduire l'agent inhibiteur dans la biolaque elle-même pour essayer d'améliorer la résistance à la corrosion de l'emballage.

Dans cet ordre d'étude, et dans le cadre des travaux de recherche menés sur la protection anticorrosion des emballages alimentaires métalliques au niveau du Laboratoire d'Energétique Appliquée et Matériaux (LEAM) de l'université de Jijel, nous avons élaboré ce travail dont l'objectif est de tester l'action inhibitrice d'un inhibiteur vert pour s'en servir par la suite comme adjuvant ajouté à la biolaque.

Pour ce faire, nous nous sommes intéressés dans ce travail à :

- ✚ Une caractérisation du comportement électrochimique du fer blanc, sans et avec biolaque, dans deux milieux électrolytiques différents : (i) milieu réel, il s'agit d'une saumure de conservation d'olive noire (produit disponible sur le marché locale) (ii) milieu aqueux simulant les conditions d'acidité et de salinité dans les quelles se trouve l'aliment conservé.
- ✚ Une évaluation de l'effet inhibiteur de l'extrait du betterave dans la solution simulée.

Ce mémoire s'articule sur Cinq (05) chapitres décrivant les bases théoriques et expérimentales de notre étude.

- ✓ *Le premier chapitre* présente une synthèse bibliographique sur les emballages métalliques alimentaires.
- ✓ *Le deuxième chapitre* comprend une étude bibliographique sur la corrosion des métaux spécialement des emballages métalliques alimentaires.
- ✓ *Le chapitre III* est consacré à la description des moyens de protection contre la corrosion.
- ✓ *Le chapitre IV* concerne la présentation des différents modes et méthodes opératoires utilisés pour la caractérisation du comportement électrochimique de fer blanc.
- ✓ Les résultats expérimentaux sont présentés dans le dernier chapitre.

Notre étude sera achevée par une conclusion ainsi que la présentation des recommandations nécessaires et les travaux futurs comme perspectives.

1. INTRODUCTION

Le mot emballage vient du préfixe « en » et de « balle » lequel dérive lui-même de l'ancien allemande « balla » ; Emballer c'est donc mettre en balle et par extension, un emballage est donc un produit qui doit être transporté (Soroka, 2002). Tout objet, quelle que soit la nature de la matière qui le compose, est destiné à contenir et protéger la marchandise, à permettre sa transformation et sa livraison dès la production au consommateur ou à l'utilisateur, et à assurer sa mise en valeur (CNE, 2011). L'emballage alimentaire ne doit pas présenter de danger pour la santé humaine, ne doit pas modifier les caractéristiques organoleptiques des aliments et ne doit pas altérer la composition des aliments (L'LNE, 2013).

2. BESOIN D'UN EMBALLAGE

L'utilité d'emballer des aliments date de la préhistoire. En effet, les anciens chasseurs pratiqués les techniques d'emballage en utilisent les peaux de leurs gibiers, afin de faciliter le transport d'un point à autre pour les protéger des intempéries et des insectes. Il accède ainsi sur l'utilisation de matériaux naturels dont les feuilles et les écorces d'arbres, les pierres creuses et les coquillages pendant cette époque (Ghali, 2017).

3. DEVELOPPEMENT DES EMBALLAGES

Dans les pays en développement, la hausse de la demande en provenance du marché des denrées Alimentaires et des boissons a stimulé la croissance globale du secteur de l'emballage (Global Industry Analysts, 2010).

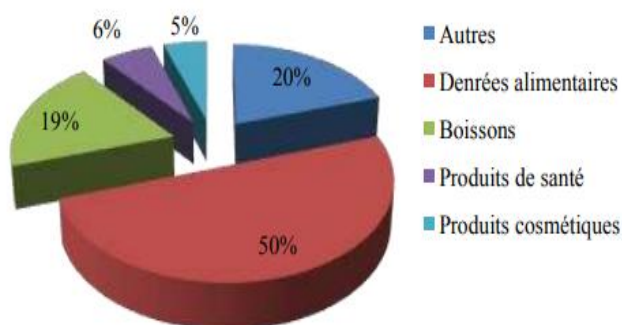


Figure I.1: Secteur mondial de l'emballage commercial, par utilisation finale (Pira International, 2009).

4. ROLE TECHNIQUE DE L'EMBALLAGE

Le rôle de l'emballage est de contenir le produit, de le protéger de toute contamination et de permettre son transport, sa distribution, son stockage, son utilisation et son élimination finale. Ils aident à protéger la qualité du contenu du point de vue de l'hygiène, de la nutrition, du sensoriel et de la technologie, garantissant ainsi que nos emballages répondent aux normes établies.

5. DIFFERENTS MATERIAUX D'EMBALLAGE

On distingue quatre grandes familles de matériaux utilisés en contact alimentaire (ASMA, 2021) :

- Les matériaux minéraux.
- Les matériaux organiques.
- Les matériaux composites ou complexes.
- Les matériaux métalliques.

5.1. Les emballages métalliques alimentaires

Les emballages métalliques pour les produits alimentaires font partie de notre univers quotidien. Alors que les boîtes de conserve semblent être principalement aux aliments (légumes, plats cuisinés) et les boîtes-canettes aux boissons, cet emballage est naturellement associé aux idées de robustesse et de durabilité (Debeaufort, 2022).

5.1.1. Fabrication industrielle des emballages métalliques alimentaires

Une boîte de conserve métallique comprend trois parties : Le corps, le fond et le couvercle. Ces pièces sont découpées dans la feuille suivant les formes et les dimensions que l'on veut obtenir. On soudait autrefois à plat les deux bords de la pièce pour constituer le corps. Auquel le fond était soudé. A l'usine de conserve, le remplissage de la boîte terminé, le couvercle était alors soudé (Latiéule, 2013).

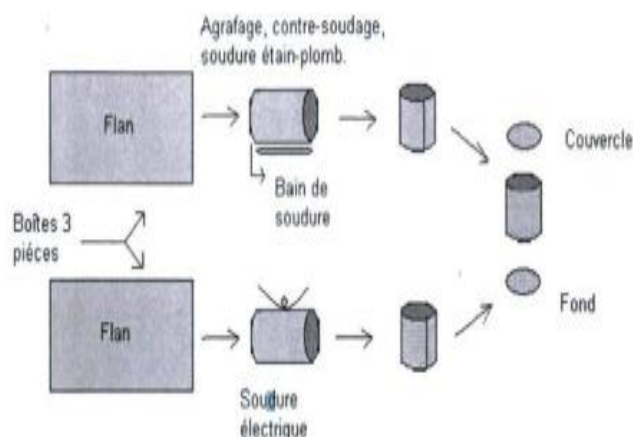


Figure I.2: Le procédé de fabrication de la boîte 3 pièces (Virginillo, 2011).

5.1.2. Type des emballages métalliques alimentaires

a) Les emballages en acier

Les aciers pour emballage profitent des avancées technologiques qui, de quinze ans, n'ont cessé de transformer l'acier. Aujourd'hui, ils s'associent à leurs propriétés les plus reconnues : résistance, solidité, protection contre les agressions extérieures, une formabilité accrue, une légèreté conférée par une nette réduction des épaisseurs, des caractéristiques mécaniques et des revêtements adaptés à chaque utilisation (Seurin, 1994).



Figure I.3 : Exemple d'emballages alimentaires en acier (Pelletier, 2000).

b) Les emballages en Aluminium

L'aluminium est extrêmement fonctionnel en tant que matière d'emballage alimentaire car ; il tolère différentes températures. Par conséquent, il convient aussi bien aux aliments qui ont besoin d'être surgelés, grillés, cuits ou simplement conservés au frais. Certains récipients sont suffisamment robustes pour contenir des quantités importantes d'aliments, tout en conservant

la légèreté qui caractérise l'aluminium. Ainsi, on retrouve l'aluminium dans différents types d'emballages alimentaires comme les boîtes de conserve et les canettes de soda (Seurin, 1994).



Figure I.4 : Etapes de fabrication de la canette en aluminium (Sail, 2018).

c) Les emballages en Fer blanc

Le fer-blanc est de loin, le matériau le plus utilisé pour la fabrication d'emballages, Les denrées-conservées étaient des plus variées: viandes (bœuf), légumes, poissons, fruits, confitures, pâtés, champignons (Lefaux, 1947).

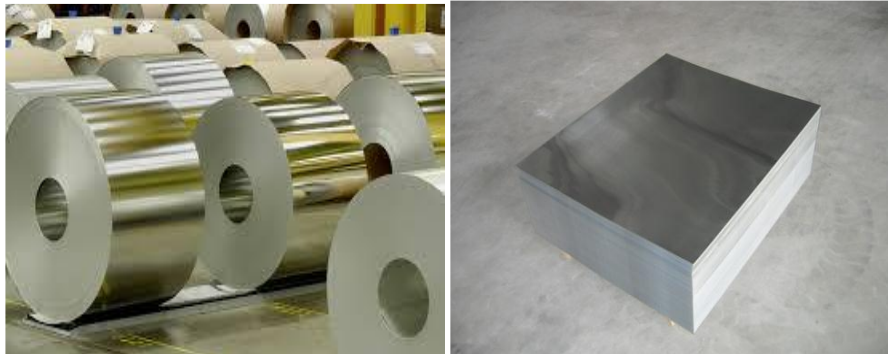


Figure I. 5 : Tôles et bobines en fer blanc (Othenin, 1982).

5.1.3. Différents formes de boîtes de conserve

On trouve deux formes principales de boîtes : La boîte cylindrique et la boîte parallélépipédique. Elles peuvent être d'une surface lisse ou surface striée et cela afin de faciliter la manutention lors de la confection. La boîte cylindrique est de loin la plus utilisée, elle est d'ailleurs plus facile à confectionner puis qu'elle roule facilement et peut se déplacer sous l'influence de son propre poids. En générale on y conserve légumes, fruits, confiture, viandes, tomate et thon (Latieule, 2013).



Figure I.6: Différentes formes de boîtes de conserves métalliques (Himeur et Serhane, 2019).

6. PRÉSENTATION DU FER BLANC

6.1. Composition

Le fer-blanc est un matériau constitué d'un cœur en acier doux (de faible teneur en carbone, inférieure à 0,08 %) recouvert d'une mince couche d'étain. Des traitements complémentaires (passivation, film d'huile, vernissage) améliorent la qualité de la surface du fer blanc pour sa conservation et ses utilisations futures (VIGNES, 1994).

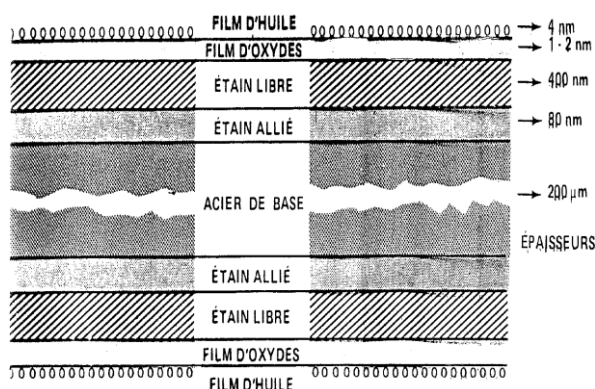


Figure I.7: Coupe transversale d'un fer-blanc (taux d'étamage de 2,8 g/m²) (VIGNES, 1994).

Le revêtement d'étain permet d'éviter l'oxydation de l'acier, tout en profitant de propriétés intéressantes de celui-ci : faible coût, bonne résistance mécanique. Un fer-blanc est caractérisé par son taux d'étamage qui s'exprime en grammes d'étain déposé par m² de surface.

Le fer-blanc représente plus de 80 % des aciers appelés aciers pour emballages. Ces aciers pour emballages comprennent également le fer chromé et le fer noir, ce dernier étant de l'acier non recouvert d'étain utilisé, par exemple, comme emballage (bidon) d'huiles automobiles (VIGNES, 1994).

6.2. Propriétés de fer blanc

Cet alliage « sandwich » d'acier et d'étain présente les avantages suivants (Kinal, 2018) :

- Une bonne dureté.
- Une grande résistance à la corrosion ; ne s'oxyde pas à l'air ambiant.
- Conductivité électrique et thermique moyenne.
- Non toxique ce qui son utilisation massive dans le conditionnement alimentaire.
- Points Faibles : Résistance à la compression faible.

6.3. Fabrication du fer blanc

L'acier utilisé pour fabriquer le fer-blanc est de faible épaisseur et à faible contenu en carbone. De nombreuses étapes importantes entrent dans sa production, chacune pouvant influencer les propriétés du fer-blanc, à savoir (Kinal, 2018) :

- Laminage à chaud ; des morceaux d'acier fondants sont utilisés, car ils produisent un acier plus pur. Ces morceaux sont lissés ou nettoyés pour enlever les défauts de leur surface, chauffés entre 1200 et 13000C° et laminés en fines feuilles.
- Décapage : La couche d'oxyde est éliminée par décapage à l'acide chlorhydrique.
- Réduction à Froid : Les feuilles d'acier chaudes sont refroidies à l'aide d'eau et d'huile lubrifiante, avant d'être laminés encore un peu plus.
- Nettoyage : Les liquides de refroidissement sont enlevés à l'aide de phosphates alcalins, de silicates et d'hydroxyde de sodium avant l'utilisation d'air chaud.
- Recuit : Cette étape ramollit l'acier et permet d'obtenir la structure de grain désirée. Le recuit en four produit des formages profonds en acier solide et rigide capable de résister au vide et aux pressions, donc adaptés aux canettes et bouteilles. Le Recuit continu est un processus plus court produisant un acier au grain plus fin.
- Laminage de détente : L'acier ramolli après le recuit est légèrement laminé pour produire des feuilles d'épaisseur désirée.
- Réduction Double : Parfois, au lieu du laminage de détente, une deuxième phase de réduction est utilisée pour laminier l'acier. Ceci produit des feuilles plus solides et plus fines. Ces feuilles ainsi produites peuvent être aussi fines que 0.14 – 0.24 mm, ce qui les rend plus adaptées comme matériau d'emballage, permettant d'économiser sur les coûts de transport et de réduire les émissions de carbone.

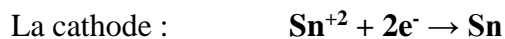
6.4. Revêtement

6.4.1. Revêtement métallique « Procédé d'étamage »

Avant étamage, la surface de la bande subit un dégraissage puis un décapage à l'acide sulfurique. L'acier avant étamage est appelé : fer noir .La ligne de revêtement transforme donc le fer noir en fer blanc, c'est-à-dire que la bande d'acier est revêtue d'étain. Ce revêtement et protéger l'acier de l'oxydation et facilitée par la suite, les opérations de soudage (**Marsal, 2005**).

L'étamage permet de déposer de l'étain par un procédé électrochimique. Sous l'effet du passage d'un courant électrique, un atome de l'anode en étain perd deux électrons et devient ion stanneux Sn^{2+} dans une solution appelée électrolyte. Cette charge positive est attirée vers la cathode (la bande de fer) où elle gagne deux électrons. Elle est donc transformée en un atome d'étain et devient dépôt métallique.

Les deux demi-réactions qui entrent en jeu sont à :



Cette réaction d'oxydoréduction à un potentiel normal $E_0 = 0.14 \text{ V/ENH}$

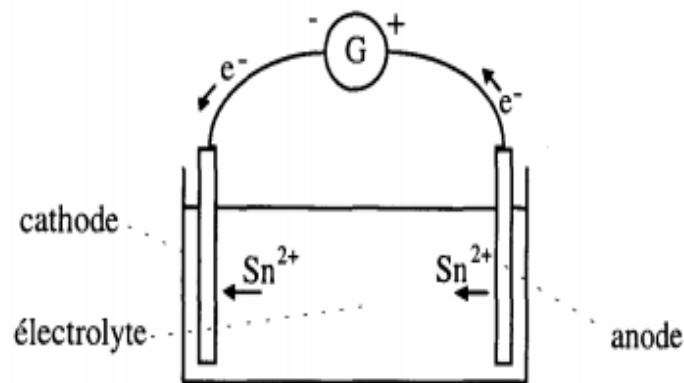


Figure I.8: Principe de l'étamage électrolytique (**Himeur et Serhane ,2019**).

Les facteurs d'emploi du revêtement d'étain et de ses alliages peuvent être simultanément ou séparément, on cite : la résistance à la corrosion, la non toxicité (étain pur, étain-nickel, étain-cuivre), la soudabilité ainsi que la facilité d'impression de peinture et vernissage (**Himeur et Serhane, 2019**).

6.4.2. Revêtements organiques

Il existe plusieurs types de revêtements organiques, parmi eux les revêtements phénoliques, oléo-résineux, acryliques, époxy phénoliques et polybutadiènes pour n'en nommer que quelques-uns. Le type de revêtement à appliquer est en fonction du produit à mettre en conserve, de la durée de conservation, de l'aspect désiré. Les revêtements organiques servent en quelque sorte de barrière entre le métal et le contenu de la boîte ou le milieu environnant (Lefaux, 1947).

7. DEFAUTS DES BOITES METALLIQUES

Afin de produire des aliments en conserve propres à la consommation, sains et haute qualité, il importe que les contenants satisfassent à des normes reconnues. Il arrive qu'à la suite de certains événements, des produits en conserve ne répondent plus aux critères d'acceptabilité des fabricants de boîtes de conserve.

Avant que les boîtes parviennent aux consommateurs, des défauts peuvent se manifester au cours des différentes étapes de fabrication, du remplissage, de sertissage, de la stérilisation et de la manutention.

Après avoir été caractérisé et classifié, un défaut de fabrication doit également recevoir une cote de gravité. Les définitions des deux côtes de gravité sont (ASMA, 2021) :

Sérieux :

Se dit d'un défaut qui démontre:

- ✓ que le contenu d'une boîte donne lieu ou a donné lieu à une prolifération par un agent extérieur.
- ✓ que l'étanchéité du contenant n'existe plus ou est sérieusement compromise.
- ✓ Que le contenant n'est pas acceptable pour la distribution et la vente.

Mineur

Se dit d'un défaut clairement caractérisé, mais qui n'entraîne pas ni ne risque d'entraîner une perte d'étanchéité et qui ainsi ne constitue pas un risque.

7.1. Trou d'épingle

Un trou d'épingle est considéré comme un défaut de tôle **sérieux**.

Description: Perforation dans la feuille qui se produit pendant le laminage. Les trous d'épingle présentent différentes grandeurs depuis des trous à peine visibles jusqu'à de grandes perforations irrégulières qui comportent des arêtes vives.

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

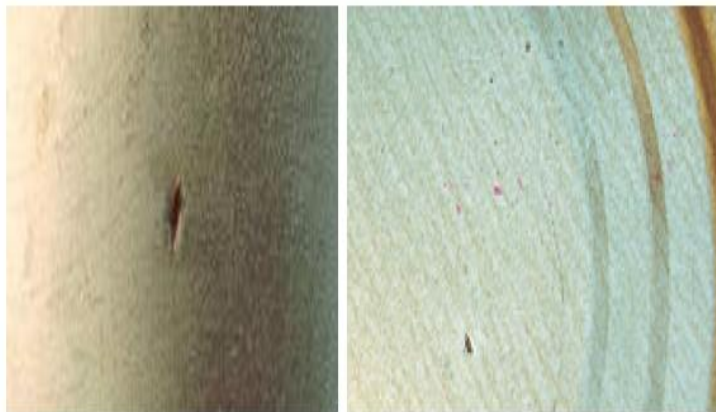


Figure I.9 : Trou d'épingle (Lefaux, 1947).

7.2. Coulures de revêtement

Une coulure de revêtement est considérée comme un défaut **mineur** ; à moins qu'un examen approfondi ou plus poussé ne révèle qu'il est sérieux.

Une coulure du revêtement est considérée comme un défaut d'application de revêtement **sérieux** lorsqu'on constate qu'il y a un trou et/ou corrosion de la tôle à la suite d'un examen minutieux.

Description : Goutte de revêtement extérieure ou intérieure qui ressemble souvent à une petite bulle métallique dure. Ce défaut peut avoir le même aspect qu'une éraflure d'emboutissage.

Causes courantes : Coulures ou éclaboussures survenant lors du vernissage.

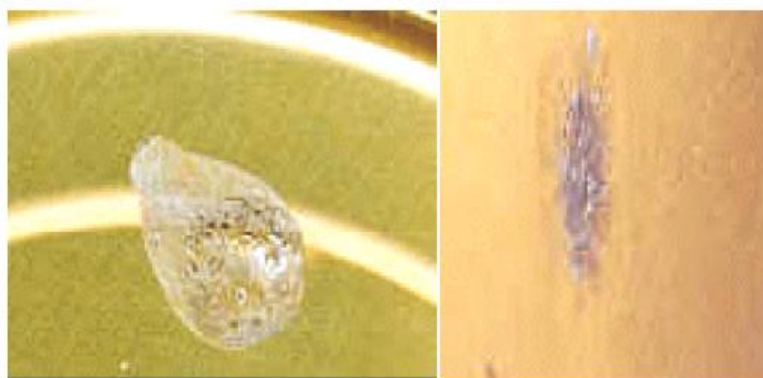


Figure I.10: Coulures de revêtement (Lefaux, 1947).

7.3. Soudure brûlée

Une soudure brûlée fondue est considérée comme un défaut **sérieux** de soudage.

Description: Chaleur locale excessive due à la présence de corps étrangers qui cause une brûlure.

Causes courantes : Présence de corps étrangers dans la soudure, comme des particules de revêtement intérieur ou extérieur, des saletés, de l'huile ou des corps gras et lit à souder contaminé.



Figure I.11: Soudure brûlée (Lefaux, 1947)

7.4. Coin replié

Un coin replié est considéré comme un défaut de soudage **sérieux** :

Description : Trou triangulaire à l'une ou l'autre des extrémités de l'agrafe.

Causes courantes: Coin du flanc replié avant le soudage et zone de l'agrafe non soudée ou mal soudée repliée pendant le bordage ou le sertissage.



Figure I.12: Coin replié (ASMA, 2021).

7.5. Profil du fond incomplet

Un profil inférieur incomplet est considéré comme un défaut **mineur** de boîte deux pièces à condition que le fond ne se déforme pas pendant la stérilisation.

Description : Profil de fond intégré non formé complètement. Cette partie est donc plus faible et peut gauchir pendant la stérilisation.

Causes courantes: Course incomplète du poinçon dans la matrice.

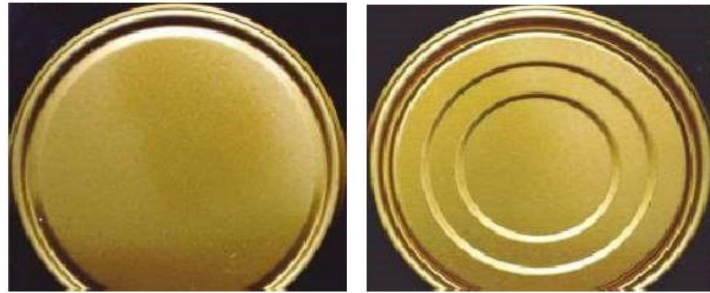


Figure I.13: Profil du fond : Incomplet et complet (ASMA, 2021).

7.6. Inversion

L'inversion est considérée comme un défaut **sérieux** de boîte trois pièces et pour des boîtes deux pièces, si le métal est exposé à un produit corrosif ; autrement, l'inversion est considérée comme un défaut mineur de boîte deux pièces.

Description: Inversion du corps de sorte que la face vernie se trouve à l'extérieur et le revêtement extérieur, si présent, se trouve à l'intérieur.

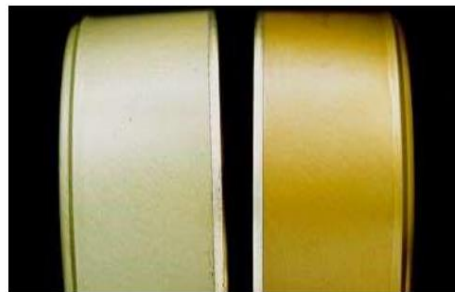


Figure I.14: Inversion (ASMA, 2021).

7.7. Aplatissement

L'aplatissement est considéré comme un défaut **sérieux** d'apparence si le corps de la boîte est déformé de manière que le revêtement interne est fissuré et le serti ou l'agrafe n'assure plus l'étanchéité de la boîte.

Description : Déformation permanente du corps de boîte qui se produit surtout avec les boîtes de grandes dimensions. Elle se présente sous la forme de plats, de pans verticaux ou d'indentations visibles sur le corps de la boîte.

Causes courantes :

- Vide intérieur excessif.
- Pression extérieure excessive pendant la stérilisation.
- Pression excessive pendant le refroidissement.
- Épaisseur inadéquate du métal.



Figure I.15: Aplatissement (ASMA, 2021).

7.8. Écrasement

L'écrasement est considéré comme un défaut **sérieux** de contenant.

Description: Déformation sérieuse d'une boîte.

Causes courantes :

- Alimentation incorrecte de la boîte remplie à l'entrée des convoyeurs.
- Dommages se produisant pendant le transport.



Figure I.16: Écrasement (ASMA, 2021).

7.9. Corrosion

La corrosion est considérée comme un défaut **sérieux** lorsque : la corrosion cause des piqûres ou la corrosion attaque toute zone critique du contenant, comme la ligne d'amincissement.

Description : Dégradation superficielle de la tôle de l'intérieure ou de l'extérieure, qui résulte d'une réaction chimique pouvant mener à la perforation du métal. La corrosion la plus fréquente est la rouille sur les surfaces extérieures causée par l'humidité.

Causes courantes :

- Présence d'eau sur les boîtes stérilisées résultant d'une période de refroidissement trop longue ou d'une durée d'égouttage des boîtes trop courte.
- Réglage incorrect de la température et de l'humidité dans les entrepôts.
- Boîtes non protégées contre les intempéries pendant le transport ou l'entreposage.



Figure I.17: Corrosion (Lefaux, 1947).

1. INTRODUCTION

Tout ce qui nous entoure est susceptible de se détériorer. Lorsque l'attaque destructive s'effectue par des moyens physico-chimiques voire biologique, il s'agit, pêle-mêle, de gonflement ou vieillissement du plastique, de pourriture du bois ou encore d'érosion du granit, etc.... Par contre, lorsque la détérioration irréversible d'un métal a lieu par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement, il s'agit de corrosion (**Hamani, 2019**).

La corrosion est connue depuis longtemps, mais son étude scientifique a dû attendre les essais de "La Rive" à l'Université de Grenoble, et ceux de Faraday (1791-1864) sur l'électricité et la pile de courant en 1830. Ces chercheurs ont alors découvert que la corrosion des métaux était un phénomène électrochimique (**Lamoureux, 1994**). Elle peut être vue sous sa forme globale comme une réaction spontanée d'échange d'électrons à l'interface métal-environnement. C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif (**NEBBAR, 2010**).



Figure II. 1 : matériaux soumis aux phénomènes de corrosion
(**Boulabsel et boudjeriou, 2020**).

2. GENERALITES SUR LA CORROSION

Le nom « **corrosion** » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. Selon la norme **ISO 8044**, la corrosion est définie comme « l'interaction physicochimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie ».

Cette interaction est souvent de nature électrochimique, c'est-à-dire une réaction chimique au cours de laquelle se produit un transfert de charges. Cet échange d'électrons est directement lié à la quantité de matière qui réagit. Il est donc possible de relier la perte de masse associée à la corrosion au courant électrique **I** généré, c'est la loi de Faraday :

$$I = Z.F. \frac{dn}{dt} \quad (\text{Eq II.1})$$

Avec:

I : est exprimé en Ampères (A).

F : désigne la constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$).

Z: le nombre adimensionnel de charges transférés par molécule.

dn/dt : représente une vitesse de réaction en moles par secondes (mole. s^{-1}).

La corrosion en milieu aqueux inclut au moins les quatre phénomènes suivants

- Une oxydation du métal au niveau des sites dits “anodiques”.
- Une réduction d’espèces présentes dans les sites “cathodiques”.
- Une conduction ionique entre les deux sites anodiques et cathodiques par l’électrolyte.
- Une conduction électronique à travers le métal.

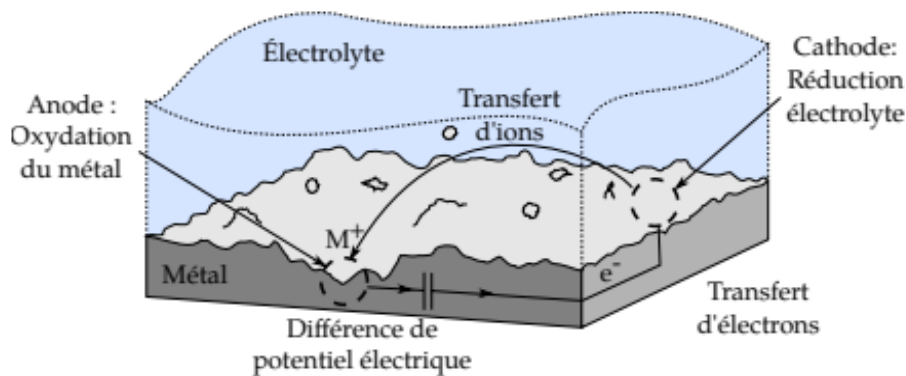


Fig. II.2 : Phénomènes de la corrosion en milieu aqueux (Felipe et Brokate, 2017).

Sur la figure II.2 nous avons représenté les principaux phénomènes mis en jeu dans la corrosion électrochimique :

Des sites anodiques et cathodiques spatialement séparés et une différence de potentiel électrique entre ces sites, qui entraîne un transfert d’ions et d’électrons. Nous utilisons la notion de “demi-réaction” pour faire référence individuellement aux composantes anodiques et cathodiques de la réaction de corrosion.

La réaction anodique transforme le métal dans un état oxydé, thermodynamiquement plus stable. L’accumulation des produits de corrosion insolubles peut créer une barrière protectrice entre la surface du métal et l’électrolyte, effet appelé « passivation ».

La passivation, qui correspond donc à la formation d'une couche passive stable et adhérente, peut s'accompagner d'une réduction notable de la cinétique de corrosion (Uhlig, 1979).

3. ORIGINE DE LA CORROSION

Tous les métaux, à l'exception des métaux nobles tels que l'or (Au) et le platine (Pt), se présentent naturellement sous la forme d'oxydes et de sulfures métalliques. Cette condition est très stable d'un point de vue thermodynamique. Cependant, l'énergie importante dépensée pour extraire le métal de ces minerais signifie que le métal récupéré est à des niveaux d'énergie élevés et est thermodynamiquement instable. Pour cette raison, tous les métaux normaux ont tendance à revenir à leur état énergétique d'origine avec l'aide de l'environnement. La figure II.3 représente l'exemple de cycle de vie d'un matériau dégradable (Bensabra, 2016).

En effet, les causes de la corrosion sont complexes et varient selon les industries telles que la construction, l'exploitation minière, l'industrie forestière ...etc. Un environnement corrosif se caractérise par un ou plusieurs éléments suivants (Benkihoul et Barka, 2020): l'humidité, les températures extrêmes, l'humidité de surface, les particules en suspension dans l'air, le Sel et les lubrifiants industriels.

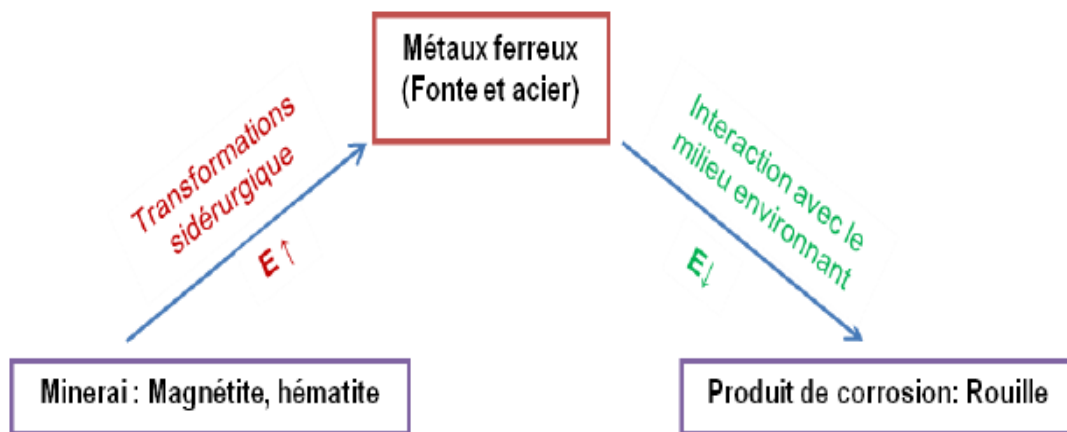


Figure II.3: La cause de la corrosion atmosphérique du fer. (Bensabra, 2016).

4. PARAMETRES MAJEURS AGISSANT SUR LA CORROSION

4.1. Influence de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de

transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif (PAYAN, 2001).

4. 2. Influence du pH

En milieu aqueux, la corrosion des aciers au carbone dépend du pH. Aux pH bas, il y a réduction de protons et la corrosion est d'autant plus élevée que le milieu est acide.

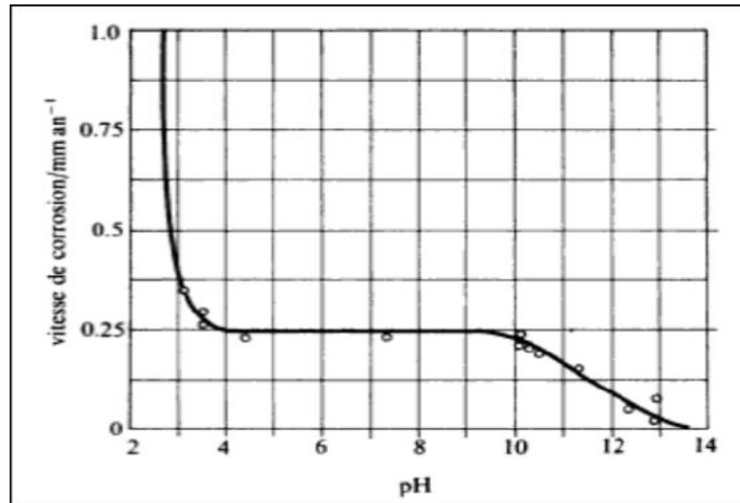


Figure II.4 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de du Ph
(Landolt, 1979).

4. 3. Transport de matière

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

(Popova et all., 2003).

4. 4. La salinité

La salinité est définie par la masse totale en gramme de sels inorganiques contenus dans un kilogramme d'eau de mer, les carbonates étant remplacés par des oxydes, les bromures et les iodures par leurs équivalents en chlorures et les matières organiques étant oxydées. Elle peut varier selon les zones géographiques et les saisons (Damon, 1941).

4.5. Effet de la microstructure de l'acier au carbone

La vitesse de corrosion des aciers au carbone en milieux acides dépend fortement de la composition chimique de l'acier. En particulier la teneur en carbone. En conséquence, la réaction d'oxydation anodique du fer se produit sur la phase de ferrite, et la réaction de réduction cathodique d'hydrogène se produit sur la phase de cémentite (perlite). Ces réactions expliquent le rôle important de la teneur en carbone sur la vitesse de corrosion de l'acier. La trempe des aciers au carbone (structure martensitique) augmente leur résistance à la corrosion en milieu acide (**Damon, 1941**).

5. FACTEURS DE CORROSION

La résistance à la corrosion d'un matériau est déterminée par le fonctionnement du système matériau/surface/milieu. Dans ce système, la surface joue un rôle important car l'échange entre le matériau et l'environnement se fait à travers la surface. Par conséquent, le facteur de corrosion caractérise les trois éléments du système. Ils sont regroupés dans le tableau ci-dessous (**Normand, 2004**).

Tableau II-01 : les différents Facteurs de la corrosion (Normand, 2004).

Facteurs liés au matériau	Facteurs liés à la surface	Facteurs liés au milieu
<ul style="list-style-type: none"> - Composition - Structure cristallographique - Taille des grains - Texture - état de déformation - contraintes résiduelles - Gradient thermique 	<ul style="list-style-type: none"> - Orientation des grains - Film superficielle - Composition de la surface - Précipités et inclusions immergeant en surface - Rugosité - Ségrégation intergranulaire 	<ul style="list-style-type: none"> - Composition - Teneur en oxygène - Différence d'aération - Ph - Température - Cyclage thermique - Gradient thermique - Agitation et écoulement - Bactéries

6. PRINCIPALES FORMES DE CORROSION

Il existe de nombreux types de corrosion, chacun pouvant être classé selon la cause de la détérioration chimique du métal.

6. 1. La corrosion uniforme ou généralisée

De façon globale, la corrosion généralisée progresse sur l'ensemble de la surface Du métal exposé au milieu corrosif. Si la progression de cette corrosion généralisée S'accomplit à une vitesse uniforme en tout point de la surface, on parle de corrosion uniforme (Landolt, 1979).

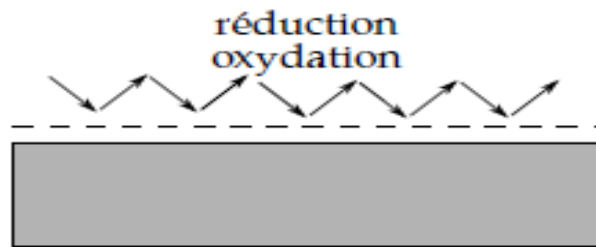


Figure II. 5 : La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme (Landolt, 1979).

Exemple : L'acier se corrode à une vitesse relativement uniforme dans l'eau de mer



Figure II.6: Corrosion uniforme (Uhlig ,1970).

6. 2 .La corrosion localisée

Contrairement à la corrosion généralisée, la corrosion localisée focalise l'attaque Dans certains points discrets. L'amorçage est lié à la rupture du film passif (Frankel, 1998).

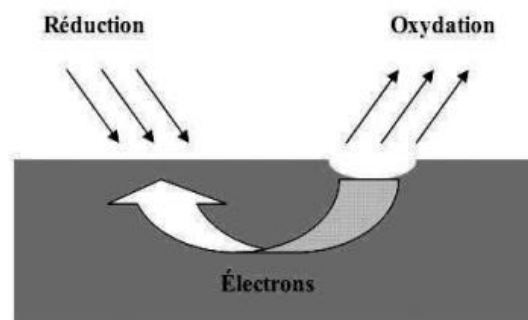


Figure II.7 : Corrosion localisée (Belahssen, 2008).

Selon le milieu environnant ainsi que la nature du matériau, la corrosion localisée peut se manifester sous différents aspects que nous pouvons schématiser par la figure ci-dessous :

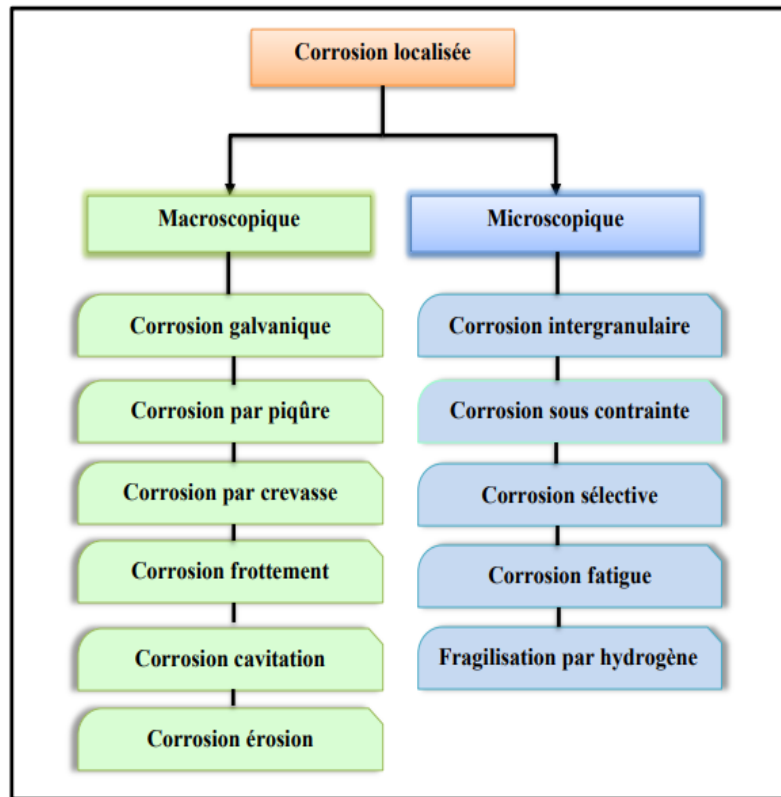


Figure II.8: Les différents aspects de la corrosion localisée (Belahssen, 2008).

7. THERMODYNAMIQUE DE LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE

L'étude de la thermodynamique électrochimique permet de prévoir dans quel sens évolue un système redox et quelle sera sa composition dans l'état d'équilibre. Elle consiste à comparer deux tensions (potentiels) d'électrodes à l'équilibre (potentiels réversibles) (Himeur et Serhane, 2019).

7. 1. Le potentiel d'électrode

Lorsqu'un métal de valence n est plongé dans un milieu conducteur des ions Mn^+ passent dans la solution tandis que dans le métal apparaissent des charges négatives. Le passage des ions Mn^+ est limité dans le temps car pour quitter le métal ces ions doivent vaincre la répulsion des ions qui sont déjà dans la solution et l'attraction des électrons en excès qui chargent négativement le métal. Le potentiel pris par le métal par rapport à la solution tend donc vers une valeur stationnaire appelée potentiel d'électrode.

7.2. Le potentiel d'équilibre

Le potentiel d'équilibre ou réversible est un potentiel à courant nul. C'est le potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels.

Exemple : potentiel du cuivre métallique dans une solution de sulfate de cuivre

Il est caractéristique du métal et peut être calculé en utilisant la relation de Nernst (**Grosogeat et Colon, 2009**):

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

Avec :

E°: est le potentiel standard d'équilibre couple redox (V).

[Ox]et **[Red]**: concentrations des espèces électroactives (mol/l).

n: est le nombre d'électron échangé.

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

T : est la température absolue (k).

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

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

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

C'est la forme la plus simple et la plus courante de l'équation de Nernst. Elle s'applique à une réaction d'électrode à l'équilibre (**Himeur et Serhane, 2019**).

7.3. Le potentiel de corrosion

Appelé aussi potentiel libre ou potentiel à l'abandon, il représente le potentiel que prend un métal ou un alliage métallique donné par rapport un électrolyte quelconque. Il est dépendant des conditions expérimentales (la concentration, la température, l'état de surface... etc).

Il peut être mesuré par rapport à une électrode de référence (**Grosogeat et Colon, 2009**).

7. 4. Diagrammes de Pourbaix

Pourbaix a eu l'idée de tracer ces diagrammes pour chaque métal, à partir de la loi de Nernst donnant l'expression du potentiel d'équilibre (**Baralis et Maeder, 1990**).

Les diagrammes de Pourbaix sont des diagrammes d'équilibre électrochimique qui indiquent les potentiels en fonction du pH. Le plan du diagramme se divise par les courbes obtenues en différentes régions : corrosion – passivation – immunité.

Dans le cas du fer, figure II.22, il apparaît trois domaines distincts :

Exemple :

- Corrosion (Zone verte): le métal se dissout dans la solution avec formation des Fe^{2+}
- Passivation (Zone bleu) : le métal est protégé par un film d'hydroxyde du fer $\text{Fe}(\text{OH})_2$
- Immunité (Zone grise) : le métal reste à l'état métallique et la corrosion est impossible.

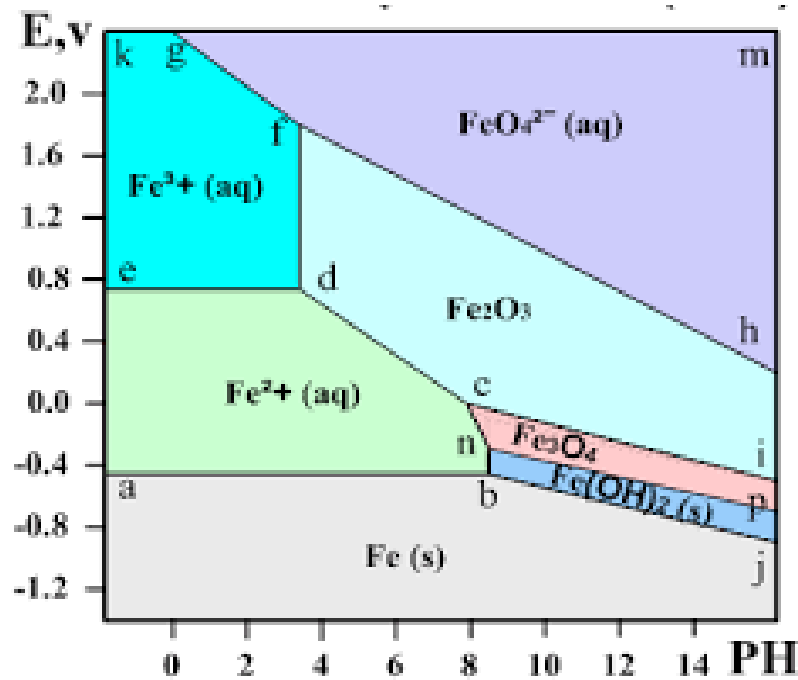


Figure II.9 : Diagramme de Pourbaix du fer dans l'eau (Pourbaix, 1966).

8. CINÉTIQUE ELECTROCHIMIQUE

La thermodynamique nous dit seulement si la corrosion est possible et ne dit rien à propos du taux de corrosion. C'est l'objet de la cinétique électrochimique.

8. 1. La vitesse de corrosion

Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, Dans le cas d'une corrosion uniforme, la vitesse moyenne s'exprime par :

$$V \text{ (mol / s. m}^2\text{)} = \frac{i}{nF}$$

Avec :

V : la vitesse de réaction (mol / s. m²).

i : la densité de courant de transfert de charges (A / m²).

n: Valence du métal (son nombre d'oxydation).

F : Constante de Faraday (96500 C/ mol).

La vitesse de corrosion peut être également exprimée en masse perdue par unité de Surface et du temps (par exemple en mg/cm². jours), mais le plus souvent on l'exprime en épaisseur corrodée par unité de temps (mm/an), elle est donnée comme suit:

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot \tau \cdot M \cdot 10}{n \cdot F \cdot d}$$

Avec :

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

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

d: est la densité (g/cm³).

8. 2. L'intensité du courant de corrosion **I_{corr}** :

La détermination de l'intensité du courant de corrosion peut se faire au laboratoire par le tracé des courbes intensités potentiel, également appelées Courbes de polarisation (**MARMI, 2017**) :

8.2.1. Courbes de polarisation :

L'exploitation des courbes intensité-potentiel des matériaux en milieu corrosif est un outil fondamental de l'étude des phénomènes de corrosion mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...) à l'interface électrochimique. Elles donnent la variation de l'intensité du courant qui circule à travers l'électrode à étudier et une électrode auxiliaire en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail repéré par rapport à une électrode de référence.

L'examen de ces courbes permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement du métal immergé dans l'électrolyte. Elle permet de déterminer le mécanisme de corrosion et de distinguer l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires anodique et cathodique à l'électrode de travail (**Fiaud, 1990**).

Cependant, il est important de signaler que la forme des courbes et les potentiels qui les caractérisent sont très sensibles à un certain nombre de facteurs comme l'état de surface, l'électrolyte, la présence de traces d'impuretés dans le réactif (**Benard et Michel, 1991**).

Cette technique permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la densité du courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel et la résistance de polarisation (R_p).

Droites de Tafel

La relation de Tafel donne :

$$\eta = A + B \log I$$

Avec :

η : est la surtension.

I : est l'intensité du courant.

B : est le coefficient appelé pente de Tafel (positif pour la polarisation anodique et négatif pour la polarisation cathodique).

A : est une constante dépendante du système métal- solution.

Cette relation est obtenue à partir de la loi de Butler-Volmer de l'électrode (**MARMI, 2017**).

$$i_g = i_0 \left[\exp\left(\alpha \cdot \frac{nF}{RT} \cdot \eta\right) - \exp\left(- (1 - \alpha) \frac{nF}{RT} \eta\right) \right]$$

Avec :

i : densité de courant.

α : le coefficient de transfert de charges ($0 < \alpha < 1$).

n : la valence du métal (nombre d'oxydation).

F : constante de Faraday (96500 c/mol).

R : constante des gaz parfaits (8,31J/ mol.K).

T : la température absolue (K).

η : surtension ($\eta = E_{\text{app}} - E_{(i=0)}$).

On peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par les deux expressions suivantes :

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

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (**Abdelhalim, 2019**).

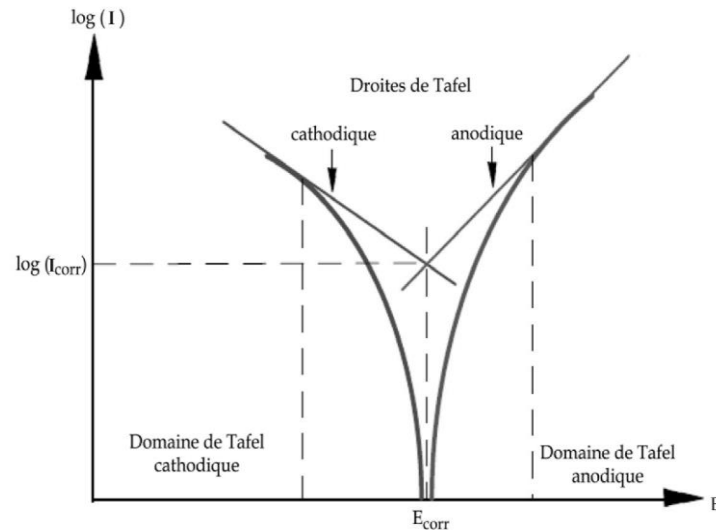


Figure II.10: Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel (Abdelhalim, 2019).

9. LA CORROSION DES BOITES DE CONSERVE

La variété de produits conservés, la complexité de leur nature du point de vue chimique, l'action propre des ingrédients qui les accompagnent, rendent la question de la corrosion des boîtes de conserves extrêmement difficile (Gire, 1930).

La résistance à la corrosion du fer blanc joue un rôle important dans la durée de conservation du produit en conserve, son apparence et son goût. Afin d'obtenir une durée de vie adéquate des produits en conserve, il est important de choisir le substrat de fer blanc approprié pour le produit alimentaire (Benitez et al, 2016).

9.1. Forme de corrosion dans les boîtes de conserve

Trois types de corrosion apparaissant dans les boîtes en fer blanc (Abdel-Rahman, 2015) :

9.1.1. Corrosion filiforme

Ce type se produit sous les minces revêtements d'étain. Il distribue dans toute la plaque d'étain comme peu filaments filiformes. Les directions que prend la corrosion ne sont jamais similaires. Ils se gonflent généralement et fissurer le revêtement.

9. 1. 2. Corrosion par piqûres

Se produit dans une zone spécifique de la surface, elle se produit généralement se produit à cause des particules de saleté qui collent sur la plaque d'étain. Il y a aussi des attaques de ligne d'eau, corrosion caverneuse et corrosion à cellules de concentration.

9. 1. 3. Corrosion par érosion

Se produit lentement et au fil du temps. Cela se produit après qu'une plaque d'étain a été exposée à quelque chose, comme de l'eau ou de l'air, pendant trop longtemps. L'érosion commence par une petite bulle d'air et se poursuit sur le chemin de la corrosion.

9. 2. Types de corrosion dans les boîtes de conserve

9. 2. 1. Corrosion interne

La corrosion interne dans les boîtes de conserve est une réaction électrochimique, et les niveaux de celle-ci dépendent en grande partie sur le type et l'acidité des aliments, la présence d'oxydants, la durée et la température de stockage et présence d'air dans l'espace de tête de la boîte (JECFA, 2000). Ces réactions peuvent provoquer des modifications organoleptiques du produit, perte de vide, gonflement et fuite dans les cas extrêmes.

Dans certains cas, la dissolution du métal peut poser des problèmes toxicologiques. Par conséquent, ces phénomènes sont souvent le facteur limitant de la durée de conservation des produits en conserve et affectent la couleur, texture et propriétés sensorielles des aliments (Abdel-Rahman, 2015).



Figure II. 11: Corrosion interne de la boîte de conserve (Himeur et Serhane, 2019).

9. 2. 2. Corrosion externe

La corrosion externe des boîtes de conserve est un phénomène complexe, sa vitesse et son importance dépend de divers facteurs. Certains sont associés au métal elle-même, sa surtension d'hydrogène et son homogénéité de surface, et d'autres avec formation de microcellules galvaniques dans les équipements métalliques de traitement thermique à la non-homogénéité de sa surface métallique et au contact d'un métal avec un autre. D'autres facteurs régissant la corrosion externe sont associés à l'environnement (Abdel-Rahman, 2015).



Figure II.12: Corrosion externe de la boîte de conserve (Himeur et Serhane, 2019).

9. 3. Mécanismes de corrosion des boîtes de conserve

En ce qui concerne la surface en fer blanc interne des boîtes, il existe quatre mécanismes de corrosion principaux (Abdel-Rahman, 2015):

a) Le désétamage normal

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

b) Le désétamage rapide

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

c) Le désétamage partiel et la corrosion par piqûres

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

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

9. 4. Accélérateurs de corrosion des boîtes de conserve

La présence d'espèces chimiques capables d'accepter les électrons va augmenter la vitesse de corrosion. Quelques produits peuvent contenir des « dépolarisants » qui vont accélérer la dissolution de l'étain. Un bon contrôle du processus assuré par les conserveries aide à réduire au minimum la présence de d'oxygène et celle d'agents oxydants, comme les nitrates et les sulfites, pouvant accélérer la dissolution de l'étain (**Himeur et Serhane, 2019**).

9. 5. Température d'entreposage

La durée et la température de l'entreposage des boîtes, faisant suite au conditionnement, Représentent un autre facteur influençant les concentrations d'étain. L'absorption d'étain va Augmenter au fil du temps et la plupart des produits présentent des vitesses de réaction de Premier ordre lorsque la vitesse de dissolution double à chaque fois que la température monte de 10 C° (**FAO, 2003**).

1. INTRODUCTION

Dans la plupart des industries dont les installations sont constituées de structures métalliques, le phénomène de corrosion est invariablement présent. Ce problème engendre des pertes matérielles et économiques très importantes dues au remplacement partiel ou total d'équipements et de structures et à des fermetures d'usines (**Hamadi, 2020**).

Différentes mesures sont prises pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive par corrosion des milieux acides. La protection la plus fiable immédiate est la prévention à la corrosion par le choix des métaux ou alliages résistants aux milieux agressifs. La protection contre la corrosion doit être considérée, dès la phase de conception d'une installation, pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation (**Oulabbas, 2019**).

Dans notre étude, nous nous sommes intéressées à la protection de la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs et des revêtements organiques.

2. LES MOYENS DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

La corrosion des métaux, dans ses différents types et sous son différent aspect est un phénomène de dégradation qui pose beaucoup de problème que ce soit sur le plan économique ou social. Pour minimiser ses dégâts, l'utilisation des méthodes de prévention et de protection est une nécessité qui s'impose dans différents secteur industriels ou domestiques. En effet, plusieurs techniques de protection ont été mise en œuvre, les plus couramment utilisé sont (**Harzallah, 2006**) :

- Protection électrochimique : Protection cathodique et anodique,
- Protection par revêtements : métalliques et non métalliques,
- Inhibiteurs de corrosion.

2.1. Protection électrochimique :

La corrosion électrochimique d'un métal est le résultat du passage d'un courant anodique dans les piles locales. Pour supprimer le phénomène de corrosion, il faut porter le métal à un potentiel pour lequel l'intensité de la réaction élémentaire anodique est nulle ou très faible (**Harzallah, 2006**). On distingue deux méthodes de protection:

- ✓ Protection cathodique.
- ✓ Protection anodique.

2.1.1. La protection cathodique

Dès lors que le revêtement ne joue plus son rôle de barrière, le métal peut se trouver en situation de corrosion car il est au contact d'eau et des produits potentiellement corrosifs. Le principe de la protection cathodique est de porter le métal à un potentiel inférieur afin de réduire significativement la vitesse de la réaction anodique, donc la corrosion (**Winston, 2011**).

2.1.2. La protection anodique

Le métal pourra être protégé contre la corrosion par élévation de son potentiel dans le domaine de passivation, (réalisation par intervention d'une action oxydante ou par intervention d'un courant électrique imposé) (**boulabsel et boudjeriou, 2021**).

2.2. Protection par revêtements

Un revêtement joue un rôle de barrière physique qui isole le métal du milieu corrosif et prévient, en théorie, le passage des agents promoteurs de la corrosion (eau, ions, agents chimiques...etc.). Le choix des matériaux constitutifs des revêtements et la qualité de l'application jouent un rôle essentiel dans la réussite de ce type de protection. Ils peuvent être métalliques ou non métalliques (**Nouicer et Khireddine, 2009**).

2.2.1. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre et ou le laiton, outre leur effet anticorrosion, remplissent souvent une fonction décorative comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome (**Rima et Hiba, 2021**).

Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques (**Hélie, 2005**).

- Revêtements anodiques.
- Revêtements cathodiques.

2.2.2. Revêtements non métalliques (Revêtements organiques)

Les revêtements organiques forment une barrière plus au moins imperméable entre le métal et le milieu électrolytique. Ils sont classés en trois familles, On distingue (**Nathan, 1973**) ; les revêtements en bitume (protection des structures enterrées), les revêtements polymériques, les Peintures et vernis.

2.2.2.1. Les biolaques

Une biolaque ou encore un biovernis est issue de la cutine des peaux de tomates possède des caractéristiques très intéressantes pour l'industrie de l'emballage : non toxique, biodégradable, elle préserve de la déshydratation et elle a la particularité d'adhérer de manière très efficace au métal, sans besoin d'autres composants. Elle peut être appliquée tant à l'extérieur qu'à l'intérieur des boîtes métalliques et surtout elle répond à une problématique sanitaire récente : la migration de substances synthétiques potentiellement toxiques des emballages vers les aliments, comme c'est le cas avec le Bisphénol A. En outre, d'un point de vue environnemental, l'utilisation des sous-produits des industries de la tomate permettrait de limiter les déchets de cette industrie et de rendre les industries européennes de l'emballage métallique plus compétitives (Hoguin, 2016).

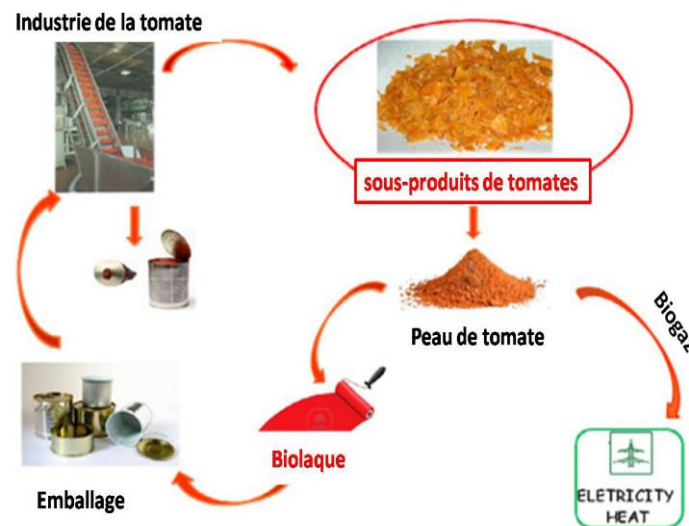


Figure III. 1 : Cycle de vie des sous-produits de la tomate (Latieule, 2013).

2. 3. Protection par inhibiteur

L'utilisation des inhibiteurs est l'une des méthodes utilisées pour la protection des métaux contre la corrosion. Pour beaucoup d'objets, la stratégie d'application d'un inhibiteur de corrosion est très intéressante (Hamadi ,2020).

2.3.1. Définition

Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif (Fiaud et all, 2002).

2.3.2. Propriétés des inhibiteurs

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de propriétés (**Thouard et Rochett, 2000**), pour cela il doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique.
- Être stable en présence des autres constituants du milieu.
- Être stable aux températures d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles.

2.3.3. Classes des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différents paramètres. Certains de ces paramètres sont liés au matériau d'autre au milieu environnant et la nature de l'agent inhibiteurs lui-même.

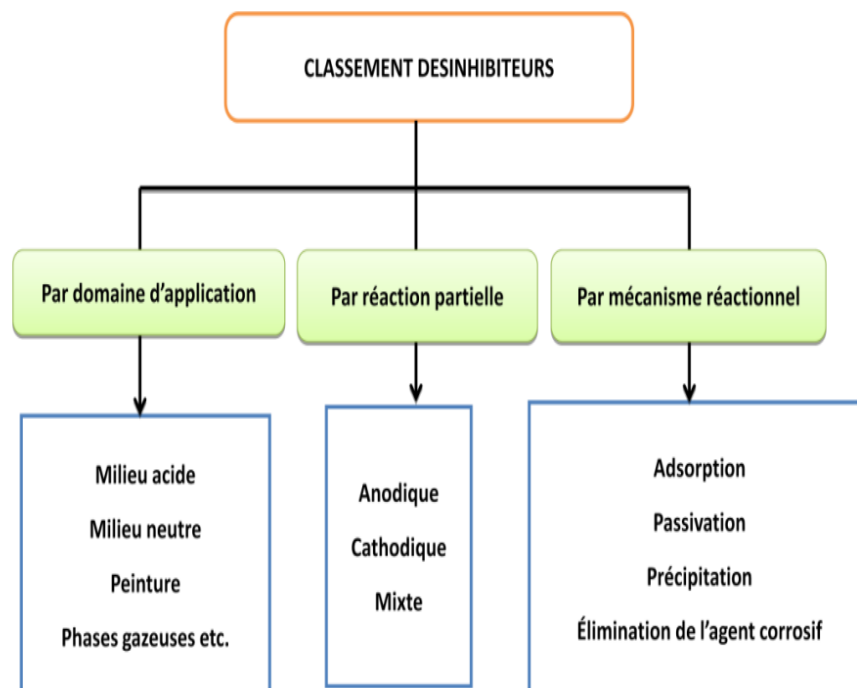


Figure III .2: Classement des inhibiteurs de corrosion (**Bensabra, 2016**).

2.3.4. Nature des inhibiteurs

2.3.4.1. Inhibiteurs inorganiques (minéraux) :

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques ou minéraux sont utilisés dans les milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations).

Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans les milieux corrosifs pour être efficaces (**Bensabra, 2016**).

2.3.4.2. Inhibiteurs organiques :

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. A partir d'une molécule mère manifestant une certaine activité inhibitrice, il est toujours possible de synthétiser d'autres composés dans le but d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques tel que : solubilité, pouvoir mouillant, densité ou température d'ébullition ...etc. (**BENKIHOU et BARKA, 2020**)

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont (**Hamani, 2019**).

- La radicale *amine* (-NH₂).
- Le radical *mercapto*(-SH).
- Le radical *hydroxyle* (-OH).
- Le radical *carboxyle* (-COOH).

2.3.5. Efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Les expressions les plus couramment utilisées pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont les suivantes :

Taux d'inhibition :

$$\tau = \frac{-u+u_0}{u_0} \quad (\%)$$

Coefficient d'inhibition :

$$\gamma = \frac{u_0}{u}$$

Où :

μ_0 : la mesure de corrosion exprimée en perte de masse ou en intensité de corrosion en absence d'inhibiteur;

μ : la mesure de corrosion en présence d'inhibiteur (**Oulabbas, 2019**).

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de

corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation suivante :

$$\eta = (V_0 - V) / V_0$$

Où :

V_0 et V désignent respectivement la vitesse de corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur (**Bensabra, 2016**).

2.3.6. Choix d'un inhibiteur

Le choix de l'inhibiteur doit être conforme aux normes et aux réglementations concernant la toxicité et l'environnement. Cela remet en cause l'utilisation de certains inhibiteurs, en particulier les chromates de sodium et de potassium. Ils ont été utilisés par ce qu'ils sont parmi les inhibiteurs les plus efficaces. Il en est de même de l'usage des inhibiteurs volatils. Depuis des années, des recherches ont été menées pour les remplacer par d'autres sels minéraux tels que les vanadates, les molybdates, les silicates...etc. (**Azouz, 2010**).

2.3.7. Méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

Parmi les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion, on peut citer les méthodes suivantes:

2.3.7.1. Mesure du potentiel de corrosion

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique- cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

2.3.7.2. Tracé de la courbe stationnaire intensité – potentiel

Il permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode (**Bentiss, 2006**).

2.3.7.3. Mesure de la résistance de polarisation

Cette méthode est rapide et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur. Cependant, cette technique ne permet pas de différencier les phénomènes réactionnels mis en jeu lors de l'inhibition de la corrosion.

2.3.7.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la

fréquence. Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires $I = f(E)$ et permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur. Le rôle de l'inhibiteur dans les différents processus intervenant à l'électrode (Transfert de charges, diffusion, adsorption, etc.) peut être étudié en détail, et des valeurs telles que celles de la résistance de transfert et de la résistance de polarisation peuvent permettre d'accéder à la mesure de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice (MARMY, 2017).

2.3.8. Conditions d'utilisation

L'utilisation d'un composé comme espèce inhibitrice dépend à la fois de la nature du milieu environnant ainsi que de la nature du matériau lui-même. Son utilisation doit satisfaire certaines conditions (AZOUZ, 2010), à savoir:

- La protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion tel que : le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) et l'industrie du pétrole (forage, extraction, raffinage, stockage et transport).
- La protection temporaire : pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire).
- Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection tel que : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, ou dans l'industrie des peintures additionné à un revêtement de surface (peinture, graisse, huile...etc.) sur des métaux assurant leur protection anticorrosion.

2.3.9. Domaines d'utilisation des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion trouvent leurs applications dans plusieurs domaines d'application, à savoir (AZOUZ, 2010) :

- Le traitement des eaux (eaux des procédés industriels...)
- L'industrie du pétrole: forage, extraction, raffinage, stockage et transport, etc.
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion de métaux.

3. LES INHIBITEURS VERTS DE CORROSION

Les inhibiteurs verts de corrosion présentent un intérêt, car la prise de conscience environnementale a augmenté et une modification de la réglementation limitant les inhibiteurs de corrosion habituels en raison de leur toxicité. Les produits naturels sont une bonne source d'inhibiteurs de corrosion écologiques, la plupart de leurs extraits contenant les éléments nécessaires tels que O, C, N et S, qui sont actifs dans les composés organiques, facilitant l'adsorption de ces composés sur des métaux ou des alliages pour former un film qui protège la surface et empêche la corrosion.

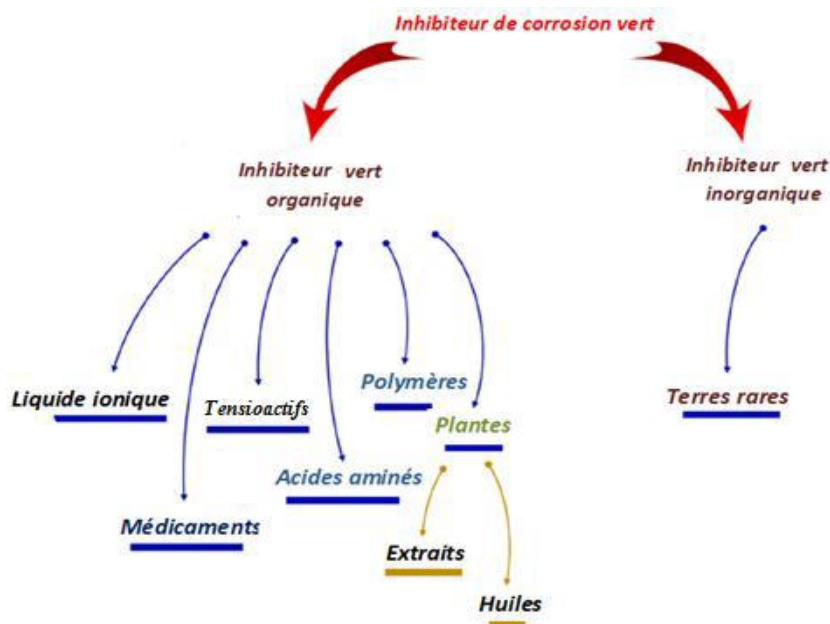


Figure III.3. Différents classes des inhibiteurs verts de corrosion (OUALI et CHERGUI, 2021).

Les inhibiteurs verts agissent lorsqu'ils sont ajoutés à de très faibles concentrations pour traiter la surface de métaux ou d'alliages dans un environnement corrosif.

Les extraits de plantes sont réputés être des composés chimiques de synthèse naturelle riches qui affectent le taux de corrosion par adsorption d'espèces efficaces sur des surfaces métalliques lorsqu'ils sont ajoutés à de nombreux systèmes industriels.

3.1. L'extrait du betterave comme agent inhibiteur

La betterave (ou *Beta vulgaris*) est une plante dicotylédone qui appartient à la famille des « Chénopodiacées » (Fatima, 2019), et est située dans certains pays d'Europe et d'Afrique du Nord, où elle est cultivée à des températures modérées à froides (10-20 ° C), il est utilisé ses

racines comme nourriture et comme source de coloration (les racines sont habituellement cuites pour être consommées en salade). Les extraits obtenus à partir des racines de betteraves rouges ont des caractéristiques anticancéreuses, détoxifiantes et toniques (**Européen, 2011 ; Mroczek et al., 2012**).



Figure III.4: Beta vulgaris L (Rima et Hiba, 2021).

3.1.1. Composition

La betterave présente une teneur en eau d'environ 75 %. Les 25 % de matières sèches se découpent ainsi (**Fatima, 2019**):

- Pulpe ou marc (5%) : cette fraction insoluble dans l'eau est constituée en majorité de cellulose, d'hémicellulose, de lignines et de pectines. Elle trouve son utilisation en alimentation animale.
- Sucre (17 %)
- Non sucre (3 %) : Cette fraction est constituée de matières azotées (protéines, acides aminés et notamment bétaine), de sels minéraux (potassium, sodium, calcium, magnésium), de sucres autres que le saccharose (glucose, fructose, raffinose (caractéristique de la betterave), et d'acides organiques (citrate, oxalate).

3.2. Mécanisme d'inhibition des inhibiteurs verts de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mode d'action propre, unique, mais ils sont liés au système de corrosion. Un inhibiteur peut agir comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif, et celle-ci peut être préexistante (couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée). Dans ce cas les mécanismes font intervenir le plus souvent des processus d'adsorption et de blocage de surface (Figure III.5). Le mode d'action peut aussi être de nature cinétique, l'inhibiteur peut alors ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur les deux. L'inhibition peut aussi résulter de la formation d'un composé

insoluble qui colmate les zones sensibles et la vitesse de corrosion diminue alors avec le temps.

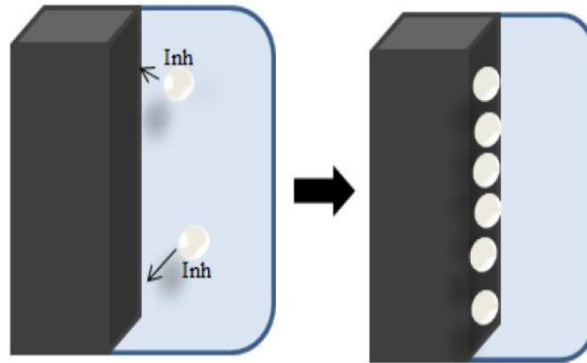


Figure III.5. Le mécanisme d'action d'un inhibiteur organique agissant par adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal (OULABBAS, 2019).

L'adsorption est la première étape de la formation d'un film ou d'une couche de protection contre la corrosion en présence de milieux agressifs qui se produisent sur les surfaces métalliques des sites actifs.

L'adsorption d'un inhibiteur de corrosion vert retarde la corrosion en détruisant la surface métallique active, laissant les sites inactifs sur la surface exposés à des milieux corrosifs. Les inhibiteurs verts sont plus efficaces à température ambiante ou à basse température, tandis que l'efficacité d'inhibition est diminuée avec une augmentation de la température dans la plupart des cas (Hamadi, 2020).

L'action des inhibiteurs dépend des conditions telles que:

- La température: l'adsorption décroît quand la température augmente,
- Le pH du milieu,
- La concentration en inhibiteur.

1. OBJECTIF DU TRAVAIL

Notre objectif à travers cette approche expérimentale est d'évaluer l'effet protecteur de la biolaque, utilisée comme revêtement organique, contre la corrosion des boîtes de conserve alimentaires sans et en présence de l'extrait de betterave, utilisé comme agent inhibiteurs éco-friendly, contre la corrosion d'un fer blanc utilisé pour la fabrication des boîtes de conserve alimentaires locales. Pour se faire nous allons :

- ✚ Caractériser, dans un premier temps, le comportement à la corrosion du matériau de l'étude, récupérer à partir de boîte de conserve métallique d'une solution d'olive noire disponible sur le marché local, dans deux milieux électrolytiques distincts :
 - ✓ Solution corrosive d'olive noire (milieu réel),
 - ✓ Solution aqueuse simulant les conditions de *pH* et de *salinité* du milieu réel.
- ✚ Tester l'efficacité de la biolaque contre la corrosion du métal étudié dans la solution simulée.
- ✚ Tester l'efficacité inhibitrice de l'extrait de betterave, en qualité d'inhibiteur vert , contre la corrosion du métal étudié dans la solution simulée.

2. MATERIAU ET ECHANTILLONNAGE

Le matériau concerné par cette étude expérimentale est un *fer blanc* utilisé comme boîte de conserve d'un produit alimentaire disponible sur le marché local. Il s'agit d'une solution d'olive noire de marque *SIGOISE*, Figure IV.1, produit par l'entreprise *A.D.S.d'Alger*.



Figure IV.1 : boîte de conserve d'olive noire SIGOISE.

2. 1.Caractérisation au microscope optique

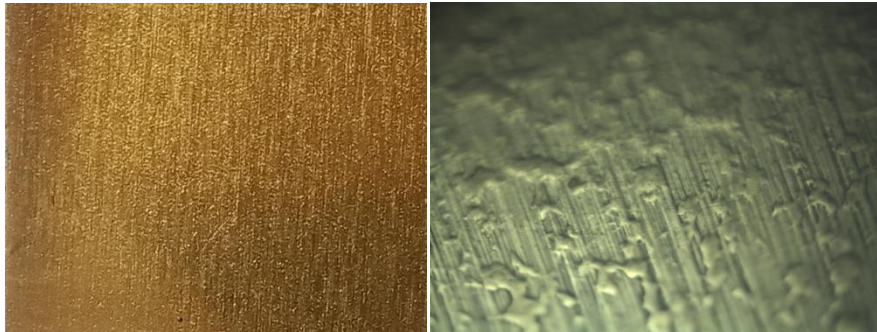


Figure IV.2 : Micrographie du métal utilisé (fer blanc) : surface interne recouverte de la biolaque type « dorée »

L'observation au microscope optique indique que le métal utilisé est composé de quatre couches principales de l'intérieure vers l'extérieurs :

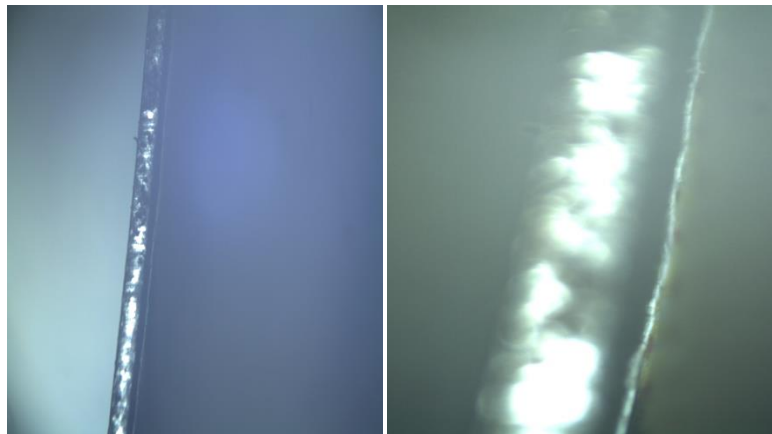


Figure IV.3: Micrographie en coupe illustrant les différentes couches constituant le métal d'emballage alimentaire.

On distingue :

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

2.2. Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés pour l'analyse électrochimique de notre matériau ont été découpés au moyen d'un ciseau sous forme de carrée. Après avoir effectué la connexion électrique par soudage d'un fil conducteur blindé, les échantillons ont été isolés électriquement à l'aide du ruban adhésif pour avoir une surface active (de travail) de l'ordre 1cm^2 . Deux états de surface ont été utilisés :

- Surface recouverte de bioaques : Echantillon notée **EB**
- Surface non recouverte de bioaques (fer blanc) : Echantillon notée **ESB**

NB : Le choix de ces deux états de surface différents permettra d'évaluer dans un premier temps l'effet protecteur des bioaques utilisées dans les boîtes de conserve alimentaires disponibles sur le marché local.

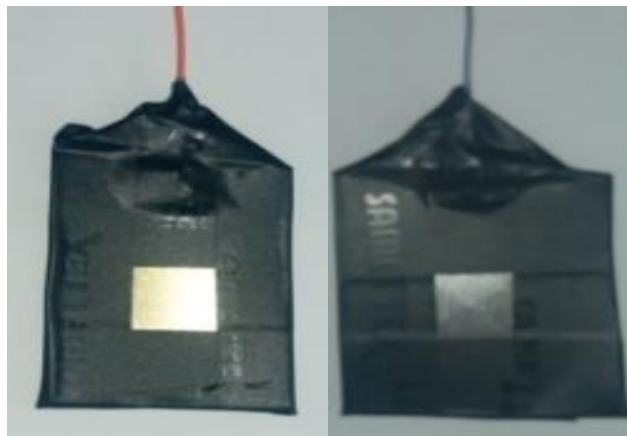


Figure IV.4: Electrodes de travail sans et en présence de la bioaques.

Avant chaque essai électrochimique :

Echantillon EB: dégraissage à l'éthanol puis rinçage à l'eau distillé et séchage à l'air ambiant.

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

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

3. MILIEUX ELECTROLYTIQUES

L'évaluation du comportement électrochimique du matériau de l'étude a été réalisée dans deux milieux électrolytiques distincts : saumure de conservation d'olive noire (milieu réel) et solution aqueuse simulant les conditions du pH et de salinité de cette dernière.

3.1. La saumure de conservation d'Olive Noire (SON)

D'après la notice inscrite sur l'emballage, la solution d'olive noire, Figure IV.5, est constituée essentiellement d'olive noire, du sel (NaCl) et d'eau. Avant son utilisation nous avons procédé à une analyse physicochimique de cet aliment afin de déterminer son acidité (pH) ainsi que sa salinité (%Cl⁻) car ces paramètres importants ont une influence directe sur le comportement électrochimique du métal.



Figure IV.5 : solution d'olive noire.

3.1.1. Acidité

Le pH exprime l'acidité de la solution d'olive noire, il représente une notion très importante pour la détermination de l'agressivité de ce milieu. Les mesures indiquent que la valeur du pH de la solution étudiée est de l'ordre de **6.29**, cette valeur est stable et ne change pas avec le temps.



Figure IV. 6: Mesure du pH à l'aide d'un pH mètre.

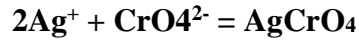
3.1.2. Salinité (taux des Cl⁻) :

Le dosage des chlorures a été réalisé selon la méthode de **Mohr**, qui consiste à doser les chlorures par une solution titrée de nitrate d'argent (AgNO₃ à 0,1N) en présence du chromate de potassium (K₂CrO₄ à 0,5%) comme indicateur coloré. La fin de la réaction est

indiquée par le virage de la couleur du jaune au rouge brique, couleur caractéristique du chromate d'argent (Ag_2CrO_4) (Berrabah et Maiz, 2018).



Quand tous les ions chlorures ont précipité, le chromate d'argent précipite à son tour, le mélange prend une teinte rouge brunâtre.



Le taux des chlorures est calculé selon la formule suivante :

$$\% \text{NaCl} = N \times V \times 58.45 \times 0.5$$

N : normalité de la solution d' AgNO_3 .

V : volume d' AgNO_3 utilisé pour le titrage.

0,5 : facteur de dilution (5mL + 95mL d'eau distillée).

58,5 : éq du NaCl.

Le Dosage des chlorures a été réalisé selon le mode opératoire suivant:

- Préparation d'une solution contenant 5mL de saumure (solution d'olive noire) ajusté à 100mL avec d'eau distillée.
- Prise d'un volume de 10 mL de la solution préparé.
- Ajout de 1mL d'une solution de chromates de potassium
- Titrage avec une solution AgNO_3 à 0.1N jusqu'à l'apparition d'une couleur rouge brun.

Le dispositif du dosage est représenté sur la figure suivante :



Figure IV.7: Dispositif utilisé pour le dosage des chlorures.

3.2. La solution simulée de la saumure de la conservation des olives noires (SSON)

Sur la base des valeurs obtenues du pH et du taux de chlorures, qui sont respectivement **6.29** et **0.87%**, nous avons procédé à la préparation d'une solution aqueuse simulant les

conditions d'acidité et de salinité. Cette solution est obtenue par dissolution de NaCl dans de l'eau distillée.

3.3. Préparation de l'extrait de betterave

Solvant

- 700ml de solution aqueuses des solvants (70% d'éthanol, 30% d'eau); 490 ml d'éthanol, 210ml eau distillé et 0.06g d'acide ascorbique.

Mode Opératoire

Lors de la préparation de l'extrait de betterave nous avons suivi les étapes suivantes :

1. Une quantité de Betterave de moindre qualité lavée et coupée en petits morceaux.
2. **235.68 g** de betterave râpés sont ensuite extraites par macération dans une solution aqueuse des solvants pendant 72 heures à température ambiante.
3. Filtration sur du papier filtre.
4. Le filtrat est soumis à une évaporation à basse pression à 50°C, jusqu'à l'obtention d'un résidu.
5. Obtention de l'extrait du Betterave (3200mg de l'extrait pour 1kg du betterave).





Figure IV.8 : Les étapes de préparation de 'extrait du Betterave'.

4. TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

4.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP)

Dans notre travail le potentiel de corrosion est relevé en continu pendant une durée déterminée (10 jours) dans les différents milieux de l'étude, en absence et en présence de l'inhibiteur. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un millivoltmètre électrochimique et une électrode de référence au chlorure d'argent (Ag-AgCl).

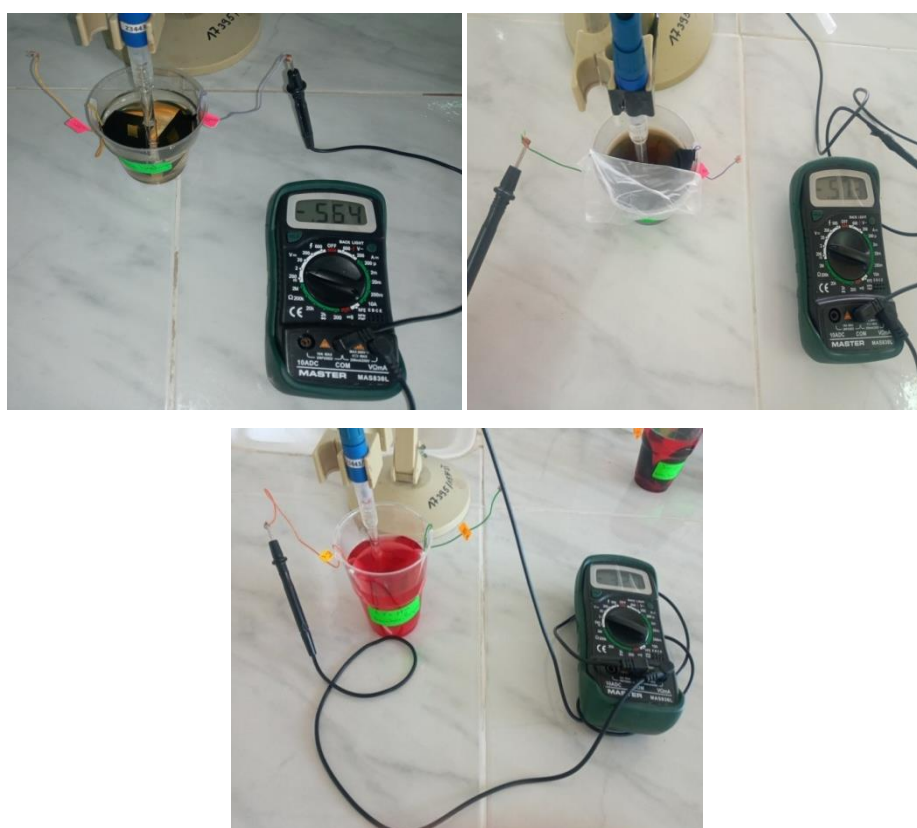


Figure IV.9 : Mesure de potentiel à circuit ouvert dans les différentes solutions.

4.2. Polarisation potentiodynamique

Le montage expérimental employé est un montage classique comportant :

Une cellule électrochimique constituée d'une:

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

Un Potentiostat-Galvanostat du type VERSA STAT.3, Figure IV.10, pour but de tracé des courbes de polarisation potentiodynamiques. Il est piloté par un micro-ordinateur. La vitesse de balayage utilisée est de $1\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$, la gamme de balayage du potentiel varie de $-200/\text{ECS}$ à $+800\text{ mV}/\text{ECS}$ obtenu après un temps de maintien de 30 minutes.

4. 3. Impédances électrochimiques

Les spectres d'impédances ont été tracés sur le plan Nyquist sous les conditions suivantes :

- ✓ Amplitude égale à 10mv.
- ✓ Fréquence : 100kHz à 10mHz.
- ✓ Temps d'intégration 4s.
- ✓ Nombre de points par décade : 5ppd.



Figure IV.10: Montages expérimentaux utilisés.

5. Microscopie optique

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



Figure IV.11 : Le microscope métallographique.

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

1. 1. Mesure du potentiel à circuit ouvert *OCP*

Le potentiel à circuit ouvert "*Open Circuit Potential*", nommé aussi le potentiel libre ou de corrosion est mesurée par rapport à une électrode de référence Ag-AgCl. C'est un gradeur qui permet de fournir des informations préliminaires sur le comportement électrochimique, d'un point de vue thermodynamique, dans les milieux d'étude considérés.

1.1.1. Evolution de potentiel *OCP* dans la saumure d'olive noire (SON)

Les prises de mesure du potentiel de corrosion dans la solution SON sur une période de mesure de 8 jours et pour deux état de surface différents (échantillon avec bilolaque *EB* et échantillon sans bilolaque *ESB*) sont représentées sur le **Tableau V.1**.

Tableau V.1 : Potentiel de corrosion du fer blanc dans la saumure d'olive noir(SON).

Temps (jour)		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
E_{corr}(mv)	EB	-529	-592	-590	-587	-582	-595	-592	-588	-596	-597
E_{corr}(mv)	ESB	-541	-570	-564	-573	-585	-605	-619	-631	-630	-622

A partir les valeurs de potentiel de corrosion présentés sur le tableau on peut tracer Les courbes de l'évolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps **E (temps)** du fer blanc, dans la solution d'olive noir (milieu électrolytique réel) avec deux différents états de surface (**figureV.1**):

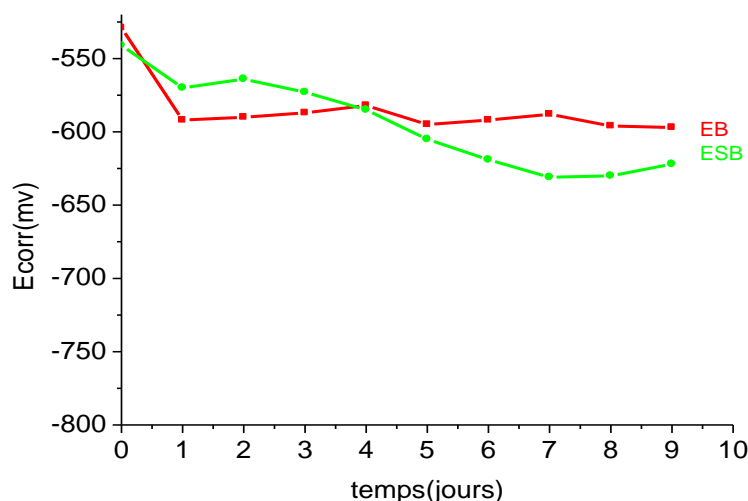


Figure V.1 : Evolution du potentiel de corrosion du fer blanc dans la solution réelle SON.

Echantillon **ESB** : Surface active sans bio-laque (en contact de l'électrolyte).

Echantillon **EB** : Surface active recouverte d'une couche de bio-laque.

- ✓ Durant toute la période d'essai les deux échantillons présentent un potentiel de corrosion évoluant dans le même sens.
- ✓ A l'immersion, le potentiel varie rapidement aux premiers instants.
- ✓ Après 24 heures d'immersion, la variation de potentiel de corrosion pour l'échantillon **EB** tend vers une valeur relativement stable. alors que le potentiel d'échantillon **ESB** Subit une diminution successive.

1.1.2. Evolution de potentiel OCP dans la saumure simulée d'olive noire (SSON)

L'évolution de potentiel de corrosion en fonction du temps de fer blanc immergé dans la solution simulée (avec différents états du surface), est représentée sur le **Tableau V.2** :

Tableau V.2 : Valeurs du potentiel de corrosion du fer blanc avec différents états du surface dans la saumure simulée SSON.

Temps (jour)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
E_{corr}(mv) EB	-370	-564	-566	-560	-557	-550	-563	-562	-560	-572
E_{corr}(mv) ESB	-378	-528	-569	-582	-598	-600	-615	-631	-640	-641

Les courbes de **Figure V.2** illustrent l'évolution du potentiel à circuit ouvert du fer blanc, sous ses deux différents états de surface, dans la saumure simulée **SSON**.

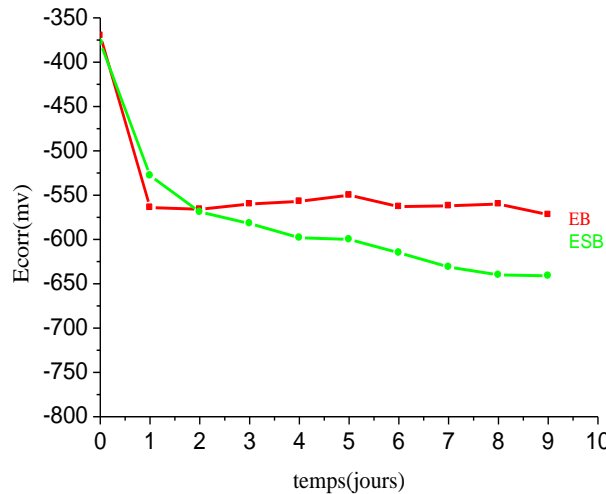


Figure V.2 : Evolution du potentiel de corrosion du fer blanc dans la saumure simulée **SSON**.

Interprétation

D'après les courbes nous ne notons aucune différence dans l'évolution du potentiel libre du matériau par rapport au milieu réel (SSON). Ainsi, nous constatons que :

- ✓ La solution simulée est préparée dans des conditions parfaites de pH et de salinité.
- ✓ Durant toute la période d'essai, l'ensemble des échantillons présentent un potentiel de corrosion évoluant dans le même sens.
- ✓ Durant cette première période d'immersion, le potentiel des échantillons **EB** et **ESB** représentent une valeur maximale (-375 mV).
- ✓ Après 24h d'immersion, le potentiel d'échantillon **EB** est plus stable pendant la période d'essai. Par contre le potentiel d'échantillon **ESB** représente une diminution successive.
- la solution simulée est préparée dans des bonnes conditions de pH et de salinité simulant de la solution d'olive noire.

Comme résultat principale la bio-laque a un effet protecteur contre la corrosion des boîtes de conserve métalliques.

La Comparaison entre l'évolution du potentiel OCP pour le fer blanc (**ESB** et **EB**) dans les deux solutions **SON** et **SSON** est représentée par les courbes des deux figures suivantes:

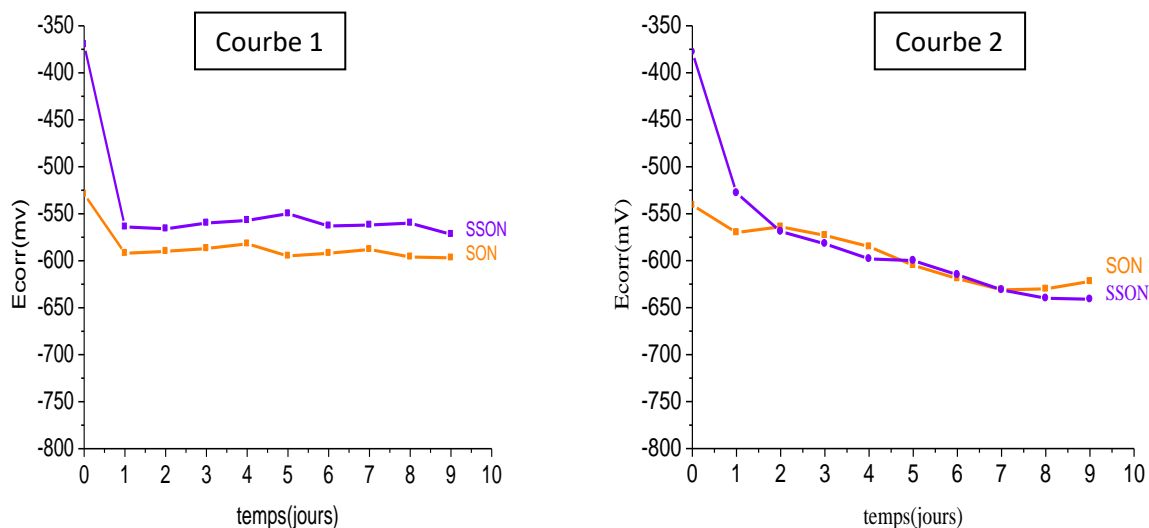


Figure V.3 : Courbes illustrant la comparaison entre l'évolution du potentiel de corrosion du fer blanc dans les solutions d'études pour les deux états de surfaces **EB** (courbe 1) et **ESB** (courbe 2).

Interprétation :

Courbe1 :

- ✓ Le potentiel E (temps) de l'échantillon bio-laqué **EB** suit la même évolution pour les deux milieux électrolytiques considérés (SON) et (SSON).
- ✓ A l'immersion, l'échantillon **EB** en solution simulée présente la valeur en potentiel la plus élevée.
- ✓ Après 24h, le potentiel de l'échantillon **EB** pour les deux milieux électrolytiques devient plus stable jusqu'à la fin d'immersion.

Courbe2 :

- ✓ Pour l'échantillon **ESB**, la variation du potentiel E_{corr} (temps) est presque la même pour les deux milieux électrolytiques.
- ✓ A l'immersion, l'échantillon **ESB** en solution simulée présente la valeur en potentiel la plus élevée.
- ✓ Après 24h d'immersion, les courbes E (temps) suit une légère diminution jusqu'à la fin d'immersion.

Comparaison :

Après l'analyse des courbes E (temps) pour les deux milieux électrolytiques avec différents états de la surface, on constate que :

- ✓ le fer blanc suit la même évolution dans la solution d'olive noire et la solution simulée.
- ✓ Le potentiel de l'échantillon bio-laqué **EB** est plus stable que celle de l'échantillon son bio-laqué **ESB** qui suit une diminution successive.
- ✓ La bio-laqué à un effet protecteur contre la corrosion du fer blanc.

1. 2. Courbes de polarisation potentiodynamiques

1.2.1. Saumure d'olive noire (SON)

Les mesures du potentiel au repos E_{corr} en fonction du temps ne donne aucune indication sur la cinétique des mécanismes réactionnels, Ceci ne permet en aucun cas de mesurer la vitesse de corrosion. Pour cette raison on fait appelle à une deuxième technique de caractérisation qui est la polarisation potentiodynamique.

Les courbes de polarisation traduisant le comportement à la corrosion du fer blanc (**ESB** et **EB**) dans la saumure d'olive noir sont représentées sur la **Figure V.4** :

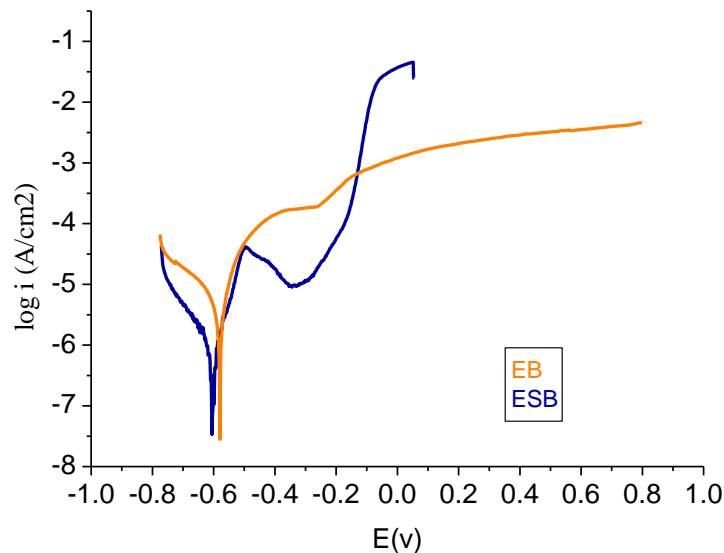


Figure V.4 : Courbes de polarisation traduisant le comportement électrochimique du fer blanc dans la solution **SON** : effet de l'état de surface.

Interprétation :

La figure V.4 montre les courbes $\log|i| = f(E)$, en absence de l'inhibiteur en milieu réel (SON). Comme on peut le remarquer l'allure des deux courbes montre une différence dans le comportement à la corrosion du fer blanc EB et ESB dans la saumure d'olive noire. Ainsi, et d'après les valeurs du Tableau V.1, nous constatons que l'échantillon à surface recouverte de biolaque présente un densité de courant de corrosion (10^{-5} A/cm²) plus élevée que celle présentée par l'échantillon sans biolaque (10^{-6} A/cm²), il est donc moins résistant à la corrosion. Pour le potentiel de corrosion les deux échantillons présentent des valeurs assez proches : -590 mV pour EB et -598 mV pour ESB.

Tableau V.3 : Evolution des paramètres électrochimiques traduisant le comportement à la corrosion du fer blanc dans la solution d'olive noire (SON).

	E_{corr} (v)	i_{corr} (A/cm ²)	V_{corr} (mm /an)
EB	-0.6	10^{-5}	0.116
ESB	-0.6	10^{-6}	0.01

1.2.2. Saumure d'olive noire simulée (SSON)

La polarisation cathodique et anodique du fer blanc dans la saumure simulée (SSON) A permet d'aboutir aux courbes $i(E)$ représentées sur la Figure V.5.

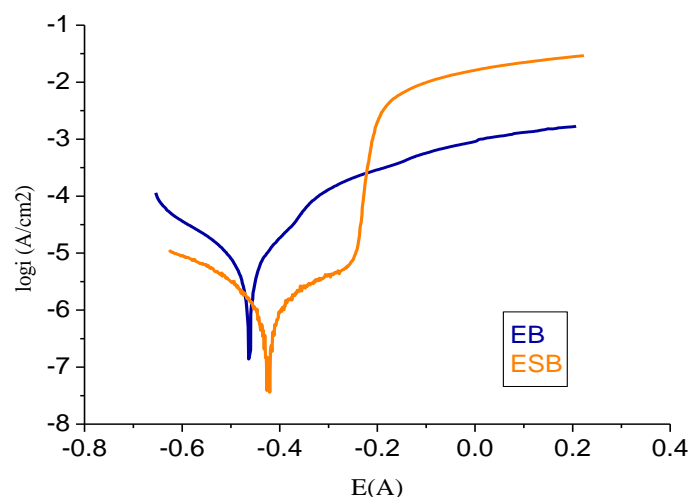


Figure V.5 : Courbes de polarisation traduisant le comportement électrochimique du fer blanc dans la solution simulée SSON: effet de l'état de surface.

Interprétation :

Comme pour le cas précédent les courbes de polarisation tracées dans la solution simulée traduit une résistance à la corrosion plus faible du fer blanc recouvert de biolaque. D'un point de vue densité de courant l'allure des courbes indique clairement une densité élevée de i_{corr} dans le cas de l'échantillon **EB**. pour le potentiel de corrosion nous avons remarqué un déplacement du potentiel vers des valeurs plus cathodique dans le cas de l'échantillon sans biolaque **Tableau V. 4**.

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

	E_{corr} (v)	i_{corr} (A/cm ²)	V_{corr} (mm /an)
EB	-0.5	$5.012 \cdot 10^{-6}$	0.058
ESB	-0.32	$1.99 \cdot 10^{-6}$	0.023

L'ensemble des courbes de polarisation présenté sur la **Figure V.6**, permettent de faire une comparaison entre le comportement à la corrosion du fer blanc, avec ces deux différents état de surface (échantillons avec et sans biolaque) dans les deux solutions considérées (réelle et simulée).

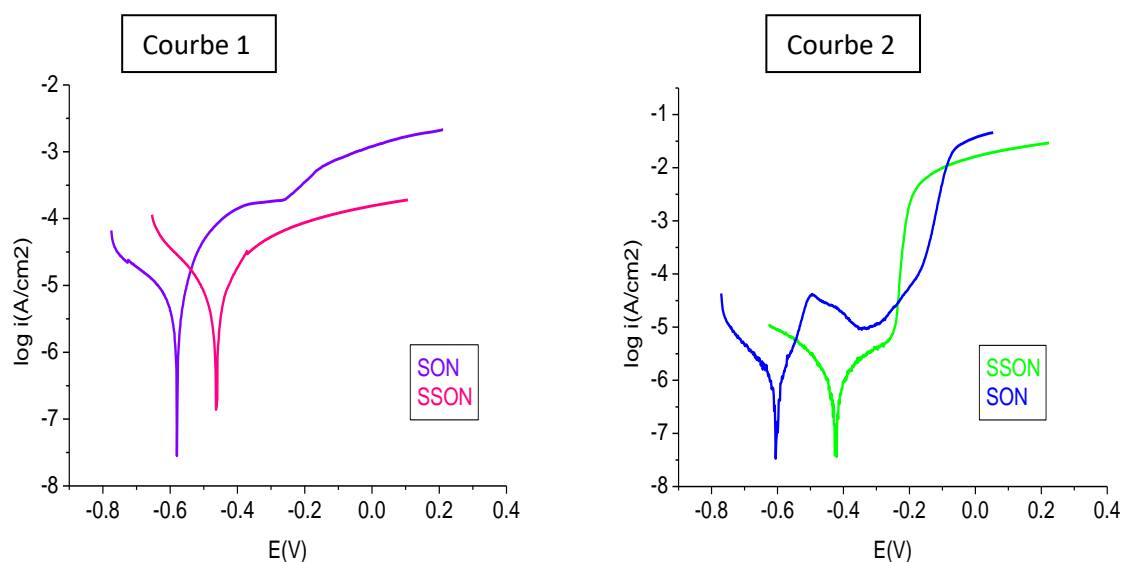


Figure V.6 : Courbes illustrant la différence dans le comportement électrochimique du fer blanc dans la saumure réelle et simulée: **EB** (courbe 1), **ESB** (courbe 2).

Interprétation

En guise de comparaison entre le comportement électrochimique du fer blanc dans les deux milieux d'étude nous notons une certaine agressivité de la solution réelle par rapport à la solution simulée notamment dans le cas de l'échantillon **EB** qui semble légèrement plus actif dans la solution **SON** plus actif. La différence d'agressivité entre les deux solutions est beaucoup moins remarquable dans le cas de l'échantillon sans biolaque.

1. 3. Spectroscopie d'impédances électrochimiques (SIE)

La troisième technique d'analyse utilisée pour la caractérisation du comportement électrochimique de notre matériau dans la saumure est la spectroscopie des impédances électrochimiques. Cette technique permet d'avoir plus de renseignements sur les mécanismes réactionnels au niveau de l'interface métal-solution.

Les spectres SIE, tracés sur le plan Nyquist, ont été obtenus après différents temps d'immersion des échantillons dans la saumure réelle et simulée pour deux états de surface différents : échantillons sans biolaque (**ESB**) et avec biolaque (**EB**). Les digrammes obtenus sont représentés respectueusement par les figures suivantes :

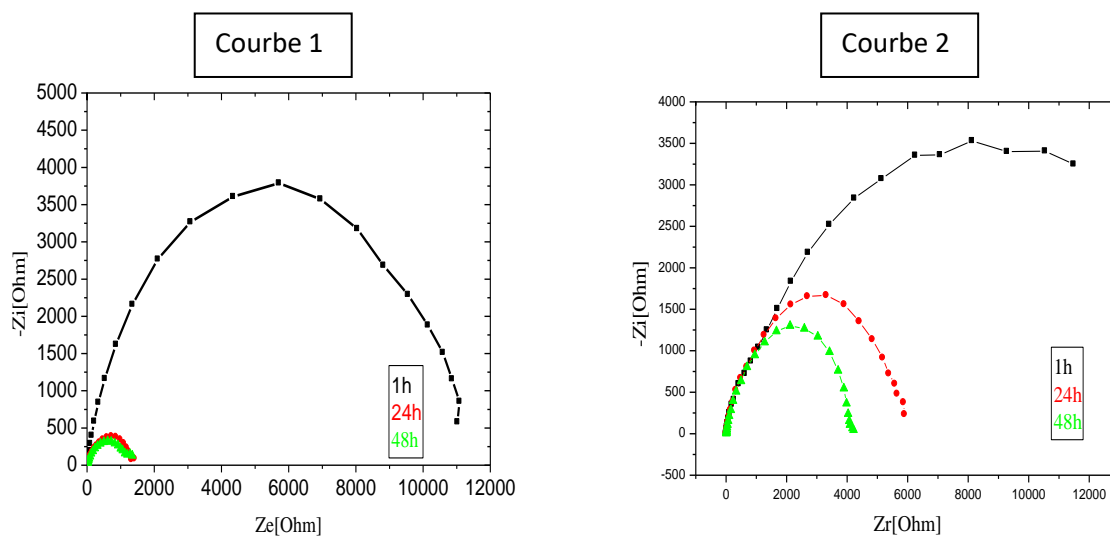


Figure V. 7 : Diagrammes de Nyquist traduisant le comportement électrochimique du fer blanc **ESB** ;

courbe1: dans la saumure simulée **SSON**, Courbe 2 : Dans la saumure réelle **SON**.

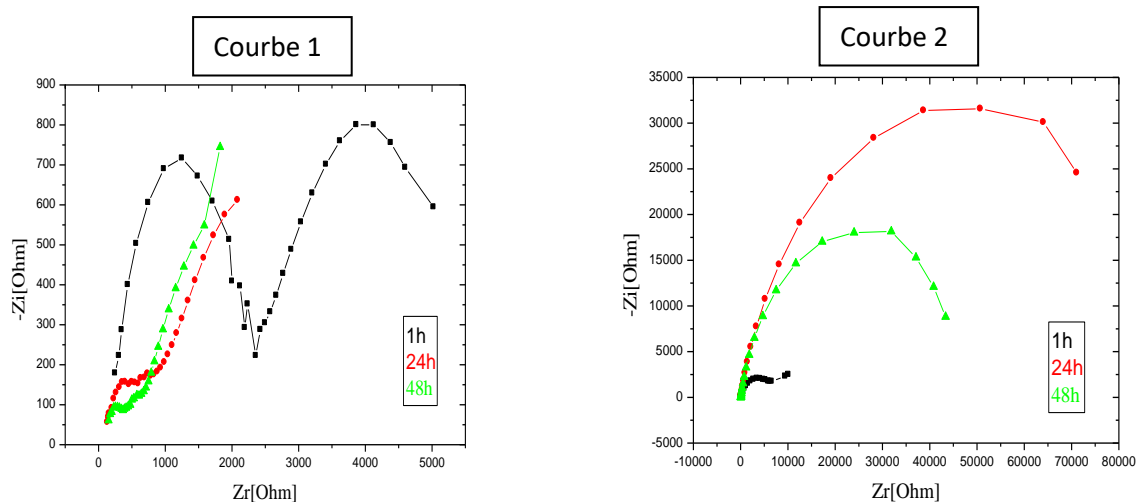


Figure V. 8 : Diagrammes de Nyquist traduisant le comportement électrochimique du fer blanc **EB** ; dans la saumure simulée **SSNO** (courbe 1). Dans la saumure réelle (courbe 2).

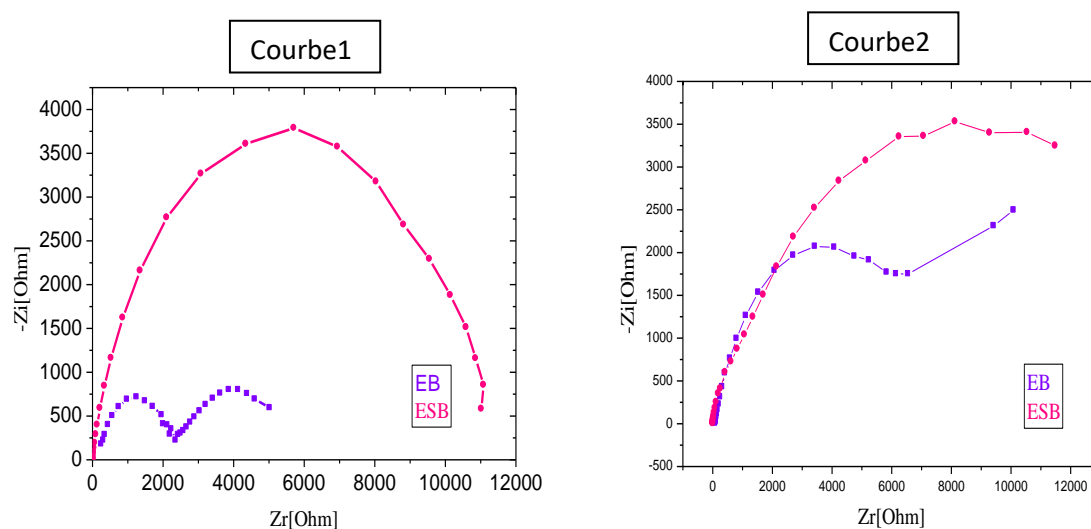


Figure V.9 : Diagrammes de Nyquist traduisant l’effet de l’état de surface sur le comportement électrochimique du fer blanc dans les deux solutions ;
 Courbe 1 : dans la saumure simulée **SSNO**, Courbe 2 : Dans la saumure réelle **SON**.

Interprétation :

Pour cette troisième technique d’analyse électrochimique, les résultats obtenus confirme dans un large mesure les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation concernant le comportement électrochimique du fer blanc, **EB** et **ESB**, dans les deux solutions d’études, ainsi nous tirer les remarques importantes suivantes :

- D'après les diagrammes de la **figure V.7**, traduisant le comportement électrochimique l'échantillon **ESB** dans la saumure simulée **SSON**, nous remarquons une bonne résistance à la corrosion du matériau dans la première heure d'immersion dans la solution, cette résistance est exprimée par l'apparition sur le digramme d'impédance d'une large boucle capacitive. La taille de la boucle est relative à une résistance de transfert de charges élevée et une faible capacité de la double couche taille. Cependant, nous constatons qu'après 24 h d'immersion dans la solution la taille de la boucle a fortement diminué, cette diminution traduit une diminution de la résistance de polarisation à l'interface qui rend le matériau de plus en plus actif électro chimiquement dans le milieu considéré
- D'après les diagrammes de la **figure V.8** traduisant le comportement électrochimique l'échantillon **EB** dans la saumure simulée **SSON** nous pouvons tirer les mêmes constatations précédentes, c'est-à-dire qu'à l'immersion nous remarquons une bonne résistance à la corrosion du fer blanc, échantillon **EB**, mais qui diminue sensiblement avec le temps d'immersion dans la solution notamment après une durée d'immersion de 24 heures. Mais dans ce cas-là la diminution dans la résistance du matériau est attribuée essentiellement au vieillissement de la couche de biolaque qui, avec le temps, perd son caractère protecteur.
- Les spectres d'impédance de la **figure V.9** permettent de comparais entre le comportement électrochimique du fer blanc sans et celui avec biolaque dans la saumure simulée en d'autre terme ils illustrent l'effet de l'état de surface sur le comportement électrochimique du fer blanc dans la saumure simulée après 24 heures d'immersion. D'après ces spectres nous remarquons que le spectre de l'échantillon **EB** est composé de deux boucles capacitives, l'une attribuée à la couche de la biolaque et l'autre au phénomène de transfert de charge dans les défauts qui peuvent se présenter dans ce revêtement. En comparant les deux spectres nous remarquons que celui de l'échantillon **ESB** est plus grand que celui de l'échantillon **EB** c'est-à-dire que l'échantillon **ESB** résiste mieux à la corrosion que le **EB** ceci peut être expliqué par le fait que la présence de défauts dans la biolaque, en raison de la mauvaise qualité de ce revêtement ou de son vieillissement avec le temps, provoque une certaine hétérogénéité de surface ce qui augmente le risque de la corrosion notamment celle par crevasse c'est le cas de la corrosion apparue sous les couches de peinture appliquées au métaux.

1. 4. Analyse au microscope optique

Une analyse de surface des échantillons utilisés **EB** et **ESB** a été réalisée après immersion dans les deux milieux électrolytiques ayant pour objectif d'estimer le degré et la différence d'agressivité entre la saumure réelle et la saumure simulée et développer par suite le comportement à la corrosion du fer blanc testé.

Les micrographies obtenues sont représentés successivement sur la **figure V.10** et **V. 11** pour le cas des échantillons, **EB et ESB**, immergés dans la Saumure d'olive noire (**SON**) et dans la Saumure simulée d'olive noire (**SSON**).

1. 4. 1. Saumure d'olive noire (SON)

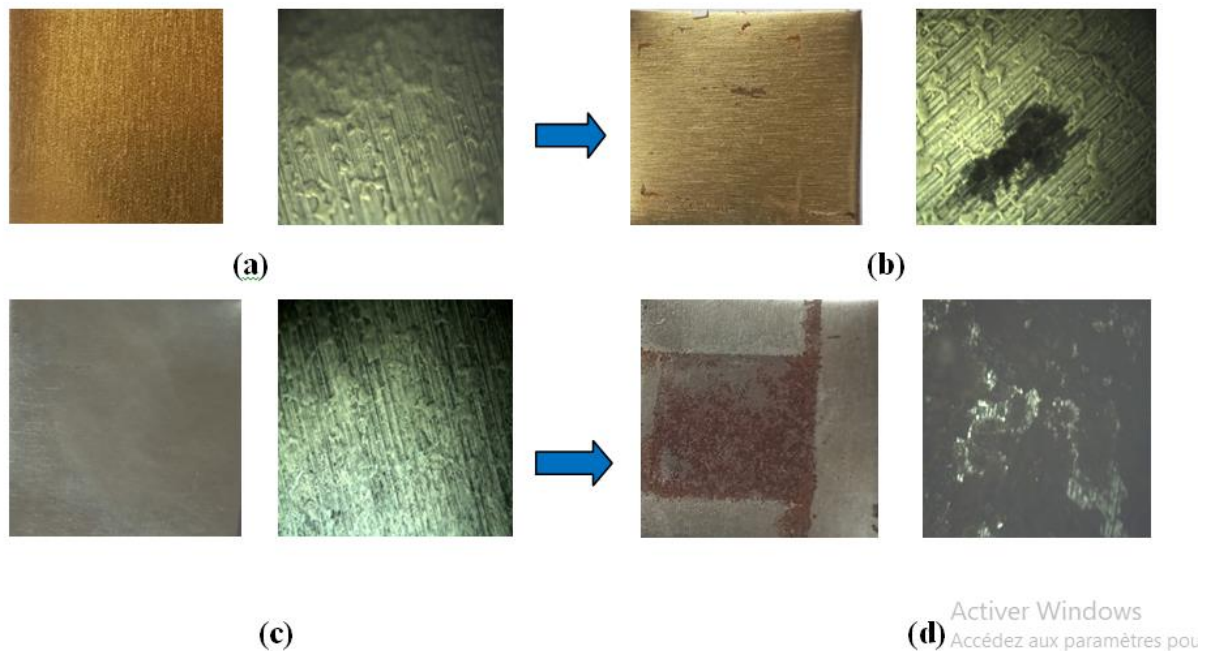


Figure V.10 : caractérisation au microscope du fer blanc dans la saumure d'olive noire

(a) : EB avant immersion.

(b) : EB après immersion.

(c) : ESB avant immersion.

(d) : ESB après immersion.

1. 4. 2. Saumure simulée(SSON)

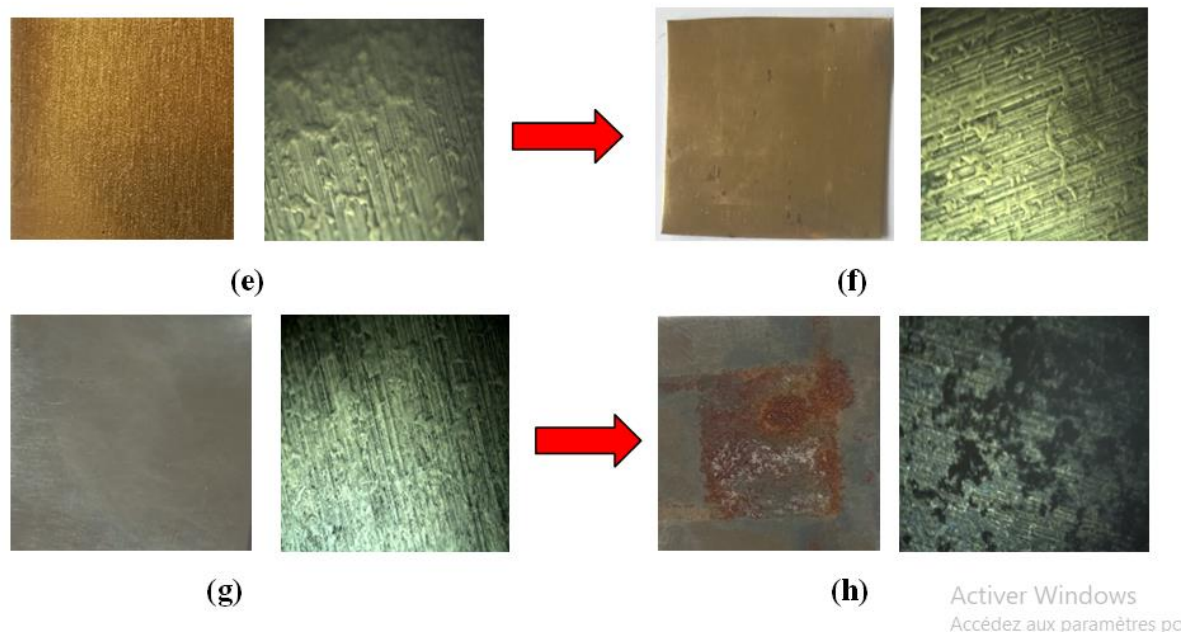


Figure V.11: Micrographie obtenue au microscope pour le fer blanc dans la saumure simulée

- (e) : EB avant immersion. (f) : EB après immersion.
 (g) : ESB avant immersion. (h) : ESB après immersion.

Interprétation :

D'après les micrographies ci-dessus nous remarquons ce qui suit :

- ✓ D'une manière générale, les échantillons **EB** et **ESB** présentent le même comportement dans les deux milieux électrolytiques distincts.
- ✓ A l'état normal (avant immersion) les surfaces des deux échantillons sont intactes, elles ne représentent aucun signe d'attaque par corrosion et qui traduit leur résistance à la corrosion atmosphérique.
- ✓ Après immersion, l'observation microscopique indique que l'échantillon **EB**, fer blanc recouvert d'un revêtement organique « biolaque », subit l'attaque la plus faible, ceci peut être expliqué par le fait que cette couche de revêtement joue le rôle d'une barrière entre la surface métallique et ions agressifs de la saumure. Cependant, l'échantillon **ESB** subit une attaque plus implorante, en absence de la biolaque il s'avère moins protégé.

2. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU FER BLANC EN PRESENCE DE L'INHIBITEUR : L'EXTRAIT DE BETTERAVE

Dans notre travail l'évaluation de l'action inhibitrice de l'extrait de betterave, comme inhibiteur vert, a été réalisée uniquement dans la saumure simulée préparée au laboratoire.

L'utilisation de cette dernière permet de mettre en évidence l'effet de la salinité et de l'acidité du milieu alimentaire avec lequel l'emballage métallique est en contact.

Les différents tests d'analyse électrochimique ont été réalisés pour trois différentes concentrations en inhibiteur : **50, 250 et 500 ppm**.

2. 1. Mesure du potentiel à circuit ouvert OCP

2. 1. 1. Effet de concentration

L'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps du fer blanc dans la saumure simulée en présence de l'extrait de betterave à différentes concentrations (50, 250 et 500 ppm) est représentée par les courbes de la **Figure V.12**.

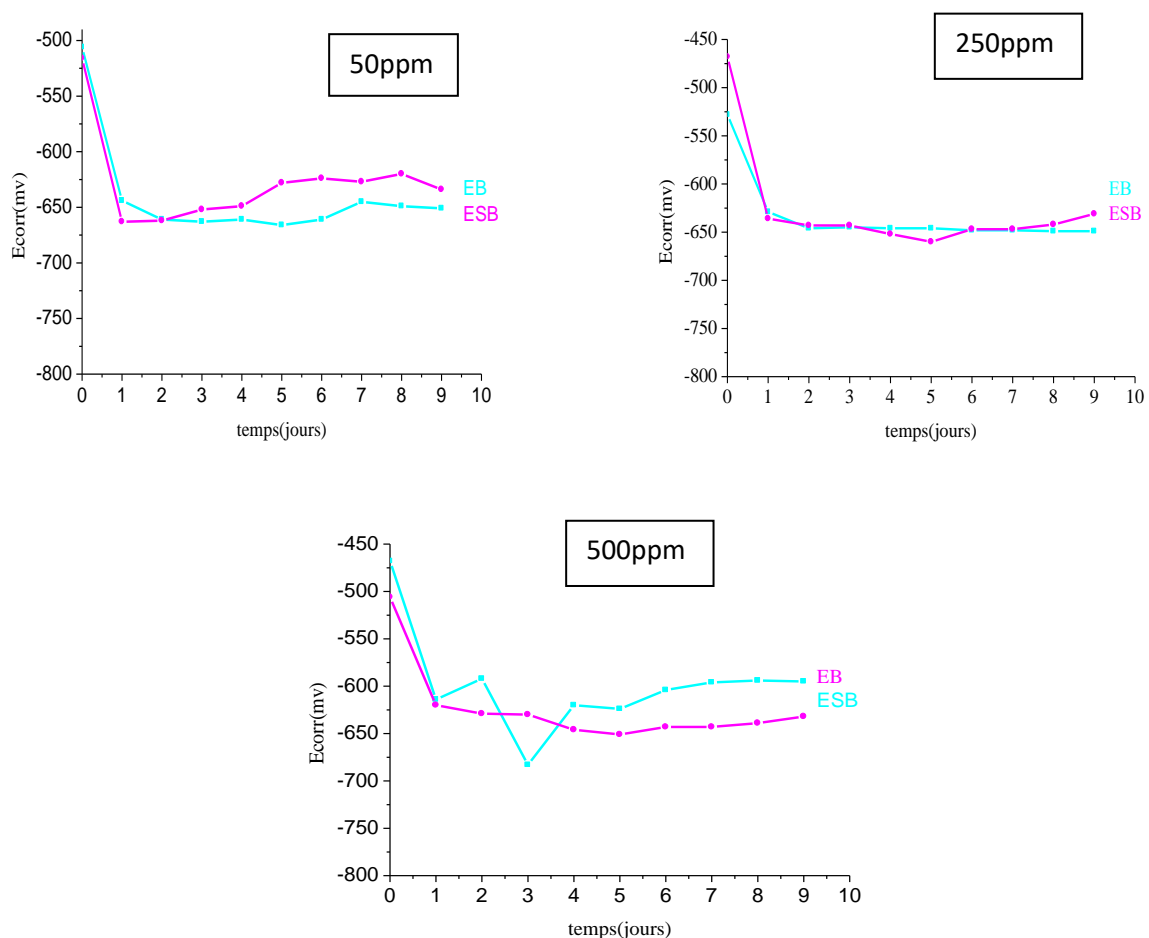


Figure V.12 : Evolution du potentiel de corrosion du fer blanc dans la saumure simulée SSON en présence de l'extrait de la betterave à différentes concentrations.

Interprétation :

D'après les courbes représentées sur les trois figures nous pouvons constater facilement ce qui suit :

- ✓ Le potentiel libre avec le temps suit pratiquement la même évolution pour les trois concentrations et pour les deux états de surface. C'est-à-dire qu'à l'immersion il prend des valeurs relativement nobles puis il diminue suivant une pente marquante,
- ✓ Au-delà d'une durée d'immersion de 24 à 48 heures d'immersion il se stabilise notamment pour la concentration égale à 250 ppm,
- ✓ Après la période d'immersion le potentiel prend des valeurs différentes selon le type de l'échantillon, à l'exception de la concentration 250 ppm dont les valeurs du potentiel présentées par les deux échantillons, **ESB** et **EB**, sont assez proches. Pour la concentration 100 ppm le potentiel OCP de l'échantillon **ESB** à la fin de l'immersion est plus noble que celui de l'échantillon **EB**. Alors que c'est tout à fait le contraire pour la concentration en inhibiteur maximale qui est de 500ppm.

2. 1. 2. Effet de l'état de surface

L'effet de l'état de surface du fer blanc sur l'évolution du potentiel OCP dans la saumure simulée SSNO contenant de l'inhibiteur à différentes concentrations est exprimé par les courbes de la **Figure V.13**

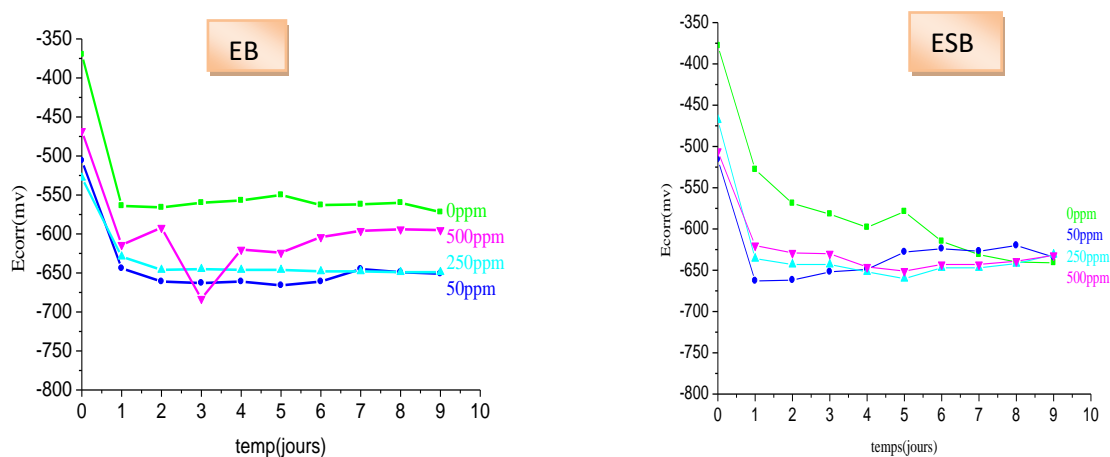


Figure V.13 : Effet de l'extrait de la betterave sur l'évolution du potentiel de Corrosion du fer blanc pour différents états de surface.

Interprétation :

Pour le cas de l'évolution du potentiel OCP pour les deux états de surface différents les courbes de la **figure V.1 3** indiquent ce qui suit :

- Pour le fer blanc recouvert d'une couche de biolaque **EB**, le potentiel évolue dans le même sens sans et en présence de l'inhibiteur, cependant la présence de ce dernier a fait déplacer le potentiel du matériau vers des valeurs moins nobles, c'est un inhibiteur de type cathodique. La valeur la moins noble obtenue après immersion de 8 jours est obtenue pour la concentration 50 ppm alors que la valeur la plus noble est obtenue pour une concentration égale à 500 ppm. Une valeur du potentiel intermédiaire est obtenue pour une concentration de 250 ppm.
- Pour le cas du fer blanc non recouvert de biolaque (l'échantillon **ESB**), nous constatons pratiquement les mêmes remarques concernant le sens de l'évolution du potentiel en fonction de l'ajout de l'inhibiteur. Cependant, nous marquons une certaine différence concernant les valeurs du potentiel final pour chacun des deux échantillons, ainsi nous observons qu'à la fin de la durée d'immersion l'ensemble des échantillons, **EB** et **ESB**, présentent des valeurs en potentiel pratiquement égales.
- Comme conclusion finale sur l'effet de l'inhibiteur sur l'évolution du potentiel à circuit ouvert de fer blanc sans et avec biolaque, nous pouvons dire et vu le déplacement des potentiels des échantillons vers des valeurs moins nobles, que l'extrait de betterave influe sur la réaction électrochimique partielle de réduction c'est un inhibiteur de type cathodique.

En ce qui concerne l'effet de la concentration nous n'estimons que la concentration 250 ppm est la plus optimale.

2. 2. Courbes de polarisation potentiodynamiques

2. 2. 1. Effet de concentration

Les courbes de polarisation traduisant l'effet de l'ajout de l'extrait du Betterave sur le comportement à la corrosion du fer blanc avec différents états de surface dans la solution simulée SSON sont présentées sur la **Figure V.14**.

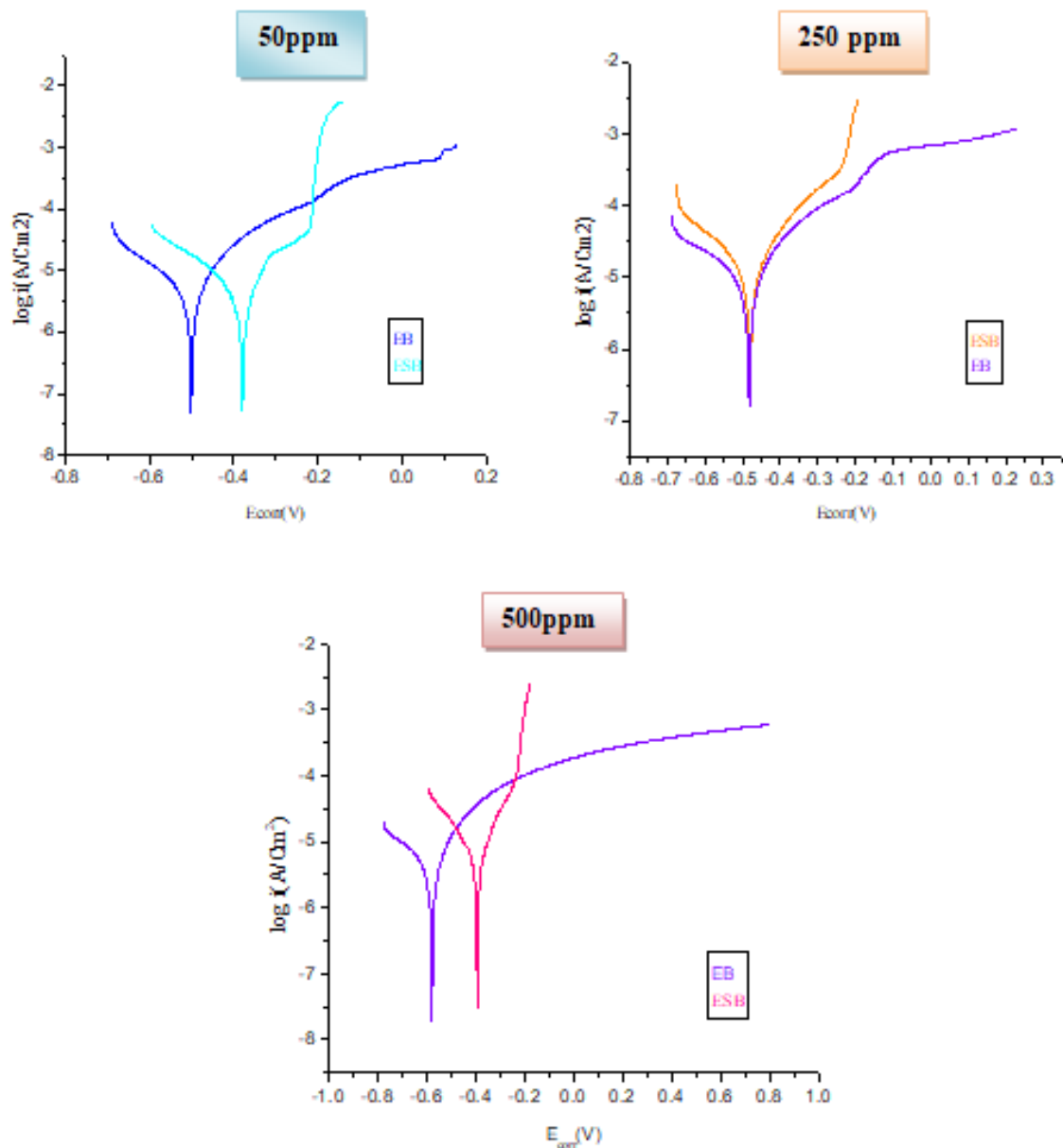


Figure V.14 : Courbes de polarisation traduisant le comportement électrochimique du fer blanc en présence de l'extrait de la betterave à différentes concentrations.

Interprétation :

Comme pour le cas de la mesure du potentiel libre, la polarisation potentiodynamique a mis en évidence un effet marquant de l'inhibiteur testé sur le comportement électrochimique de notre matériau. Ainsi nous pouvons noter les remarques suivantes :

- ✓ Le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatives notamment pour la concentration 50 ppm et la concentration 500 ppm. Ceci confirme en quelque sorte le résultat de la mesure du potentiel OCP.
- ✓ Pour la concentration 250 ppm le potentiel de corrosion ne change pas.
- ✓ Pour les trois concentrations utilisées (50, 250 et 500 ppm) l'effet protecteur de l'extrait de betterave est plus observé dans le cas du fer blanc revêtu. Les courbes indiquent que l'échantillon avec biolaque **EB** présente une densité plus faible que celle de l'échantillon sans biolaque **ESB** pour les trois concentrations.

2. 2. 1. Effet de l'état de surface

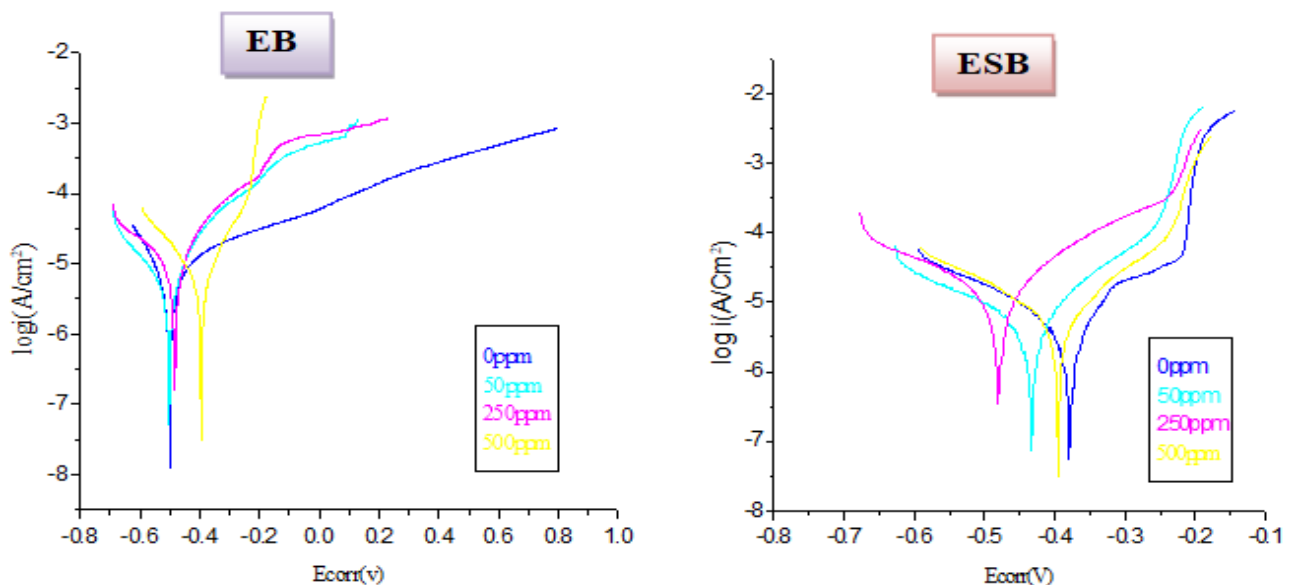


Figure V.15 : Courbes de polarisation traduisant l'effet de l'extrait de la Betterave sur le comportement à la corrosion du fer blanc pour différents états de surface.

Interprétation :

Pour les résultats de la polarisation traduisant l'effet de l'état de surface sur le comportement électrochimique du fer blanc dans la saumure simulée en présence de l'extrait de betterave, les courbes de la **figure V.15** montre ce qui suit :

- ✓ Le taux d'inhibition optimale pour l'échantillon avec bioaques est obtenu pour une concentration en inhibiteur égale à 250 ppm.
- ✓ Pour l'échantillon sans bioaques le meilleur résultat d'inhibition est obtenu pour une concentration plus supérieure que le cas précédent, elle est de l'ordre de 500 ppm.

2. 3. Spectroscopie d'impédances électrochimiques

2. 3. 1. Effet de concentration

Les spectres d'impédance traduisant l'effet de l'extrait de betterave sur le comportement à la corrosion du fer blanc sans et avec bioaques dans la saumure simulée sont représentés sur la figure suivante :

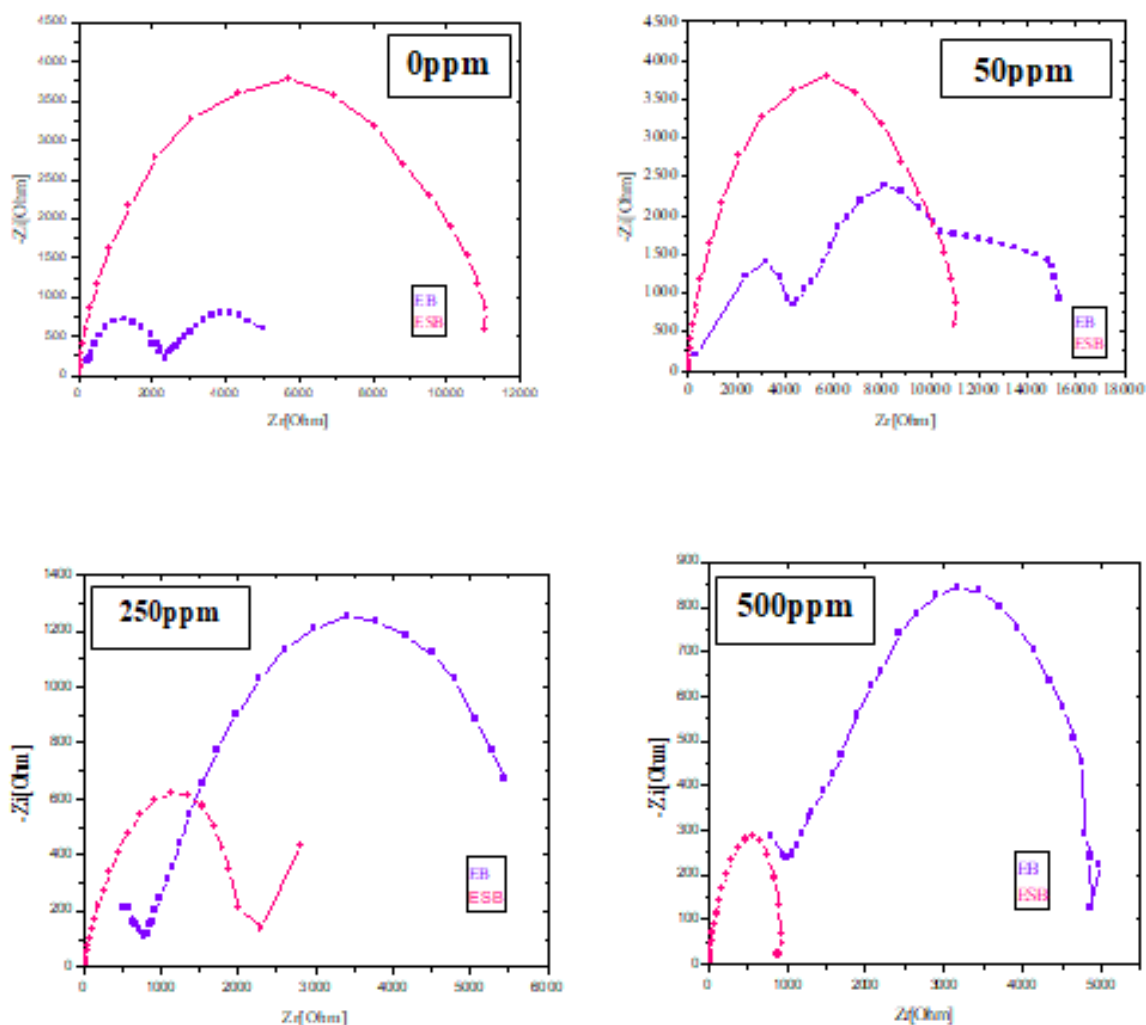


Figure V.16 : Spectres d'impédances obtenus pour les différents échantillons dans la solution (SSON) pour différents concentrations en inhibiteur.

Interprétation :

D'après l'allure des spectres nous remarquons par rapport aux techniques précédentes, une certaine dispersion des résultats obtenus concernant l'effet protecteur de l'inhibiteur dans la saumure simulée. Cependant nous pouvons affirmer que l'action inhibitrice de l'extrait de betterave dans la saumure simulée est beaucoup plus remarquable dans le cas du fer blanc avec biolaque que celui du fer blanc sans biolaque. Les figures indiquent que les spectres obtenus pour l'échantillon **EB** est d'une taille plus élevée que celle des spectres de l'échantillon **ESB**, ceci est valable pour les deux concentrations suivantes 250 et 500 ppm, alors que pour la concentration la plus faible en extrait de betterave qu'est de 50 ppm le comportement à la corrosion de l'échantillon sans biolaque semble le plus positivement influencé par la présence de l'inhibiteur dans la saumure simulée.

2. 4. Analyse au microscope optique

Les résultats des observations microscopiques traduisant l'état de surface des différents échantillons après immersion dans la solution simulée **SSON** contenant l'extrait du Betterave à différentes concentrations.

Les micrographies obtenues sont représentées sur les **figures V.16** et **V.17**. D'après ces micrographies nous constatons un effet protecteur remarquable de l'extrait de betterave sur l'état de surface du fer blanc sans et avec biolaque.

L'effet inhibiteur de l'extrait du betterave est traduit surtout par une nette différence de dégradation de la surface des échantillons dans la saumure sans et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations. Mais comme il a été montré par l'analyse électrochimique, l'état de surface du fer blanc qu'il soit avec ou sans biolaque, est d'une grande importance. Nous remarquons ainsi, et d'après les micrographies de la **figure V.16** que la surface des échantillons est beaucoup moins attaquée en présence de l'inhibiteur. Même raisonnement pour le cas de l'échantillon sans biolaque mais l'effet de l'inhibiteur est d'un degré moindre.

L'état de surface presque intact des échantillons avec biolaque dans la solution avec inhibiteur peut être expliqué par le fait que le fer blanc revêtu de biolaque dans ce cas est protégé par deux méthodes de protection en même temps : le revêtement organique (biolaque) et la présence de l'inhibiteur (extrait du betterave) dont l'effet protecteur se concentre sur les zones de revêtement présentant des défauts soit de vieillissement ou de qualité de la biolaque.

50ppm*250ppm**500ppm*

Figure V.17: Micrographies traduisant l'effet de l'inhibiteur sur le comportement à la corrosion du fer blanc **EB** dans la saumure simulée.

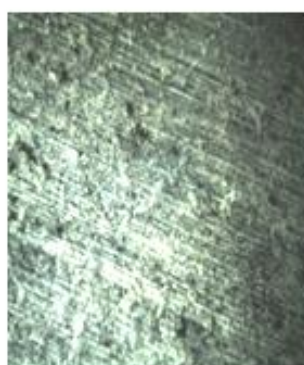
50ppm*250ppm**500ppm*

Figure V.18: Micrographies traduisant l'effet protecteur de l'inhibiteur sur le comportement à la corrosion du fer blanc **ESB** dans la saumure simulée.

Discussion :

Cette approche expérimentale nous a permis de mettre le point sur le comportement à la corrosion d'un fer blanc dans deux milieux distincts, saumure de conservation des olives noirs (réelle et simulée) sans et avec ajout de l'extrait de betterave comme inhibiteur écofriendly ; Le fer blanc utilisé présente deux états de surface différents : sans et avec biolaque (revêtement organique utilisé dans l'industrie alimentaire).

Quant au comportement électrochimique du matériau les différentes techniques d'analyse électrochimique ont montré que d'un point de vue agressivité les deux solutions ne se différencient pas trop, cela veut dire que la solution simulée préparée au laboratoire peut reproduire avec succès les conditions d'acidité et de salinité du milieu électrolytique réel qui est la saumure de conservation des olives noirs. Cependant, nous avons remarqué une certaine différence dans le comportement électrochimique du fer blanc en fonction de son état de surface. Les mesures de potentiel libre ainsi que la polarisation potentiodynamique indiquent que le fer blanc non revêtu de biolaque est plus électrochimiquement actif que celui avec biolaque dans les deux milieux électrolytiques. En effet, ce comportement apparaît assez logique, car la couche de biolaque joue l'effet d'une barrière physique entre le métal et le milieu électrolytique agressif ce qui favorise les conditions de sa stabilité électrochimique tout en empêchant le contact métal-ions agressifs (Cl^- , H^+).

Concernant l'effet de l'inhibiteur, la caractérisation électrochimique indique une nette influence de la présence de l'extrait de betterave comme inhibiteur écologique contre la corrosion du fer blanc dans la saumure simulée en particulier pour le cas du fer blanc avec biolaque.

L'évolution du potentiel en fonction de l'ajout de l'extrait de betterave indique que ce composé vert joue le rôle d'un inhibiteur cathodique, ses groupements fonctionnels agissent au niveau des sites cathodiques pour entraver les réactions partielles de réduction. Les courbes de polarisation indiquent à leur tour qu'en présence de l'extrait de betterave la densité de courant de corrosion diminue d'une manière sensible ce qui correspond à une amélioration de la résistance à la corrosion de notre matériau. D'après les résultats de caractérisation électrochimiques renforcés par l'analyse de surface des échantillons au microscope optique métallographique nous avons constaté également que l'action inhibitrice de l'extrait de betterave est plus marquante dans le cas du fer blanc revêtu de biolaque que celui non revêtu, ceci peut être expliqué par l'action conjuguée de deux techniques de protection, l'une physique assurée par la biolaque et l'autre chimique assurée par l'extrait de betterave.

CONCLUSION GENERALE

En guise de conclusion et à l'achèvement de cette étude dont le but était d'étudier le comportement à la corrosion des emballages métalliques en fer blanc dans des solutions électrolytiques réels et simulées, nous avons à mentionner ce qui suit :

✚ *De l'étude bibliographique il ressort que :*

- ✓ Les emballages métalliques durent largement utilisés dans l'industrie alimentaire pour la conservation des aliments en raison de leur robustesse et facilité de mise en forme,
- ✓ Les boîtes de conserve métalliques peuvent présenter plusieurs défauts qui influent sur la durée de conservation et la qualité des aliments,
- ✓ La corrosion électrolytique est l'un des défauts les plus dangereux qui peuvent causer de grave conséquence sur le plan économique et sociale,
- ✓ Le fer balan (fer étamé) utilisé pour la fabrication des emballages métallique est souvent recouvert d'un revêtement organique appelé « *biolaque* » dans dont le rôle principal est de protéger l'emballage contre la corrosion.

✚ *Sur la base des résultats expérimentaux obtenus nous pouvons affirmer que :*

- ✓ La saumure d'olive noir réelle présente une certaine agressivité par rapport à la saumure simulée notamment dans le cas de l'échantillon EB. La différence d'agressivité entre les deux solutions est beaucoup moins remarquable dans le cas de l'échantillon sans biolaque.
- ✓ Le comportement électrochimique relativement similaire du fer blanc dans les deux milieux d'étude indique que la solution simulée peut, dans une large mesure reproduit les conditions d'acidité et de salinité d'un milieu alimentaire réel.
- ✓ La biolaque comme revêtement organique augmente la résistance à la corrosion du fer blanc car elle joue le rôle d'une barrière physique permettant son isolement du milieu alimentaire agressif.
- ✓ L'effet protecteur de la biolaque dépend fortement de sa qualité. La présence des défauts dans cette couche de revêtement peuvent être le siège d'une corrosion par crevasse.
- ✓ L'extrait de betterave comme inhibiteur vert présente un effet protecteur remarquable notamment dans le cas du fer blanc avec biolaque.
- ✓ Le fer blanc revêtu de biolaque en contact de la saumure contenant de l'inhibiteur subi une double protection contre la corrosion : une protection physique assurée par le biolaque comme revêtement organique et une protection chimique assurée par la molécule de l'extrait de betterave.

REFERENCES

- _ Abdel-Rahman, Nawal Abdel-Gayoum. "Tin-plate corrosion in canned foods." *Journal of Global Biosciences* 4.7 (2015): 2966-2971.
- _ Asma, A. (2021). Emballage alimentaire: Caractéristiques d'emballage métallique et rôle des interactions matériaux/aliments dans la valorisation des produits alimentaires.
- _ A.Y. Azouz, Thèse de magister en mécanique, Univ.Batna, (2010).
- _ Aubrun, P. (1988). Les méthodes d'essai de corrosion dans le domaine du fer-blanc. *Revue de Métallurgie*, 85(3), 263-266.
- _ BENKIHOU, H., & BARKA, T. (2020). Méthodes de protection contre la corrosion (Doctoral dissertation, Université M'sila).
- _ B. Othenin , *Matériau&Technique*. Conserverie protection contre la corrosion de la boîte métallique. Vol, 70, N° 1-2 1982, pp 5-8.
- _ BOUSSAHA, A., & DJARALLAH, S. (2018). Détermination expérimentale des dimensions d'un serti hermétique en emballage métallique.
- _ Berrabah, K., & Maiz, S. (2018). Evaluation de l'activité anti-oxydante et antimicrobienne des composés phénoliques au cours de la fermentation naturelle d'olive de table verte: variété Sigoise (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- _ C. Fiaud et all, "Corrosion et anticorrosion", Chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- _ CNE., (2011). Prévention de gaspillage et des pertes des produits de grande consommation : le rôle clé de l'emballage. Siret n° 41513678700025 APE, 913, Paris. P 5. Codex pour les huiles d'olive vierges et raffinées et pour l'huile de grignons d'olive raffinée .CODEX STAN33 1981(Rév .1-1989).
- _ C. Fiaud. Inhibiteur de corrosion, *Techniques de l'ingénieur, Traité Métallurgie*. MB3 (1990) pp. M160 1-16.
- _ Cristian Felipe & PEREZ BROKATE, Étude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires, Thèse de doctorat, université PIERRE ET MARIE CURIE, 2017.
- _ DEBEAUFORT, F. (2022). Emballages métalliques. *Matériaux et procédés d'emballage pour les industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques*, 95.
- _ Djeridi Boualem, «Résine de Schinus molle comme inhibiteur vert pour l'acier API 5L X70 en milieu HCl 5%», mémoire de master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019 – 2020.
- _ D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1997.

_ Européen, R., Règlement (UE) no 1169/2011 du parlement européen et du conseil du 25 octobre 2011 concernant l'information de s consommateur sur les denrées alimentaires. Journal Officiel de l'Union Européenne L, 2011. 304: p. 18-63. 41.

_ Fao., (2014). FAO Food Loss Project Document. Rome: archives documentaires de la FAO.

_ FAO 2003 « projets de code d'usages pour la prévention et la réduction de la contamination des aliments en conserve par l'étain ».

_ Fatima, H. (2019). Utilisation d'une ressource végétale pour la production du bioéthanol: cas de la betterave.

_ F.Bentiss, Hétérocycles Penta atomiques: Synthèses Organiques, Etudes des propriétés Inhibitrice de la Corrosion et des Propriétés Complexantes, Univ.Sciences et Technologies de Lille, 2006.

_ G. H. Damon, Acid corrosion of steel: effect of carbon content on the corrodibility of steel in sulfuric acid. Industrial an Engineering Chemistry, (1941). **33**(1): p. 67–69.

_ G. S. Frankel, "Pitting Corrosion of Metals A Review of the Critical Factors," Journal of the Electrochemical Society **145**, 2186–2198 (1998).

URL : <http://jes.ecsdl.org/content/145/6/2186>.

_ Grosogeat, B., & Colon, P. (2009). La corrosion. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires.

_ Gire, G. (1930). Sur la corrosion des fers-blancs utilisés dans la fabrication des boîtes de conserves. Revue des Travaux de l'Institut des Pêches Maritimes, 3(4), 409-415.

_ G. J. Benitez, P. A.Cirillo, M.Gines, "Internal corrosion in tinplate cans", 16th IAS Rolling Conference, pp. 583-590, Buenos Aires, Argentina, 2016.

_ Hayat BOULABSEL & Loubna BOUDJERIOU , « L'influence du pH sur la résistance à la corrosion des revêtements Zn –Ce », mémoire de master, Université Mohamed Seddik Ben yahia- Jijel, 2020/2021 .

_ Hamani. Malika, « Etude de l'efficacité de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbon dans HCl 1 M », université de M'sila, 2019.

_ Harzallah, W., Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites Electrodeposités en Présence d'Inhibiteurs Organiques, 2006, Université Mohamed Khider-Biskra .

_ H. bensabra, (2016). Cours de corrosion et protection des métaux. Université de Jijel, 3-4.

_ H. H. Uhlig, "Passivity in metals and alloys," Corrosion Science 19, 777– 791 (1979).

URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X79801043>.]

- _ H.Yousfi & S.Bourahla , Etude des inhibiteurs de corrosion pour protéger l'acier ordinaire en milieu agressif, mémoire de Magister . Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj ,2020.
- _ H. Uhlig, "Corrosion et protection"; 2éme édition, Paris (1970).
- _ H. MARMI , « Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs », thèse de doctorat, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA,2017.
- _ H. BENKIHOU, T. BARKA, 'Méthodes de protection contre la corrosion',
Mémoire de Master professionnel, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA,
2019 /2020.
- _ Hélie, M., Matériaux métalliques–Phénomènes de corrosion. Cours CEA/IUP Génie des Matériaux, Université d'Evry, 2005.
- _ Hoguein, R. (2016). Technologie lithique des débuts de l'Holocène moyen (8500–7500 ans BP) dans la localité de Susques (Province de Jujuy, Argentine). *L'anthropologie*, 120(1), 35-68.
- _ J. Baralis, G. Maeder, "Précis de métallurgie", Ed Nathan, (1990).
- _ J. Benard, A. Michel, "Métallurgie Générale", Ed. Masson, Paris, (1991)
- _ J.J. Lamoureux, "Précis de corrosion", Editions MASSON, (1994).
- _ K. Abdelhalim , « L'effet synergétique de la gomme arabique et les halogènes pour l'inhibition de l'acier API5L X70 en milieu HCl » ,mémoire de master, université de Biskra, 2019.
- _ **K.OUALI, H. CHERGUI**, « Effet des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers », Mémoire de fin d'études, université mouhemed El Bachir EL Ibrahimi Bordj Bou Arréridj, **2020-2021**.
- _ LNE., (2013). Exigences réglementaires européennes des matériaux et objets destiné au contact avec les aliments pour les emballages, articles culinaires, équipements de l'agroalimentaire et tout objet destiné au contact avec les aliments. Laboratoire National de métrologie et d'essais. 29, Avenue Roger Hennequin 78197 TRAPPES codex (France). P16.
- _ Lefaux, R. (1947). L'industrie du fer blanc et des emballages métalliques. Notes et rapports (nouvelle série), 1, 1-81.
- _ Landolt, D. (2003). Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Vol. 12). PPUR presses polytechniques.
- _ L.Hamadi, ' Application des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers en milieux agressifs'', thèse de doctorat, Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd, 2020.

- _ M. Hamani , « Etude de l'efficacité de l'inhibition de corrosion d'un acier au carbon dans HCl 1 M », mémoire de master, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA, 2018 /2019.
- _ Marsal P., (2005). "Guide du Fer-blanc", CRFB.
- _ MARMI, H. (2017). Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- _ Mroczek, A., et al., Triterpene saponin content in the roots of red beet (*Beta vulgaris* L.) cultivars. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2012. 60(50): p. 12397-12402.
- _ M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibre in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Cebelcor, Brussels (1966).
- _ NEBBAR, M. C. (2010). *Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).
- _ Normand, B. (2004). Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique. PPUR presses polytechniques.
- _ Nathan, C, Corrosion inhibitors. C. C. Nathan, Editor, published 1973 by NACE, 260, 1973.
- _ Nouicer, E. and M. Khireddine, Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface, 2009, Constantine: Université Mentouri Constantine
- _ OULABBAS Amel, « Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides », thèse de doctorats, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2019.
- _ O. Belahssen., mémoire de magister, Université de Annaba, (2008).
- _ OULABBAS. A, 'Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides'. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2019.
- _ Popova, A. et al. "AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives." *Corrosion science* 45.1 (2003): 33-58.
- _ Pira International, 2009. Lucrative Packaging Opportunities to be found in the Middle East . Global Industry Analysts, Inc., (2010). Global Metal Packaging Materials Market to Reach US\$129 Billion by 2015.
- _ R. WINSTON REVIEU, « Hlig's Corrosion handbook », Third Edition, Canada, John Wiley & Sons, (2011).

- _ Rima, H., & Hiba, H. (2021). Évaluation de l'ajout de dérivé naturel dans le bain d'électrodéposition de zinc d'un acier (Doctoral dissertation, Université laarbi tebessi tebessa).
- _ Sail, A. (2018). Etude de l'effet de la lumière du jour sur la corrosion des alliages d'aluminium d'emballage dans un milieu de chlorure (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou).
- _ Secondé, J. F., & Seurin, P. (1994). L'acier pour emballage: du matériau à la conception. *Revue de Métallurgie*, 91(10), 1437-1444.
- _ Soroka., (2002). *Fundamentals of Packaging Technology*, Institute of Packaging Professionals.
- _ S. PAYAN, Thèse Doctorat, «Comportement à la corrosion galvanique de matériaux Composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut Module », Université de Bordeaux (2001).
- _ S. Latieule, Des revêtements à base de peau de tomate, novembre, 2013
- _ .T.Himeur , A.Serhane , « Evaluation de l'effet anticorrosion de la propolis D'Algérie : Application pour la protection des boîtes de conserve alimentaires, Mémoire de Magister, université de Jijel, 2019.
- _ V. Thouard , J. Rochett, "Construire avec les bétons" Edit. Moniteur, Paris (2000).
- _ V. Kinhal [en ligne] , comment le fer blanc est-il traité ?, 20/05/2018
Disponible à l'adresse : <https://www.desjardin.fr/en/blog/how-is-tinplate-processed>.
- _ Virginillo, M. G. (2011). Méthode d'analyse du cycle de vie des emballages.
- _ VIGNES, J., André, G., & Fousse, D. (1994). Une vie de fer-blanc. *Bull. Un. Phys*, 88(763), 627-652.
- _ Y .Pelletier[en ligne].[S .l] ,revêtement intérieur pour emballage métallique,10/06/2000