

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



كلية علوم الطبيعة و الحياة

Faculté de Science de la nature et de vie

قسم الفلاحة وعلوم التغذية

Département d'agronomie et nutrition

N° d'Ordre

Mémoire pour l'obtention du diplôme de master

En biotechnologie

Spécialité : biotechnologie végétale

Thème

Utilisation des polysaccharides pariétaux comme agents inhibiteurs de corrosion

Présenté par :

- Mlle : MEDKOUR Chaimaa

Soutenu le : 18/06/2025

Présidente

Mme : BENABDESSLEM Yasmina

MCA Université UMTS

Encadreur

Mr : MEBARKI Moubarek

MCB Université UMTS

Co-encadreur

Mr. SEHMI Abdelghani

MCB Université de tissemsilt

Examineur

Mme. BOUCHIKHI Noria

MCB Université UMTS

Année universitaire 2024/2025

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance je dédie ce modeste travail :

A mes parents qui contribué à ma réussite et m'ont encouragé

À mes frères et mes sœurs

À toute ma famille

À Terrasse Redouane

À toute ceux qui me sont chers

Remerciements

Avant tout chose je tiens à remercier dieu le tout puissant pour m'avoir donner la force et la patience

*- je voudrais dans Un premier temps remercie mon encadrant **Dr MEBARKI Moubarek** pour m'avoir proposé ce sujet de mémoire passionnant et avoir dirigé mon travail je tiens vivement à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils qui contribué à alimenter ma réflexion.*

*- j'adresse ma sincérité remerciement à **Dr SEHMI Abdelghani** pour leur présence leur aide à mon travail et leur encouragement.*

*- je remercie sincèrement **Mme Benabdesslem Yasmina** d'avoir accepté de présider le jury, ainsi que Mme **Bouchikhi Nouria** pour avoir accepté d'en être examinatrice et d'expertiser ce travail.*

*- je n'oublie pas mon professeur préféré **HACHEM Kadda** merci pour ton soutien et tes efforts durant ses cinq années.*

Je tiens à remercier toutes les personnes qui nous aident lors la rédaction de ma mémoire.

Liste des abréviations

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

ΔH_a : enthalpie d'action

Δm : pert de masse

ΔS_a : entropie d'activation

Agro_sylvopastoral : agriculture (Agro) foresterie (sylvo) et élevage pastorale.

DM: degré de Méthylation

E_a : énergie d'activation

EDX : analyse par dispersion d'énergie de rayon X.

ELw: efficacité inhibitrice (méthode gravimétrique)

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier.

HCl 1M: acide chlorhydrique une fois molaire

HG: homogalacturonanes

HM: pectine hautement méthylées

IAV: institut agronomique et vétérinaire

K_{ads} : constante d'adsorption

KDa: kilo dalton unité de masse molaire

KJ*mol: kilojoule / mol

KOH: hydroxyde de potassium

L*mol : litre / mol

L'acier XC38:un acier avec environ 0,38%de carbone

L'HE : huile essentielle

LM : pectine faiblement méthylées

$\ln V_{corr}$: logarithme de vitesse de corrosion

MEB: microscopie électronique à Balayage.

mf: mass Final

mi: mass initial

NaBH: borohydrure de sodium

NaOH: hydroxyde de sodium

PcI: polymère conducteur Intrinsèque

PIB: produit intérieur brut

PPm: parties par million

R: coefficient de corrélation

RG-I: rhamnogalacturonane de type 1

RG-II: rhamnogalacturonane de type 2

V_{corr}: vitesse de corrosion

Liste des tableaux

Tableau 1: Composition chimique de l'huile essentielle des feuilles de l'arganier (Harhar, H., 2019).....	10
Tableau 2. Composition de l'acier XC38	33
Tableau 3 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de la pectine pour la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M.	39
Tableau 4: l'efficacité inhibitrice optimal de corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M avec divers matériaux cités dans la littérature.	40
Tableau 5: Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction du temps d'immersion pour la concentration optimale à 30 °C	42
Tableau 6: Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition de l'acier XC38 avec la pectine dans HCl 1M.....	44
Tableau 7: Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour XC38 dans HCl 1M contenant du Pectine à différentes concentrations à 30°C.	47
Tableau 8 : Paramètres d'activation de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence et en absence de la concentration optimale de la pectine.	49

Liste des figures

Figure 1: l'arganier (Gharbi, R., & Belaid, A. 2023).	4
Figure 2: le fruit de l'arganier (Bellefontaine, R. 2010).....	5
Figure 3: Racines magniloides de l'arganier (Belguerfi, W. 2022).....	7
Figure 4: pectine sous forme de poudre.....	13
Figure 5: Structure moléculaire de pectine (Fishman et Jen., 1986).	15
Figure 6: Zone de jonction des pectines HM lors de la gélification (Tilly, 2010).	17
Figure 7: Mécanisme de gélification de la pectine LM (Tilly, 2010).....	19
Figure 8 : Les pièces avant (A) et après polissage (B).	33
Figure 9 : Les feuilles d'arganier.....	34
Figure 10 : La zone de la récolte.	34
Figure 11: Protocole d'extraction sélective et séquentielle des polysaccharides pariétaux d'après Bailey (1967) et Carpita (1984).	35
Figure 12: l'immersion des plaques métalliques dans les solutions à différentes concentration.	36
Figure 13: Efficacité en fonction de la consternation PPM.....	41
Figure 14 : la vitesse de corrosion en fonction de la consternation.....	41
Figure 15: La variation de vitesse de corrosion en fonction de tempe.....	43
Figure 16: La variation de efficacité inhibitrice en fonction de tempe	43
Figure 17: La variation de l'efficacité d'inhibition en fonction de la température.....	45
Figure 18: La variation de Vitesse de corrosion en fonction de la température.....	45
Figure 19: Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir la relation entre couverture de surface et la concentration en ppm	46
Figure 20: Droites d'Arrhenius du système : acier XC38 dans HCl 1M en absence (en rouge) et en présence de la pectine (en bleu).	48

Résumé

L'arbre d'argan est un arbre à usages multiples de taille moyenne, originaire d'Algérie et du Maroc. Il possède des attributs uniques qui ont été décrits par divers auteurs. Cette étude évalue le potentiel inhibiteur de corrosion de la pectine extraite de l'arganier (*Argania spinosa*) sur l'acier XC38 dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl1M). La pectine, un polysaccharide naturel, a été extraite des feuilles d'arganier, puis testée par méthode gravimétrique. Les résultats montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration, atteignant 92,1 % à 1000 ppm. Cette performance est attribuée à une adsorption en monocouche sur la surface métallique, confirmée par le modèle isotherme de Langmuir. Grâce à ses groupes fonctionnels actifs (carboxyle, hydroxyle), la pectine agit comme barrière physique et chimique contre la corrosion. Elle constitue une alternative verte, biodégradable et non toxique aux inhibiteurs synthétiques, contribuant à une approche durable de la protection des matériaux métalliques.

Mots clés : Arganier, Pectine, Corrosion, Inhibiteurs de corrosion.

Abstract

The argan tree is a medium-sized, multipurpose tree native to Algeria and Morocco. It possesses unique attributes that have been described by various authors. This study evaluates the corrosion inhibitory potential of pectin extracted from argan (*Argania spinosa*) on XC38 steel in a hydrochloric acid (1M HCl) solution. Pectin, a natural polysaccharide, was extracted from argan leaves and then tested by gravimetric method. The results show that the inhibition efficiency increases with concentration, reaching 92.1% at 1000 ppm. This performance is attributed to monolayer adsorption on the metal surface, confirmed by the Langmuir isotherm model. Thanks to its active functional groups (carboxyl, hydroxyl), pectin acts as a physical and chemical barrier against corrosion. It represents a green, biodegradable, and non-toxic alternative to synthetic inhibitors, contributing to a sustainable approach to the protection of metallic materials.

Keywords: Argan, Pectin, Corrosion, Corrosion inhibitors.

ملخص

شجرة الأركان هي شجرة متوسطة الحجم ومتعددة الاستخدامات موطنها الجزائر والمغرب. إنها تمتلك خصائص فريدة تم وصفها من قبل العديد من المؤلفين. تقوم هذه الدراسة بتقييم القدرة المثبطة للتآكل للبكتين المستخرج من شجرة الأركان (*Argania spinosa*) على الفولاذ XC38 في محلول حمض الهيدروكلوريك (HCl1M). تم استخلاص البكتين، وهو عبارة عن عديد سكاريد طبيعي، من أوراق الأركان ومن ثم اختباره بالطريقة الوزنية. وأظهرت النتائج أن كفاءة التثبيط تزداد مع التركيز حيث تصل إلى 92.1% عند 1000 جزء في المليون. ويعزى هذا الأداء إلى الامتزاز أحادي الطبقة على سطح المعدن، وهو ما أكدته نموذج لانغموير للحرارة. بفضل مجموعاته الوظيفية النشطة (الكربوكسيل، الهيدروكسيل)، يعمل البكتين كحاجز فيزيائي وكيميائي ضد التآكل. وهو يشكل بديلاً أخضر وقابل للتحلل الحيوي وغير سام للمثبطات الاصطناعية، مما يساهم في اتباع نهج مستدام لحماية المواد المعدنية.

الكلمات المفتاحية: الأركان، البكتين، التآكل، مثبطات التآكل.

Table des matières

Introduction	1
I.1. L'arganier	3
I.1.1. Présentation de l'arganier	3
I.1.1.1. TAXONOMIE	5
I.1.2. Biologie et écologie	6
I.1.3. Distribution géographique	7
I.1.3.1. En Algérie	7
I.1.3.2. Au Maroc	7
I.1.4. Importance économique l'arganier	8
I.1.4.1. Importance économique	8
I.1.5. Importance environnementale :	8
I.2. Composition chimique de l'Arganier	8
I.2.1. Feuille	8
I.2.2. Applications des extraits de l'arganier	11
I.2.2.1. Utilisation du Bois	11
I.2.2.2. Utilisation alimentaire	11
I.2.2.3. Utilisation en médecine traditionnelle	11
I.2.2.4. Utilisation en cosmétique	11
I.2.2.5. Utilisation en élevage	12
II.1. La pectine	13
II.1.1. Définition de pectine	13
II.1.2. Classification de pectine	14
II.1.2.1. Classification basée sur la structure chimique	14
II.1.2.2. Classification basée sur le degré de méthylation	14
II.1.3. Extraction des pectines :	14
II.1.4. Caractérisation des pectines	15
II.1.4.1. Structure de pectine	15
II.1.4.2. Propriétés physico-chimiques :	16
II.1.4.3. Gélification des pectines hautement méthylées :	17
II.1.4.4. Gélification des pectines faiblement méthylées :	18

II.1.5. Utilisations des pectines :	20
III.1. Corrosion	21
III.1.1. Définition de Corrosion	21
III.1.2. Différents processus de la corrosion.....	22
III.1.2.1. Corrosion chimique (sèche).....	23
III.1.2.2. Corrosion biochimique	23
III.1.2.3. Corrosion avec érosion, avec frottement et par cavitation	24
III.1.2.4. Corrosion électrochimique	24
III.1.3. Protection par inhibiteurs de corrosion	25
III.1.4. Mode d'action.....	27
III.1.4.1. Mécanismes d'action électrochimique	27
III.1.5. Mécanismes d'action interfaciale	28
III.1.5.1. Adsorption des molécules inhibitrices a la surface métallique.....	28
III.1.6. Les différents types de corrosion.....	28
III.1.6.1. Corrosion par piqûres	28
III.1.6.2. Corrosion uniforme.....	28
III.1.6.3. Corrosion caverneuse	29
III.1.6.4. Corrosion galvanique.....	29
III.1.6.5. Corrosion sous contrainte	29
III.1.6.6. La corrosion atmosphérique	29
III.1.6.7. La corrosion marine.....	30
III.1.6.8. La corrosion des métaux.....	30
III.1.6.9. La corrosion de l'aluminium	30
III.1.7. Les polymères conducteurs comme inhibiteurs de corrosion.....	31
IV.1. Matériel et méthodes	33
IV.1.1. Matériau	33
IV.1.2. Milieux d'études.....	33
IV.1.3. L'inhibiteur.....	34
IV.1.3.1. Matériel végétal.....	34
IV.1.3.2. Préparation de la paroi cellulaire.....	34
IV.1.3.3. Fractionnement de la paroi cellulaire	35
IV.1.4. Méthodes d'évaluation d'inhibition de la corrosion utilisées	36

IV.1.4.1. Méthode de perte de masse (gravimétrie)	36
V.1. Résultats et discussions.....	39
V.1.1. Rendement des pectines.....	39
V.1.2. Etude gravimétrie	39
V.1.2.1. Effet de concentration.....	39
V.1.2.2. Effet de temps d'immersion.....	42
V.1.2.3. Effet de la température	44
V.1.3. Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir	46
V.1.3.1. Isothermes d'adsorption	46
V.1.3.2. Paramètres thermodynamiques d'activation.....	48
Conclusion.....	51
Références bibliographiques.....	54

Introduction Générale

Introduction générale :

L'arganier (*Argania spinosa*), arbre endémique du Maroc et de l'Algérie, joue un rôle majeur à la fois écologique et socio-économique. Il se distingue par sa richesse biochimique, notamment en pectine, un polysaccharide naturel aux propriétés intéressantes dans les domaines alimentaire, cosmétique, et aujourd'hui, dans la science des matériaux. (Guillaume, D., & Charrouf, Z. 2005).

Parallèlement, la corrosion des métaux représente un défi industriel majeur, responsable de pertes économiques estimées à 3 à 4 % du PIB mondial chaque année. Ce phénomène, accéléré par des milieux agressifs comme les acides ou les chlorures, compromet la durabilité et la sécurité des infrastructures. Parmi les solutions envisagées, les inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle suscitent un intérêt croissant, notamment pour leur biodégradabilité et leur faible toxicité. Dedryver, L., & Couric, V. (2020).

C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail, qui explore le potentiel de la pectine extraite des feuilles de l'arganier comme inhibiteur de corrosion de l'acier XC38 en milieu acide (HCl 1M). L'étude analyse l'effet de plusieurs paramètres : concentration, température, temps d'immersion et s'appuie sur le modèle d'adsorption de Langmuir pour interpréter les résultats.

Le mémoire s'articule autour de trois parties : une revue bibliographique, une présentation des matériaux et méthodes, et une analyse approfondie des résultats expérimentaux. Cette recherche vise à valoriser une ressource naturelle locale dans une perspective de protection métallique durable et respectueuse de l'environnement.

Synthèse bibliographique

I.1. L'arganier

I.1.1. Présentation de l'arganier

Argania spinosa est un arbre de taille moyenne à usages multiples, généralement d'une dizaine de mètres de haut. Les atouts uniques de cette espèce ont été décrits par divers auteurs de monographie (Bellefontaine, R. 2010). Les mêmes et d'autres signalent que l'arganeraie de plaine, la plus accessible et la plus convoitée par les agriculteurs, est en très forte régression. En revanche, la dégradation de l'arganeraie de montagne se fait à un rythme moins important, vu l'attachement des populations rurales à cet écosystème, la prise de conscience collective et le maillage assez dense des Organisations non gouvernementales (ONG) et des coopératives dans l'aire de l'arganier de montagne (Bellefontaine, R. 2010). Mais son vieillissement inquiète. La structure de cette arganeraie montre une dynamique générale de régression caractérisée par des peuplements vieillissants et localement de fortes mortalités. On note partout un déficit chronique flagrant de petits diamètres dénotant une absence de régénération. La dégradation des arganeraies, en dehors de celles qui sont surpâturées car utilisées comme collectifs de village, se traduit par la disparition de tout le sous-étage et le vieillissement accéléré du peuplement, où l'on ne remarque plus de semis naturels récents (Bellefontaine, R. 2010). Pour l'arganeraie de montagne, l'objectif premier de l'aménagement forestier est la protection – souvent aléatoire, sauf si les populations sont fortement impliquées – et la réhabilitation de certaines arganeraies menacées. Le choix d'un développement durable fondé sur la valorisation équilibrée de toutes les ressources naturelles végétales et animales y est incontournable (Ruas, M. P., and al .2017). Force est de constater que le troupeau de caprins (d'ovins) est un des éléments essentiels de cet écosystème. (Abaab, A., and al 1995) « L'originalité de ce système agrosylvo-pastoral est fondée sur une espèce endémique, l'arganier, exploité par des animaux acrobates parfaitement adaptés, les chèvres, géré par des paysans confrontés à un milieu difficile mettant en œuvre une organisation sociale subtile et des pratiques rodées par le temps au nom de sa valeur patrimoniale. » (Bourbouze, A., & El Aïch, A. 2005). Il reste à obtenir une réelle participation des éleveurs de chèvres et de moutons, voire même des éleveurs transhumants de camélidés, afin que les plantations récentes et les jeunes semis naturels, quand ils existent, ainsi que les sousbois, ne soient pas broutés. La croissance de l'arganier est très lente. L'accroissement annuel moyen (aam) en hauteur durant les vingt premières années varie entre 0,2 et 0,3 m par an en terrain ordinaire dans des parcelles encloses et bien surveillées où les arganiers

avaient été coupés rez-terre (Bellefontaine, R. 2010). Il peut atteindre vers 10 ans s'il est monocaule, 2 à 3 m, voire 3,5 m à 7 ans dans des emplacements plus favorables (Bellefontaine, R. 2010). Sans aucun traitement sylvicole, à l'Institut agronomique et vétérinaire (IAV) d'Agadir, 20 arbres issus de graines « tout-venant » plantés dans un sol agricole alluvial à un espacement de 3 x 4 m et arrosés tous les quinze jours pendant les six premiers mois atteignent à 6 ans une hauteur totale moyenne de 1,75 m ($aam = 0,29 \text{ m/an}$). Dans la région d'Essaouira (plateau des Haha), l'aam en hauteur durant les 20 premières années est de 0,38 m (Bellefontaine, R. 2010). Dans ce type de station plus fertile, la mise en défens contre les troupeaux se limiterait alors à six ou sept ans. Or, depuis quelques années, les techniques d'obtention de plants en pépinière s'améliorent et la multiplication végétative des arganiers par bouturage herbacé, greffage et marcottage aérien notamment, a fait des progrès très importants (. Gharbi, R., & Belaid, A. 2023).



Figure 1: l'arganier (Gharbi, R., & Belaid, A. 2023).

Le système racinaire des plants obtenus par bouturage herbacé est bien plus développé au même âge que celui d'un semis, ce qui devrait avoir un impact sur la survie et la croissance juvénile. Par ailleurs, depuis six ans, les plantations d'arganiers se multiplient dans les Directions régionales des Eaux et Forêts du Sud-Ouest du Maroc. À la fin de l'hiver 2007-2008, 4 980 hectares ont été plantés, dont 95 % depuis fin 2002 (Bellefontaine, R. 2010) avec, dans certains cas, des taux de réussite supérieurs à 75 %

après quatre années (Tiznit, région de Tifadine) et sur de grandes superficies. Les troupeaux des populations riveraines, impliquées dès l'origine, respectent jusqu'à présent ces plantations. Les forestiers comptent une dizaine d'années pour mettre un jeune plant « tout-venant » hors de portée des chèvres. (Arbonnier, M. 2008). Mais avec les clones performants, une sylviculture intensive et l'apport de la mycorhization, on pourra très vraisemblablement raccourcir ces délais, concilier les souhaits des agriculteurs éleveurs, et domestiquer l'arganier.

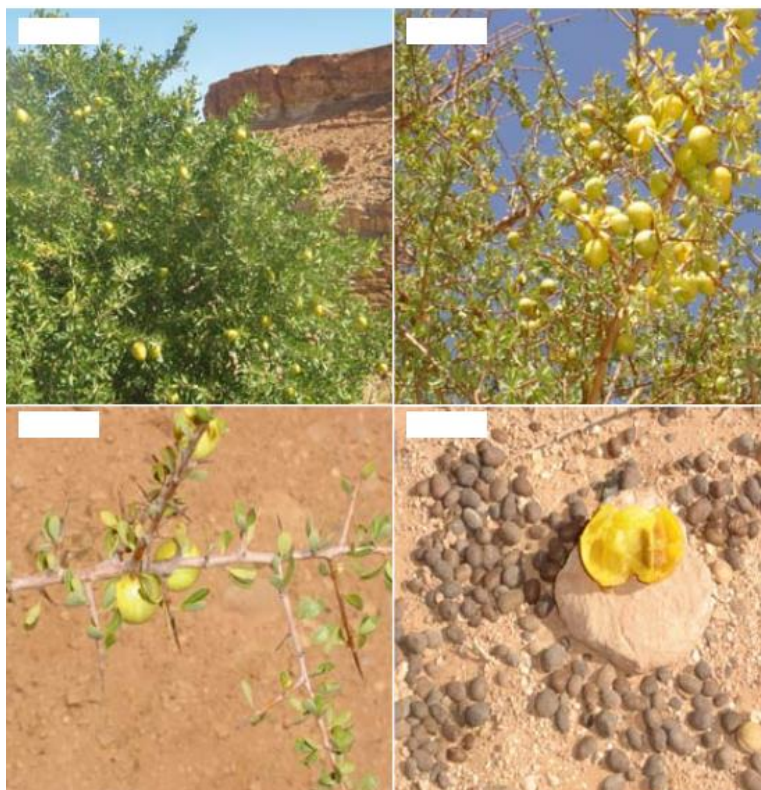


Figure 2: le fruit de l'arganier (Bellefontaine, R. 2010)

I.1.1.1.1. TAXONOMIE

Relevant de la famille tropicale et subtropicale des Sapotaceae qui regroupe près de 600 espèces, l'Arganier est un arbre endémique d'Algérie (Belguerfi, W. 2022).

Règne : Plantae

Division : Magnoliophyta

Classe : Magnoliopsida

Ordre : Ebenales

Famille : Sapotaceae

Genre : *Argania*

Nom scientifique : *Argania spinosa* (L.)

Skeels, 1911

Noms vernaculaires : Arganier, argane, bois de fer

I.1.2. Biologie et écologie

L'Arganier est un arbre très résistant qui peut vivre de 150 à 200 ans. C'est un arbre aux rameaux épineux, d'où la dénomination de « *spinosa* » de 8 à 10 m de haut, aux feuilles atténuées en un court pétiole. Il porte une puissante couronne, très dense et ronde, (Belguerfi, W. 2022). le tronc est noueux, tortueux et assez court, souvent formé de plusieurs parties entrelacées, l'Arganier possède un port caractéristique. Caractérisé par un système racinaire, particulièrement profond, et dépourvu de poils absorbants (racines magniloïdes), l'Arganier profite d'une symbiose avec différents types de champignons. Parfaitement adapté au contexte bioclimatique aride et saharien, (Belguerfi, W. 2022). l'Arganier possède des mécanismes physiologiques qui lui permettent de « moduler » la chute des feuilles : ainsi, l'arbre ne perd ses feuilles que transitoirement, en cas de sécheresse prolongée. Le port variable, peut être dressé ou pleuré ; le bois est très dur compact. Au plan pédologique, l'Arganier est à peu près indifférent aux sols, on le retrouve sur des formations alluvionnaires du quaternaire et repose en grande partie sur des calcaires du crétacé inférieur ou supérieur. Cet arbre pousse sur une diversité de faciès lithologiques mais semble, par contre, s'accommoder très mal des formations sableuses, notamment les sables mobiles, ses racines traçantes devant mal supporter le décapage éolien. Il fuit aussi les sols dans lesquels se trouve une humidité permanente, même si celle-ci est modérée.



Figure 3: Racines magniloides de l'arganier (Belguerfi, W. 2022).

I.1.3. Distribution géographique

I.1.3.1. En Algérie

En Algérie, l'Arganier *Argania spinosa* (L) Skeels se trouve à l'état sauvage au nord-ouest de la wilaya de Tindouf, sur une superficie d'environ 56.000 ha à Tindouf (Kechairi, 2018). Plus précisément elle se situe entre le djebel Ouarkziz et la Hamada de Draa. Les peuplements d'arganier sont localisés essentiellement sur les lits de certains oueds, notamment à Oued El-Ma, Oued El Gahouene, Oued Bouyadhine, Oued El khebi, Oued Merkala et Oued Targant. (Kechairi, 2009).

I.1.3.2. Au Maroc

L'arganeraie au Maroc situe au sud-ouest du pays. Il s'étend sur superficie de 871210 ha, soit 18% du domaine forestier marocain. Il se localise sur le long du littoral océanique, depuis l'embouchure de l'oued Tensif au Nord jusqu'à l'embouchure de l'oued Drâa au sud entre les parallèles de la latitude 29° et 32° N (Msanda et al., 2005). Cette essence occupe aussi des ilots isolés au nord du Maroc, à la haute vallée de l'oued Grou, au Sud- est du Rebat, elle encore été constaté au nord de Safi, au Sud de Mazagan et encore

sur le versant méditerranéen du massif montagneux des Beni-Snassen, au Nord d'Oudjda (Emberger, 1925).

I.1.4. Importance économique l'arganier

I.1.4.1. Importance économique

– Source de revenu : l'arganier est une ressource économique cruciale pour de nombreuses familles dans des régions où il se développe. La quantité de plus de 2,5 millions de personnes dépend entièrement de l'arganier en tant que source de nourriture, principalement via les coopératives féminines qui vendent le produit d'argan comme produit de qualité. (Romagny, B., & Guyon, M. 2009).

– **Production and exportation** : la production annuelle de fruits frais est estimée à environ 360 500 tonnes, et cela donne 4 000 à 5 000 tonnes d'huile d'argan. Exportation in 2020 was 1 380 tonnes valued at 280 million Moroccan dirhams. (Nazha, L. A. K. R. A. M. 2020).

– **Emplois locaux** : la chaîne de l'arganier se termine par la création d'emplois, surtout dans les coopératives féminines, lesquelles sont centrales dans le processus de transformation et de commercialisation de l'huile d'argan. (Neffati, M., & Sghaier, M. 2014).

I.1.5. Importance environnementale :

– -L'arganier est un élément de combat contre la désertification : le baumier participe au maintien de la diversité biotique et s'avère un bouclier à l'avancement du désert, amenant ainsi à préserver les sols de l'érosion. (Requier-Desjardins, M., & Caron, P. 2005).

I.2. Composition chimique de l'Arganier

I.2.1. Feuille

D'après El kabouss et al., 1995 ; La feuille d'Arganier est très riche en composés poly phénoliques principalement les flavonoïdes. L'extrait lipidique représente 4.4% des feuilles avec un taux d'insaponifiable de 27%. Ce dernier renferme des stérols (5%), des méthylstérols (1%), des triterpènes monohydroxylés (32%) et dihydroxylés (22%) ainsi que des hydrocarbures et des tocophérols (16%). Les principaux composés isolés sont T- amyrine, N-amyrine, lupéol, i- taraxastérol, érythrodiol, spinastérol et schotténol. (Bennani, H., Fiet, J., & Adlouni, A. 2009).

Les travaux phytochimiques antérieurs sur les feuilles relatent la présence de stérols et tritépènes (Charrouf, Z. 2002); de polyphénols, de saponosides et des huiles essentielles. L'HE des feuilles représente 0.03 à 0.05 % de la matière sèche. Parmi les 33 constituants trouvés, 26 composés ont été identifiés par leur temps de rétention et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Harhar, H., 2019). Le tableau 2 montre que les sesquiterpènes oxygénés représentent une fraction importante et le 1,10-diépi-cubénol (20.5%) est le composé majoritaire. D'autres alcools sesquiterpéniques ont été également identifiés, le viridiflorol (6.0%), τ -cadinol (1.7%), α -cadinol (1.5%), 1-épi-cubénol (1.2%) et le camphre (1.3%). Les hydrocarbures sesquiterpènes constituent une fraction appréciable, le sélina-3,7(11)-diène (5.1%), le δ -cadinène (2.3%) et germacrène B (1.1%) sont particulièrement abondants. trois monoterpènes existant, deux d'entre eux ont été identifiés comme le camphre (2.6%) et l'acétate de bornyle (1.8%) (Harhar, H., 2019) Les activités inhibitrices de l'huile essentielle de feuilles d'*Argania spinosa* peuvent être résumées comme suit (Harhar, H., 2019) :

1 - les bactéries à Gram positif (staphylocoques, Bacillus et microcoques) ont été inhibées par des dilutions allant jusqu'à 1/1000 d'HE

2 - les bactéries à Gram négatif (Escherichia coli, Klebsiella, Enterobacter et Pseudomonas) ont donné des résultats similaires à celles à Gram positif. A l'exception d'une souche d'Enterobacter (ent2) et une souche de Pseudomonas (PA2) qui a montré une inhibition pour des dilutions de 1 / 500

3 - Les bactéries oxydatives ont été plus sensibles à l'huile essentielle que les espèces d'entérobactéries. Nous avons également observé que les bactéries autres que les bactéries lactiques ont été plus sensibles que les levures et les moisissures. Ces derniers ont montré une inhibition totale jusqu'à et y compris des dilutions de 1 / 500.

L'activité antimicrobienne observée peut conduire à l'utilisation des feuilles de l'arganier en phytothérapie.

Tableau 1: Composition chimique de l'huile essentielle des feuilles de l'arganier (Harhar, H., 2019)

Composés	Indices de Rétention DB-5	Indices de Rétention Supelcowax 10	Pourcentage (%)
Camphore	1149	1486	2.6
Acétate de bornyle	1293	1554	(1.8)
N.I 1	1332	1662	1.9
Cis-muurolo-4(14),5- diène	1466	1643	0.7
Germacrène D	1485	1682	1.0
β -sélinène	1491	1691	1.0
Épi-cubébol	1500	1863	(0.5)
α -muurolène	1509	1700	(0.3)
δ -cadinène	1529	1733	(2.3)
Cis-calaménène	1529	1797	(1.1)
N.I 2	1539	-	1.0
N.I 3	1542	-	1.3
Sélin-3,7(11)-diène	1545	1750	(5.1)
α -calacorène	1545	1915	(0.6)
Germacrène B	1559	1791	1.1
N.I 4	1565	2055	1.1
Oxyde de caryophyllène	1581	1980	(0.7)
Globulol	1581	2044	(0.3)
Viridiflorol	1595	2049	6.0
N.I 5	1602	-	2.4
1,10-di-épi-cubénol	1615	2022	20.5
1-épi-cubénol	1629	2028	1.2
τ -cadinol	1644	2139	(1.7)
τ -muurolol	1644	2154	(1.0)
Cubénol	1644	2142	(0.6)
α -muurolol	1649	-	0.6

β -eudesmol	1653	2188	0.7
α -cadinol	1658	2194	1.5
Cadalène	1680	2188	1.2
Cis-14-muuro1-5-ène-4-one	1689	2234	1.7
Juniper camphore	1700	-	1.3
N.I 6	1715	-	1.1
N.I 7	1850	2466	10.1

I.2.2. Applications des extraits de l'arganier

I.2.2.1. Utilisation du Bois

Etant extrêmement dur, le bois d'arganier est difficile à travailler, son utilisation concerne le bois d'œuvre, la charpente ou la fabrication d'outils agricoles, et les piquets de clôtures à base de branches (Benkhalfoun, 2011). L'utilisation la plus importante du bois d'arganier reste cependant. la production de charbon, réputé pour être l'un des meilleurs combustibles, caractérisé par un pouvoir calorifique élevé (Nouaim et al., 1991).

I.2.2.2. Utilisation alimentaire

La richesse principale de ce végétal reste avant tout son fruit. Ce fruit va procurer l'amande permettant d'obtenir l'huile qui constitue un complément lipidique pour les populations locales. Cette huile possède des propriétés diététiques très intéressantes. Ses qualités en font une huile très recherchée, vendue nettement plus chère que l'huile d'olive en raison notamment de sa rareté et des nombreuses heures de miel et d'amandes grillés, appelée « Amlou » très consommée au sud du Maroc (Benkhalfoun, 2011).

I.2.2.3. Utilisation en médecine traditionnelle

En pharmacopée traditionnelle, l'huile d'argan est indiquée pour ces propriétés aphrodisiaques. Elle permet de lutter contre le vieillissement physiologique. Elle est aussi préconisée dans le traitement de l'acné juvénile et de la varicelle (Terfas, 1997). Les feuilles de l'arganier sont utilisées pour leurs propriétés anti-inflammatoires.

I.2.2.4. Utilisation en cosmétique

Depuis quelques temps, l'huile d'argan figure dans la composition de certaines crèmes utilisées en cosmétique. Cela est dû à ces propriétés pharmacologiques découvertes

par la tradition et confirmées par l'expérimentation . Parmi les laboratoires de cosmétique ayant formulé des produits à base de cette huile, figurent les laboratoires Galenic commercialisant la gamme argane, les laboratoires Yves Rocher avec la gamme Accaciane, et Colgate Palmolive avec la gamme Aantinea (Terfas, 1997).

I.2.2.5. Utilisation en élevage

Les feuilles de l'arganier constituent un véritable pâturage suspendu pour les camelins et les caprins. Ces derniers se hissent jusqu'aux branches les plus hautes pour brouter les feuilles. La pulpe des fruits de l'arganier représente également une source de nourriture pour les animaux. Enfin le tourteau, résidu de l'extraction de l'huile est utilisé comme complément énergétique pour l'engraissement des bovins.

II.1. La pectine

II.1.1. Définition de pectine

La pectine ; Les pectines sont des substances d'origine végétale. Ce sont des polysaccharides complexes que l'on retrouve principalement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des plantes supérieures (Paquot et al., 2010). La pectine (E440) est un polysaccharide composé majoritairement d'un enchainement par des liaisons $\alpha(1-4)$ d'acides D-galacturoniques qui peuvent être estérifiés par du méthanol ou amidés . (Amira, G. 2022).

Les degrés d'estérification et d'amidation sont définis comme étant le nombre de fonctions carboxyliques méthylées et respectivement amidées pour cent motifs d'acide galacturonique. La pectine est généralement extraite à partir de sous-produits de fabrication de jus de citron et de pomme (Gharsallaoui; et al, 2008). La pectine est également constituée de xylose qui s'insère dans la chaîne principale (Liu et al., 2003). Il existe principalement plusieurs substances pectiques, on y trouve les protopectines qui sont des pectines hydrolysées, puis les pectines qui sont des acides polygalacturoniques partiellement ou entièrement estérifiés. Ensuite les pectinates qui sont des sels de pectines, les acides pectiques qui sont essentiellement des acides polygalacturoniques non estérifiés. Enfin les pectates qui sont les sels d'acide pectique (Liu et al., 2003).



Figure 4: pectine sous forme de poudre

II.1.2. Classification de pectine

II.1.2.1. Classification basée sur la structure chimique

Les pectines se composent de plusieurs régions distinctes :

Homogalacturonanes (HG) : Chaînes linéaires d'acide α -D-galacturonique liées en (1→4). Elles constituent la majeure partie des pectines, représentant généralement plus de 60 % de leur structure. (Duwez, J. 2021).

Rhamnogalacturonanes de type I (RG-I) : Chaînes alternant des résidus d'acide galacturonique et de rhamnose, avec des ramifications latérales composées principalement de galactose et d'arabinose. (Chapot, H., & Champion, J. 1948).

Rhamnogalacturonanes de type II (RG-II) : Structures plus complexes avec un squelette homogalacturonique portant des ramifications d'oligosaccharides contenant des sucres rares tels que l'apiose et le 2-O-méthyl-L-fucose.

II.1.2.2. Classification basée sur le degré de méthylation

Le degré de méthylation (DM) des pectines, c'est-à-dire la proportion de groupes carboxyles méthylés sur les résidus d'acide galacturonique (Dudkin, M. S., & Shchelkunov, L. F. 1997), influence leurs propriétés fonctionnelles :

Pectines à haut degré de méthoxylation (HM) : DM supérieur à 50 %. Elles forment des gels en présence de concentrations élevées en sucre et d'un pH acide.

Pectines à bas degré de méthoxylation (LM) : DM inférieur à 50 %. Elles gélifient en présence d'ions calcium, même à des teneurs en sucre plus faibles et sur une plage de pH plus large. (Bousdira, K. 2007).

Cette classification est essentielle pour déterminer l'utilisation appropriée des pectines dans diverses applications industrielles, notamment dans l'industrie alimentaire comme agents gélifiants, épaississants ou stabilisants.

II.1.3. Extraction des pectines :

Il existe de nombreuses méthodes pour extraire la pectine sont, pour la plupart, peu coûteuses et faciles d'utilisation. La pectine est un bio polymère largement disponible, peu coûteux, biodégradable, biocompatible, non toxique a certaine dose. Les pectines sont des hydrocolloïdes et à ce titre sont fréquemment isolées après extraction en solution aqueuse (à froid ou à chaud) et précipitation dans l'alcool. Le précipité ainsi obtenu est dissout dans

l'eau, filtré, dialysé contre de l'eau distillée, parfois dépigmenté par passage sur cartouche C-18 et enfin lyophilisé pour être conservé (Brudieux, 2007). A une échelle industrielle, les pectines sont extraites dans l'eau chaude (généralement 90 à 100°C), en milieu acide (pH compris entre 1,5 et 3) et pour des temps variables (0,5 à 6 heures) (Brudieux, 2007).

II.1.4. Caractérisation des pectines

II.1.4.1. Structure de pectine

Les pectines sont une classe complexe de polysaccharides qui entrent dans la composition des parois cellulaires végétales. Elles sont considérées comme des additifs alimentaires (enregistrées sous le n° E440). Le squelette de la pectine est composé majoritairement d'unités d'acide D-galacturonique reliées en α -(1→4) par des liaisons glycosidiques et de faibles quantités de α -L-rhamnose plus ou moins ramifiés (Fishman et Jen, 1986) (figure 5).

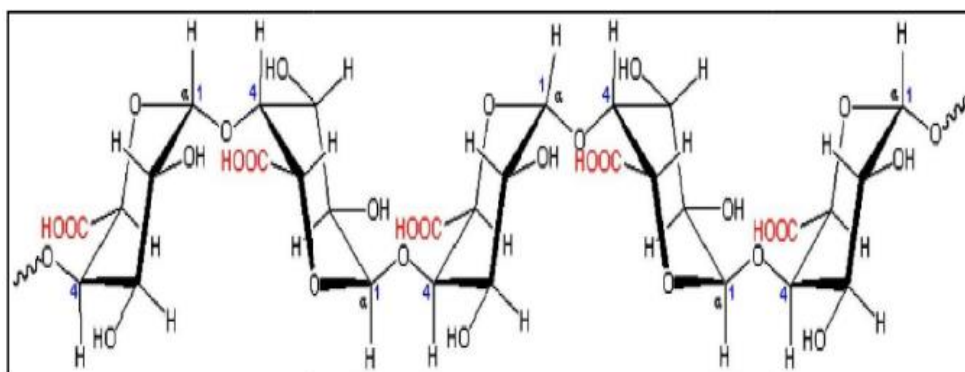


Figure 5: Structure moléculaire de pectine (Fishman et Jen., 1986).

La structure fine des pectines peut varier en fonction de l'espèce considérée, le stade de développement, la localisation pariétale ou tissulaire et le mode d'extraction (Ridley et al., 2001). Typiquement dans la paroi végétale d'un tissu indifférencié, les homogalacturonanes I (HG) sont les plus abondants, ils représentent 65% des pectines, la proportion de rhamnogalacturonane I (RG I) est comprise entre 20 % et 35 % (Mohnen., 2008). Les rhamnogalacturonanes II (RG II) et xylogalacturonanes (XGA) sont des composés minoritaires qui représentent moins de 10 % des pectines (O'Neill et al., 2004 ; Zandleven et al., 2007 ; Mohnen, 2008). Ces différents domaines interagissent pour former une macromolécule complexe selon plusieurs modèles structuraux.

II.1.4.2. Propriétés physico-chimiques :

a. Solubilité : La structure de la pectine la rend insoluble dans les solvants organiques et soluble dans l'eau. La solubilité dans l'eau est généralement dépendante de la distribution des groupements méthoxylés et de la masse molaire. La solubilité de la pectine augmente avec la diminution du DM (Chen, 2015) et pour les petites masses molaires de pectine (Thakur, 1997). De plus, la présence de groupements chargés sur le polymère entraîne des répulsions électrostatiques entre ces groupements chargés, ce qui diminue la formation d'agrégats et facilite sa solubilité. (BeMiller, 1986), La pectine se solubilise grâce à 3 étapes successives : hydratation, gonflement et dissolution (Chen, 2015).

b. Stabilisants : Les stabilisants sont des additifs qui permettent de maintenir l'état physico-chimique du produit. Ils stabilisent les phases non miscibles entre elles et évitent la séparation des constituants du produit. Trois stratégies sont envisageables pour obtenir cette propriété. La première consiste à augmenter la viscosité de la solution. La deuxième crée un réseau assurant le maintien en suspension des particules. La troisième masque les éléments qui peuvent interagir entre eux (Tilly, 2010).

c. Viscosifiants : La viscosité est la grandeur qui relie le taux de cisaillement à la contrainte. Les agents dits viscosifiants ont la propriété de modifier le comportement de la phase continue, sans former des zones de jonction contrairement aux gélifiants et certains stabilisants. La pectine HM possède cette caractéristique due à son haut poids moléculaire. Ainsi, on retrouve son utilisation dans les boissons fruitées (Tilly, 2010). Le pouvoir d'épaississement dépend, aussi, des conditions extrinsèques (température, nature de solvant, pH) (Hotchkiss et al., 2002 ; Mesbahi et al., 2005).

d. Emulsifiants : Le pouvoir émulsifiant des pectines est influencé par les caractéristiques structurales de celles-ci et les conditions extrinsèques comprenant la concentration en polymère et le pH de la solution (Ngouemazong et al., 2015). Des études ont mentionné la probabilité que le calcium induirait une floculation liante (Leroux et al., 2003). D'autres travaux récents, ont montré que les pectines dépolymérisées (préparées par hydrolyse acide d'une pectine de poids moléculaire 150 KDa) de poids moléculaire inférieur à 80 KDa provenant des agrumes et des pommes, peuvent posséder de bonnes caractéristiques de stabilisation d'émulsion même si elles sont faiblement acétylées (<0.8%). Ce bon comportement d'émulsification s'est avéré pour être associé à une activité

de surface beaucoup plus élevée de la pectine dépolymérisée par rapport au citron ou à la pectine normale de pomme (Akhtaret al., 2002).

e. Gélifiants : Les pectines sont capables de former des gels par différents mécanismes, quel que soit leur degré de méthylation. Pour le cas des pectines HM, le degré d'estérification (DE) conditionne la rapidité de la prise du gel, plus il est élevé, plus la formation du gel est rapide. Les pectines faiblement méthylées (LM) sont capables de fixer fortement les ions divalents tels que le calcium. Pour les pectines LM amidées, la cinétique de gélification est proche de celle des pectines LM classiques, néanmoins, la présence des groupements amides permet la gélification des pectines LM à pH acide inférieur à 3 (Capel et al., 2006)

II.1.4.3. Gélification des pectines hautement méthylées :

La gélification des pectines HM est permise par un ensemble de liaisons hydrogènes et d'interactions hydrophobes formant un réseau tridimensionnel, comprenant un solvant (figure 6).

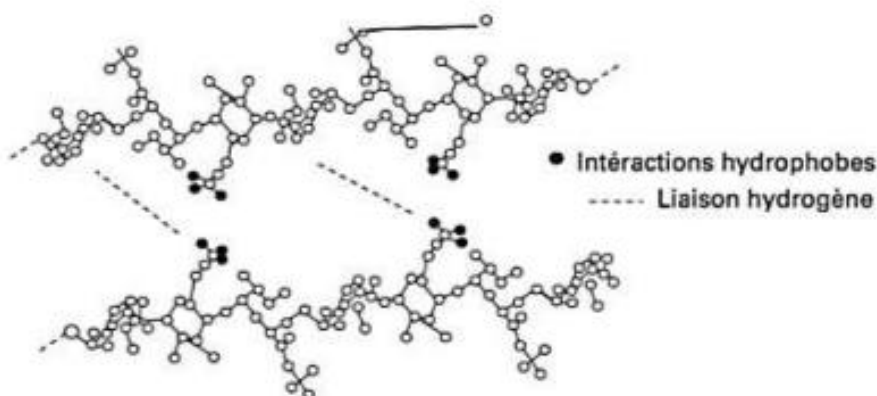


Figure 6: Zone de jonction des pectines HM lors de la gélification (Tilly, 2010).

Les pectines HM sont capables de former un gel à pH acide (2.20 - 2.80) en présence d'un sucre, par exemple : le saccharose (Voragen et al., 1995). Ces deux éléments favorisent les interactions pectine - pectine plutôt que les interactions pectine - eau, ceci suite à la diminution des répulsions électrostatiques (pH acide) et de l'activité de l'eau (présence de sucre) (Sato et Miyawaki, 2008). Dans ce cas, le mécanisme de gélification

correspond à la formation d'interactions hydrophobes entre les groupements méthyles et les liaisons hydrogènes entre les groupements carboxyliques des résidus d'acide galacturonique non estérifiés et les alcools secondaires (Oakenfull et Scott, 1984).

II.1.4.4. Gélification des pectines faiblement méthylées :

La pectine LM possède moins de 50% de fonctions carboxyliques qui sont estérifiées. Celle-ci possède des interactions similaires à la pectine HM (liaisons hydrogènes et liaison hydrophobes). Cependant, la pectine LM est capable de former des liaisons de coordination en présence de cations donnant naissance à un réseau. La présence de cations avec la pectine entraîne la formation d'interactions entre les chaînes, formant des ponts cationiques. Ces associations sont responsables de la formation d'un gel (Ravanat 1980) (figure 7). La force de ces interactions est influencée par des facteurs intrinsèques (masse molaire, régions ramifiées, distribution des groupements méthoxylés) et extrinsèques (pH, température et concentration en cation, nature du cation) (Capel 2005). L'influence du pH est importante lors de la formation de ce type de gel. Pour un pH supérieur à 4,5, la pectine est chargée négativement par ses groupements carboxyles, ce qui assure une attraction électrostatique et la formation d'un gel en présence de cations (Capel 2006). Dans la littérature, plusieurs modèles se sont suivis pour décrire ces interactions. A noter que dans ces modèles, les régions ramifiées et les fonctions d'acides estérifiées sont des facteurs limitant des zones de jonctions. Ainsi, ce type de liaison est considéré comme stable lorsqu'au moins sept motifs de répétitions d'acide galacturonique se suivent et participent aux liaisons de coordination (Powell, 1982).

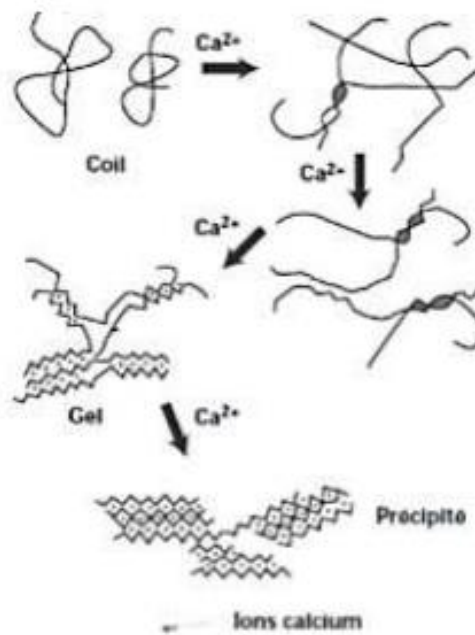


Figure 7: Mécanisme de gélification de la pectine LM (Tilly, 2010)

II.1.5. Utilisations des pectines :

Les substances pectiques ont fait l'objet de nombreuses recherches portant notamment sur leurs fonctions au sein de la paroi végétale, leur structure chimique et leur caractérisation en tant qu'additifs. Toutes ces recherches ont conduit au développement de nombreuses applications de la pectine dans divers domaines tels que : l'industrie cosmétique et plastique. Ces substances pectiques sont essentiellement utilisées comme agents de texture, gélifiants, stabilisants et épaississants (May, 1990 ; Thakur et al., 1997 ; Mesbahi et al., 2005). D'un point de vue nutritionnel, les pectines sont considérées comme des fibres alimentaires qui exercent des effets physiologiques sur le tractus intestinal en réduisant le temps du transit et l'absorption du glucose (Olano-Martin et al., 2002). Elles sont utilisées aussi comme ingrédient dans la préparation des confitures, des marmelades et des gelées. Les pectines sont employées dans la fabrication de l'emballage alimentaire comme films comestibles biodégradables, respectant l'environnement (Espitia et al., 2014). Les pectines sont aussi utilisées dans le domaine pharmaceutique comme agents anti diarrhée, pour la désintoxication et l'élimination du cholestérol dans le sang (Voragen et al., 1995).

III.1. Corrosion

III.1.1. Définition de Corrosion

La corrosion, du latin ‘‘corrodere’’, signifie ronger, attaquer. C'est une destruction non voulue des métaux sous l'action de milieux corrosifs (agents atmosphériques ou réactifs chimiques). Après attaque, les métaux ont tendance à retourner à leur état primitif d'oxyde, sulfure, carbonate etc., plus stable par rapport au milieu considéré et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés (. Grosgeat, B., & Colon, P. 2009).

En service les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux ; comme il a été déjà mentionné ci-dessus le processus de la corrosion entraîne une destruction des matériaux métalliques. Ce phénomène a pris de nos jours une importance considérable, étant donné l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne. (. Grosgeat, B., & Colon, P. 2009).

Les métaux se distinguent des autres matériaux par un ensemble de propriétés avantageuses tels que bonne ductilité, résistance élevée à la traction, résistance aux hautes températures, bonne conductibilité électrique et thermique, grande facilité de mise en oeuvre etc. Leurs inconvénients est leur instabilité au contact de l'air et de l'eau ce qui diminue leur résistance à la corrosion et à l'usure, c'est à dire leur durabilité. Mais pour mieux remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue on emploie des techniques de protection adéquates contre la corrosion. L'emploi de nouveaux matériaux résistant à la corrosion ont fait l'objet d'un grand nombre de recherche ces dernières années. (Froment, M. 1975).

Au point de vue économique la corrosion est d'une importance primordiale. On estime par exemple que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde. Ces pertes pouvaient être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion.

Le remplacement des équipements et matériel corrodés constitue pour l'industrie une charge financière très élevée à laquelle il faut ajouter le manque à gagner correspondant à l'arrêt des installations nécessaires pour effectuer les réparations. Les coûts annuels imputables à la corrosion et à ses conséquences s'élèvent à plusieurs milliards de dollars

par an dans la plupart des pays industrialisés. Aux Etats-Unis, les pertes occasionnées par la corrosion sont évaluées à plus de 7 milliards de dollars. La corrosion ne se limite pas à l'acier, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques et elle touche tous les domaines de l'économie du circuit intégré au pont en béton armé. L'évaluation des pertes dues à la corrosion doit prendre en considération - Les pertes directes : remplacement des matériaux et équipements corrodés. (Froment, M. 1975).

- Les pertes indirectes : réparation, pertes de production.
- Les mesures de protection : utilisation de matériaux plus résistants à la corrosion et plus chers, de revêtement et de protection cathodique
- Les mesures de préventions surdimensionnement des structures porteuses inspection, entretien. Les pertes directes ne représentent donc qu'une partie des coûts de la corrosion Elles sont souvent inférieures aux pertes indirectes. (Froment, M. 1975).

Par exemple, si l'on doit arrêter une machine ou un équipement dont l'un des éléments constitutifs est corrodé, le prix de ce dernier est dérisoire par rapport aux pertes de gain dues au manque de production. L'emploi des matériaux plastiques ou composites dans les différentes branches d'industrie ont trouvés une grande importance chez les utilisateurs, car ces matériaux résistent bien à la corrosion et n'exigent aucun revêtement de protection. (Grosogeat, B., & Colon, P. 2009).

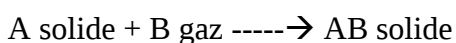
III.1.2. Différents processus de la corrosion

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et /ou physiques entre le matériau et son environnement. La corrosion jusqu'à ce jour n'est pas complètement éclairée et cela est expliqué par les essais de laboratoire qui ne permettent pas de prévoir avec certitude le comportement d'un métal ou d'un alliage donné lorsqu'il est exposé à la corrosion et de même il n'y a pas de métal résistant, d'une manière générale un métal résiste à la corrosion dans des conditions bien déterminées. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous : - Corrosion chimique (sèche). - Corrosion électrochimique (humide). - Corrosion biochimique. - Corrosion accompagnée d'érosion (mécanique). (Marchal, R. 1999).

III.1.2.1. Corrosion chimique (sèche)

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse. Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique avec le milieu ambiant sans présence d'électrolyte. Donc la corrosion purement chimique ne fait donc pas intervenir le passage d'un courant électrique, un flux électronique cesse, car l'échange d'électrons entre les différents partenaires de réactions s'effectue directement. L'air renferme l'oxygène, de la vapeur d'eau et des vapeurs acides (anhydride carbonique CO₂ et sulfureux SO₂, hydrogène sulfureux H₂S etc.) ce sont les agents corrosifs mais le plus souvent c'est le CO₂. On admet que la formation de la rouille est alors la résultante de l'action de tous ces corps, mais il faut qu'un acide soit présent, même en protection faible pour que l'attaque puisse se produire. (Normand, B. 2004).

L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme (Normand, B. 2004). :



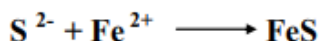
Il est très difficile de donner des exemples de corrosion purement chimique, puisque le plus souvent elle est accompagnée de corrosion électrochimique. On peut considérer comme corrosion chimique l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un seul fondu ou par une solution aqueuse (Al dans CCl₄) l'exemple de la corrosion sèche en atmosphère oxydante à haute température (Marchal, R. 1999).

III.1.2.2. Corrosion biochimique

C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types. a. Chimique par production de substances corrosives telles que CO₂, H₂S, H₂SO₄, NH₃ ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et déterminé par la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal. b. Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène. (Froment, M. 1975).



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe²⁺ aux anodes. (Voragen et al., 1995)



c. Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents résultant de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries. Il en résulte la formation de piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène (Daufin, G., & Talbot, J. 1971).

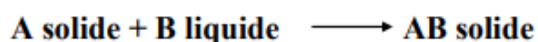
III.1.2.3. Corrosion avec érosion, avec frottement et par cavitation

Dans ce cas les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu à la surface de métal. Ils ralentissent en général la vitesse de la corrosion. Cette couche peut être éliminée en certains points par abrasion du métal due au mouvement du liquide lui-même ou bien à celui des particules solides qu'il contient, il y a accélération de la corrosion. Il en est de même lorsque deux pièces se déplacent l'une par rapport à l'autre (frottement). La corrosion par cavitation est due à la présence de bulles de vapeurs qui se forment dans une canalisation, ou au voisinage d'une pièce tournante lorsque par suite de l'augmentation locale de la vitesse du liquide où la pression statique devient inférieure à la tension de vapeur du liquide, il en résulte un violent (Mesbahi et al., 2005)

Martèlement de la surface métallique et une destruction locale du film de corrosion protecteur, la corrosion peut donc se développer à nouveau.

III.1.2.4. Corrosion électrochimique

C'est le phénomène de corrosion le plus important et elle se manifeste lorsque le réactif est un liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les a (Mehri, M. 2019) nodes sont attaquées (corrodées). Pour une corrosion électrochimique on a :



En général il n'existe pas un métal idéalement pur, il contient toujours des hétérogénéités physiques ou chimiques dont le potentiel de corrosion est en général différent de celui de la matrice. C'est à dire les métaux ne sont pas monophasés lorsqu'ils sont plongés dans le réactif (Mehri, M. 2019).

Même pour un alliage, si ces éléments d'addition sont en solution solide, on ne peut pas les considérer comme parfaitement monophasés, car ils présentent toujours des inclusions. Oxydes, sulfures etc. ou bien des régions écrouis.

Donc les légères différences de propriétés chimiques ou physiques entre les différentes parties du métal déterminent une électrode composite (cellule électrochimique) qui contient des micro-cathodes et des micro-anodes en court-circuit, c'est à dire formant des couples électriques (piles) (Mehri, M. 2019).

Lorsqu'une électrode composite est plongée dans un électrolyte, ce qui est toujours réalisé, elle est donc le siège d'un phénomène de corrosion électrochimique et les anodes sont attaquées avec une vitesse qui dépend de l'intensité du courant débité par les piles locales.

Exemples d'électrodes composites :

Le fer contenant des inclusions de sulfure de fer, le fer représente la cathode de la pile, le potentiel de corrosion ainsi que le courant de corrosion seront élevés dans le cas où la teneur en sulfure de fer est grande et plus le potentiel de corrosion de l'électrode devient plus négatif.

Le deuxième exemple est celui de l'acier laminé, recouvert d'une couche d'oxyde, en général, cette couche n'est pas parfaitement continue, si bien qu'en certains points l'acier est à nu, l'oxyde constitue la cathode de la pile d'acier et l'acier représente l'anode. Plus la surface d'acier exempte d'oxyde est grande et plus l'intensité du courant de corrosion est élevée. Si la surface des anodes est très petite, il est possible que localement la densité de courant soit très élevée et qu'ainsi une piqure se développe rapidement en profondeur ; par contre si la surface des anodes est grande, bien que la quantité de métal attaqué soit élevée, la diminution de l'épaisseur de la pièce pourra être faible en chaque point (Mehri, M. 2019).

Dans le premier cas, le métal pourra être percé localement, alors que dans le second cas la corrosion, répartie sur une surface plus grande, permettra une utilisation plus longue de la pièce.

III.1.3. Protection par inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en petite quantité au réactif corrosif, permet de diminuer la vitesse de corrosion ou d'annuler son agressivité vis-

à-vis du métal. Il ne modifie donc pratiquement pas la nature, ni la concentration du milieu. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif. Ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature. (Djellab, M. 2019).

a. Classement selon leur domaine d'utilisation :

Il existe des inhibiteurs pour milieux aqueux, pour milieux acides, employés pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage ou au fluide de forages, pour milieu neutres. ils servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement (Mailloux, A., Dubé, A., & Tardif, L. 1964).

En milieux organiques, ils sont utilisés surtout dans les lubrifiants pour moteur et dans l'essence car ces liquides contiennent souvent des traces d'eau. Les inhibiteurs pour peintures et les inhibiteurs pour phase gazeuse sont employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage (instruments de précision, composants électroniques, machines, etc.).

Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée. Les composés s'absorbent sur la surface métallique et la protègent contre la corrosion. (Toussaint, G. 2002).

b. Classement selon la réaction partielle

La précipitation d'un produit insoluble peut se faire sur les anodes, cathodes ou à la fois sur les anodes et les cathodes, donc on distingue les :

- Inhibiteurs anodiques :

L'anion de l'inhibiteur forme sur les anodes locales avec les cations provenant de l'oxydation du métal, un composé insoluble. Ainsi le phosphate de sodium est un inhibiteur de la corrosion de fer par une solution aqueuse de chlorure de sodium grâce à la formation de phosphate de fer sur les anodes (Grari, O. 2015).

- Inhibiteurs cathodiques :

Le cation de l'inhibiteur forme sur les cathodes locales un hydroxyde insoluble. Ainsi le chlorure de magnésium est un inhibiteur de la corrosion du fer dans l'eau de

mer en formant l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ sur les cathodes (Amina, L., et al. 2015).

- Inhibiteurs mixtes :

Ils agissent sur les anodes et les cathodes. Ainsi l'hydrogéo-carbonate de calcium forme du carbonate de fer sur les anodes et de l'hydroxyde de calcium sur les cathodes. (Bensaada, S. 2011).

III.1.4. Mode d'action

III.1.4.1. Mécanismes d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux. (Bommersbach, P. 2005).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piquûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piquûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne (Partie, A. 2006).

III.1.5. Mécanismes d'action interfaciale

III.1.5.1. Adsorption des molécules inhibitrices a la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance a comblé ce manque en captant atomes et molécules se trouvant a proximités. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption (Left, D. B., et al.2013).

La première, encore appelé adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées : trois types de forces sont a distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes,
- Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- Les liaisons hydrogène dues au groupement hydroxyle ou amine.

La chimisorption, au contraire, consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. Les électrons proviennent en grande majorité des doublés non appariés des molécules inhibitrices tels que O, N, S, P, (Tous ces atomes se distinguant des autres de par leur grande électronégativité). L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est souvent un mécanisme irréversible (Left, D. B., et al.2013).

III.1.6. Les différents types de corrosion

III.1.6.1. Corrosion par piqûres

Elle se concentre sur de minuscules zones, où elle crée des cavités ou des trous profonds. Ce type insidieux de corrosion est particulièrement dangereux, car il peut infliger des dommages importants aux structures métalliques, souvent sans être immédiatement visible ou détectable (Vadon, C. 2022).

III.1.6.2. Corrosion uniforme

Elle se répartit de manière égale sur tout le métal. Elle est facile à voir et à mesurer. Cette égalité simplifie les choix de réparation ou de remplacement. Les décideurs peuvent ainsi agir rapidement pour préserver l'intégrité des structures. (Varian, H., & de Nancy Birdsall, P. 2016).

III.1.6.3. Corrosion caverneuse

Elle agit comme celle par piqûres mais sur de plus grandes surfaces, plus profondément. Elle forme des cavités sous le métal. Ces zones endommagées menacent sérieusement la structure. Leur détection précoce est essentielle pour éviter des dégâts significatifs et maintenir la sécurité. . (Varian, H., & de Nancy Birdsall, P. 2016).

III.1.6.4. Corrosion galvanique

Quand deux métaux différents entrent en contact dans un électrolyte (minéraux qui transportent une charge électrique lorsqu'ils sont dissous dans un liquide : sodium, potassium..., le métal le plus anodique se corrode, protégeant le cathodique. Ce phénomène est courant dans les structures mixtes. . (Varian, H., & de Nancy Birdsall, P. 2016).

III.1.6.5. Corrosion sous contrainte

Elle menace essentiellement les aciers inoxydables, surtout en présence d'ions chlorure. Elle affaiblit les composants sous faibles tensions, bien avant d'atteindre leur limite d'élasticité. Les ions chlorure aggravent les fissures, accélérant la dégradation. Souvent indétectable au début, cette corrosion peut provoquer une rupture inattendue du composant, posant un risque sérieux de défaillance soudaine. (Toussaint, G. 2002).

III.1.6.6. La corrosion atmosphérique

C'est le résultat de l'interaction entre les matériaux et l'air, influencée par l'oxygène, le dioxyde de carbone, l'humidité et les polluants comme le soufre et le chlore. Les variations climatiques complexifient ce phénomène, qui varie selon la région et le temps.

Une étude sur la corrosion atmosphérique apporte des informations supplémentaires

Une étude récente sur la corrosion atmosphérique a permis de mieux comprendre comment les polluants aéroportés affectent directement les métaux dans un environnement urbain (Djellab, M.2019).

Les chercheurs ont émis une première thèse selon laquelle la corrosion atmosphérique des métaux et de leurs alliages est très fréquente dans les villes industrielles en raison de la concentration élevée de polluants corrosifs dans l'air. La pollution de l'air dans une grande ville accélérerait le processus de corrosion et

contribuerait à la dégradation des métaux plus rapidement que si la pollution était à un niveau inférieur(Djellab, M.2019).

Pour tester cette théorie, les chercheurs ont exposé pendant 12 mois plusieurs échantillons de métaux dans un environnement urbain industriel afin de déterminer l'effet des particules aéroportées sur le taux de corrosion. Ils ont choisi une zone fortement polluée dans la ville d'essai

L'étude a révélé que la corrosion des métaux était beaucoup plus rapide en hiver, lorsque les niveaux de pollution étaient à leur maximum (Djellab, M.2019).

Cette augmentation de la pollution est due à l'augmentation des émissions générées par les centrales électriques et les installations de chauffage situées à proximité, ainsi que par les émissions de véhicules et les fours de chauffage largement utilisés à cause du froid.

Le dioxyde de soufre, le dioxyde de carbone, les poussières et l'humidité étaient les polluants les plus courants ayant accéléré la corrosion (Djellab, M.2019).

III.1.6.7. La corrosion marine

Dans l'eau de mer, les ions de sel intensifient la corrosion, représentant un problème significatif pour les infrastructures et les navires maritimes. Cette accélération de la corrosion par le sel exige des mesures de protection (filtration d'air dans le milieu marin) renforcées pour préserver la durabilité et la sécurité des constructions et des bateaux exposés à cet environnement agressif (Djellab, M.2019).

III.1.6.8. La corrosion des métaux

Chaque métal a ses propres vulnérabilités à la corrosion, nécessitant des stratégies spécifiques pour sa protection.

III.1.6.9. La corrosion de l'aluminium

Bien que résistant à la corrosion, l'aluminium peut souffrir de corrosion galvanique en présence d'autres métaux.

III.1.7. Les polymères conducteurs comme inhibiteurs de corrosion

Il est d'usage lorsqu'on pense à un polymère organique d'y associer spontanément l'image d'un isolant. C'est précisément ce concept de barrière qui est à l'origine de l'une des applications les plus importantes de ces matériaux pour les revêtements anti-corrosion (peintures, laques, vernis, ...) (Hanniche, S. 2015). Or, depuis le début des années 80, on sait notamment grâce aux travaux de Mac Diarmid et collaborateurs, que des polymères peuvent aussi conduire le courant, ce qui a ouvert la voie aux « Métaux synthétiques » et à leurs applications multiples : électrochromisme, capteurs chimiques et biologiques, générateurs, super capacités, peintures antiradar, électroluminescence etc. Toutes ces applications tirent profit des propriétés singulières que possèdent les Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI), comme l'existence de divers états redox, l'aptitude à bien conduire à la fois les ions et les électrons (conduction mixte) (Nadir, A., & Ghiles, B. 2023).

Peu de temps après la mise au point des premières synthèses, on a laissé entrevoir que les PCI pouvaient aussi être utiles dans la lutte anti-corrosion (Bekri, I. 2024). Le mode d'action envisagé était toutefois fondamentalement différent de celui attribué aux revêtements isolants traditionnels. Ils bénéficient par ailleurs d'une grande souplesse de préparation car on peut les synthétiser soit par voie chimique soit par voie électrochimique ce qui est un moyen de contrôler leur épaisseur. Il existait déjà des méthodes de préparation faisant appel au dépôt électrochimique de monomères organiques pour former des polymères neutres (Bekri, I. 2024). Ces films, notamment à base de dérivés phénoliques, sont très protecteurs mais très fins (typiquement 103 Å) car l'électro polymérisation s'arrête d'elle-même dès que le film atteint une épaisseur rendant la conduction électronique négligeable.

Partie expérimentale

IV.1. Matériaux et méthodes

IV.1.1. Matériaux

Dans cette étude, l'acier XC38 a été utilisé comme électrode travail, dont la composition massique est indiquée dans le tableau 2. Les échantillons d'acier XC38 ont été traité par un polissage manuel à l'aide d'un papier abrasifs de grains 220 jusqu'à 1200, rincer avec l'eau distillée et dégraissé avec de l'acétone, sécher à la température ambiante par l'air chaud.

Tableau 2. Composition de l'acier XC38

Elément	% C	%Si	%Mn	% S	% Cr	%Ti	%Ni	%Co	%Cu	Fe
Composition	0.37	0.23	0.68	0.016	0.07	0,011	0,059	0,009	0,16	reste

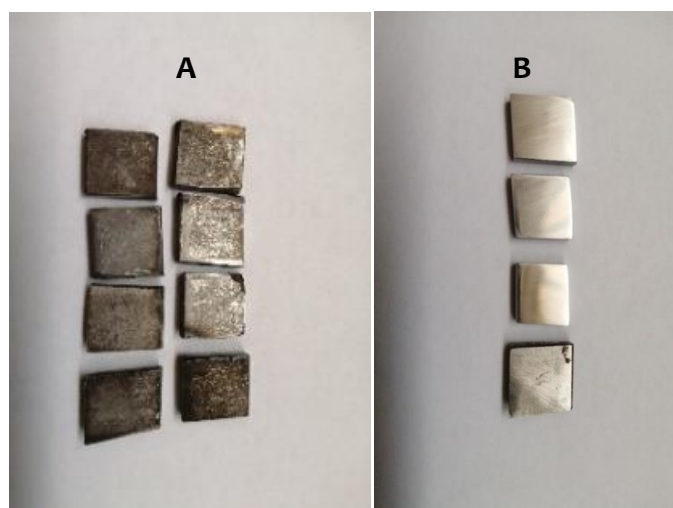


Figure 8 : Les pièces avant (A) et après polissage (B).

IV.1.2. Milieux d'études

La solution corrosive utilisée dans cette étude était une solution d'acide chlorhydrique d'une molarité de 1M, obtenue par dilution d'HCl à 37 % (de grade analytique) avec de l'eau doublement distillée. La plage de concentrations de l'inhibiteur testée variait entre 100 et 1000 ppm.

IV.1.3. L'inhibiteur

IV.1.3.1. Matériel végétal

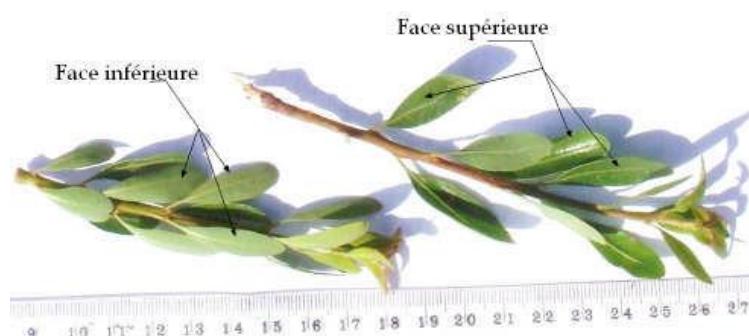


Figure 9 : Les feuilles d'arganier.

Les feuilles d'*Argania spinosa* (L.) utilisées dans cette étude ont été collectées à Stidia (Latitude 35° 49' N ; Longitude 0° 02' E), côte ouest du nord de l'Algérie. Après la collecte, les feuilles ont été séchées dans une étuve ventilée (40 °C), broyées (taille des particules <200 µm) et stockées dans des dessiccateurs à température ambiante.



Figure 10 : La zone de la récolte.

IV.1.3.2. Préparation de la paroi cellulaire

Cinquante grammes de poudre broyée ont été soumis à deux extractions successives avec des solutions d'éthanol-toluène (50 :50) à température ambiante pendant 14 h. Le surnageant a été jeté pour éliminer les débris, les organites cytoplasmiques et les granules d'amidon. Le résidu a été filtré à travers un tissu de buvard et mélangé avec de l'éthanol à 80 % en agitant continuellement pendant 2 heures pour éliminer toute trace de toluène. Ensuite, le résidu a été lavé trois fois avec de l'eau distillée et une solution d'acétone, séché dans une étuve ventilée à 60 °C et pesé.

IV.1.3.3. Fractionnement de la paroi cellulaire

Chaque résidu séché a été soumis à une extraction à l'éthanol 80 % à 90 °C pendant 20 minutes. Le résidu a été dissous dans de l'eau distillée et le surnageant a été récupéré par centrifugation. Le matériel insoluble a été lavé deux fois avec de l'eau distillée à 100 °C pendant 2 h pour obtenir la pectine soluble dans l'eau (S2).

Les pectines (S2 : pectines HM) que nous avons utilisés comme inhibiteurs de corrosion, ont été extraite des feuilles d'arganier selon la figure 8.

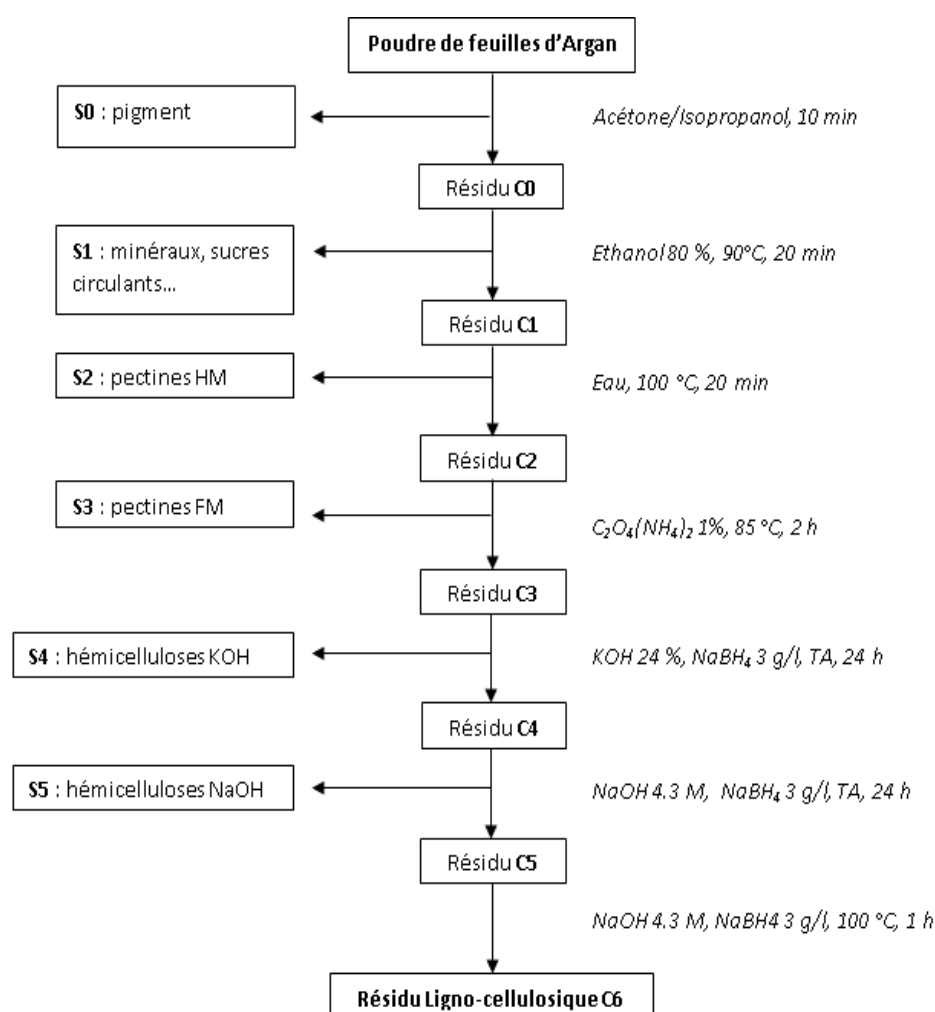


Figure 11: Protocole d'extraction sélective et séquentielle des polysaccharides pariétaux d'après Bailey (1967) et Carpita (1984).

IV.1.4. Méthodes d'évaluation d'inhibition de la corrosion utilisées

IV.1.4.1. Méthode de perte de masse (gravimétrie)

Il s'agit d'une méthode simple basée sur la mesure de la perte de masse de l'acier XC38 après immersion dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1M, en l'absence ou en présence de différentes concentrations d'inhibiteur (100 à 1000 ppm).

Chaque essai est réalisé dans un récipient en verre contenant 50 mL de solution acide. L'échantillon d'acier, de dimensions $1,5 \times 1,5 \times 0,5$ cm, est entièrement immergé en position inclinée.

Après un temps d'immersion déterminé, l'échantillon est retiré, rincé à l'eau distillée, dégraissé à l'acétone, séché, puis pesé.

Le temps d'immersion dépend du paramètre étudié :

- Pour l'étude de l'effet de la concentration de l'inhibiteur et de la température, la durée d'immersion est fixée à 1 heure.
- Pour l'étude de l'effet du temps d'immersion, celui-ci varie entre 30 minutes et 6 heures.

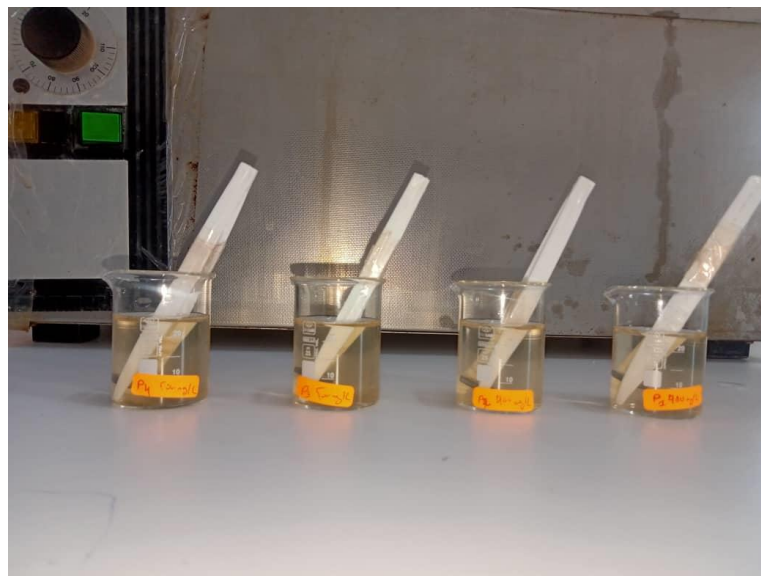


Figure 12: l'immersion des plaques métalliques dans les solutions à différentes concentration.

La perte de poids Δm a été utilisée pour calculer la vitesse de corrosion à partir de l'équation (1):

$$V_{\text{corr}} = \Delta m / S.t \quad (1)$$

Avec : V_{corr} : Vitesse de corrosion en (mg/cm³.h).

Δm : la perte de masse en mg ($\Delta m = m_i - m_f$).

Où m_i : la masse avant immersion, m_f : la masse après immersion.

t : le temps d'immersion en heure.

Ainsi, l'efficacité d'inhibition peut être obtenue par l'expression (2) suivante :

$$EIw\% = (V_{\text{corr}} - V_{\text{corr}}') / V_{\text{corr}} \times 100 \quad (2)$$

où V_{corr} et V_{corr}' sont les valeurs de vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement.

Résultats et discussions

V.1. Résultats et discussions

V.1.1. Rendement des pectines

Le rendement de l'extraction des pectines a montré que les fractions solubilisées par l'eau distillée (S2) correspondaient à 5,5% de poids de la poudre de feuilles de départ (poids sec).

V.1.2. Etude gravimétrique

V.1.2.1. Effet de concentration

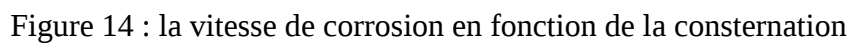
Le tableau ci-dessous représente l'effet de la concentration de l'inhibiteur (la pectine, exprimée en ppm) sur la vitesse de corrosion (V_{corr}) et l'efficacité inhibitrice (EIw%) pour la corrosion de l'acier XC38 dans le milieu 1M HCl.

Tableau 3 : Vitesses de corrosion et efficacités inhibitrices pour différentes concentrations de la pectine pour la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M.

C inh (ppm)	V_{corr} (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	EIw (%)
100	0,34	67,6
200	0,31	69,7
300	0,23	77,7
400	0,15	85,2
500	0,15	85,6
600	0,13	87,5
700	0,13	87,3
800	0,13	87
900	0,17	83,6
1000	0,08	92,1

Tableau 4: L'efficacité inhibitrice optimal de corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M avec divers matériaux cités dans la littérature.

Inhibiteurs	EIw (%)	References
Pectine extraite des feuilles de l'arganier	92.1	Nos résultats
Chromen Derivatives	89%	(Larioui, A., et al 2024)
-1 Benzylquinolinium Bromide	91.5	Quaishi, M.A., et al. J. Mol. Liq., 2020, 314, 113588
Huile essentielle d'Eucalyptus	88.7	Bouyanzer, A., et al. Mater. Lett., 2019, 232, 645-649
3,5-Diaryl-4-amino-1,2,4- triazole	93.2	Ansari, K.R., et al. J. Ind. Eng. Chem., 2022, 109, 65-75
Polyéthylèneimine fonctionnalisée	90.4	Zhang, D., et al. Prog. Org. Coat., 2023, 180, 107006



Au-delà de cette concentration (800-900 ppm), on note un léger relâchement de l'efficacité (83,6 % à 900 ppm), probablement dû à une saturation de la surface métallique où

les molécules de pectine, pourvues de groupes fonctionnels -COOH et -OH , forment une barrière physique à l'interface métal/pectine, protège ainsi la surface de l'acier XC38. Toutefois, à 1000 ppm, l'efficacité inhibitrice atteint un maximum de 92,1 %, avec la vitesse de corrosion la plus basse ($0,08 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), ce qui indique une couverture optimale de la surface par les molécules de pectine. En bref, l'inhibition de la corrosion par la pectine est fortement dépendante de sa concentration. Une efficacité maximale est observée à 1000 ppm, suggérant que la pectine agit efficacement par adsorption sur la surface du métal, formant un film protecteur qui limite les réactions de corrosion. (Soussi, N., & Benhadria, N., 2024).

V.1.2.2. Effet de temps d'immersion

Le tableau présente l'évolution de la vitesse de corrosion ($V_{\text{corr.}}$) et de l'efficacité inhibitrice (EIw) en fonction du temps d'immersion de la corrosion de l'acier XC38 dans 1M HCl contenant 1000 ppm de l'inhibiteur pectine, pour une exposition allant de 30 minutes à 24 heures.

Tableau 5: Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction du temps d'immersion pour la concentration optimale à 30 °C

Temps (h)	V corr. $\text{mg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{h}$	EIw (%)
30 min	0.05	85.64
1	0.08	86
2	0.22	68.11
4	0.30	64.70
6	0.45	77.27

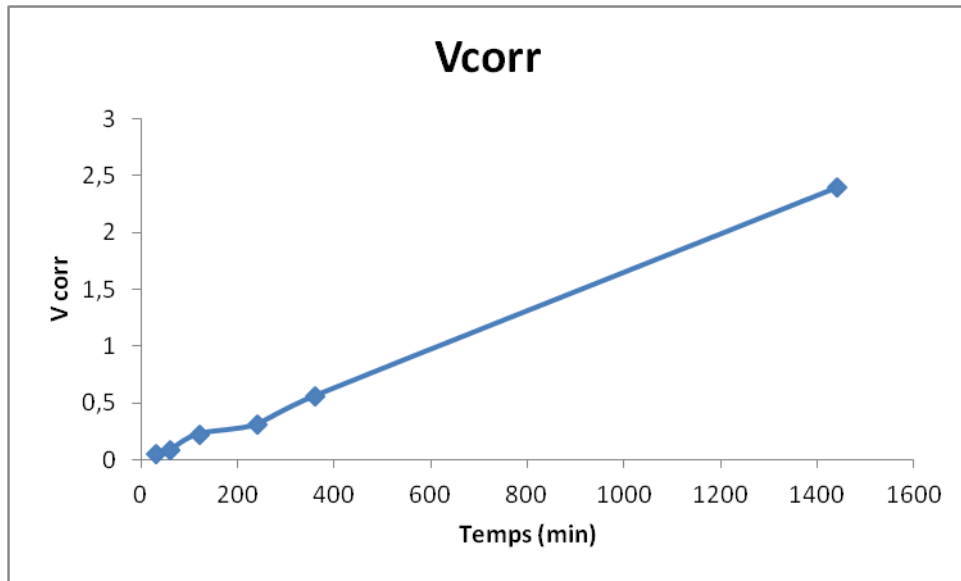


Figure 15: La variation de vitesse de corrosion en fonction de tempe

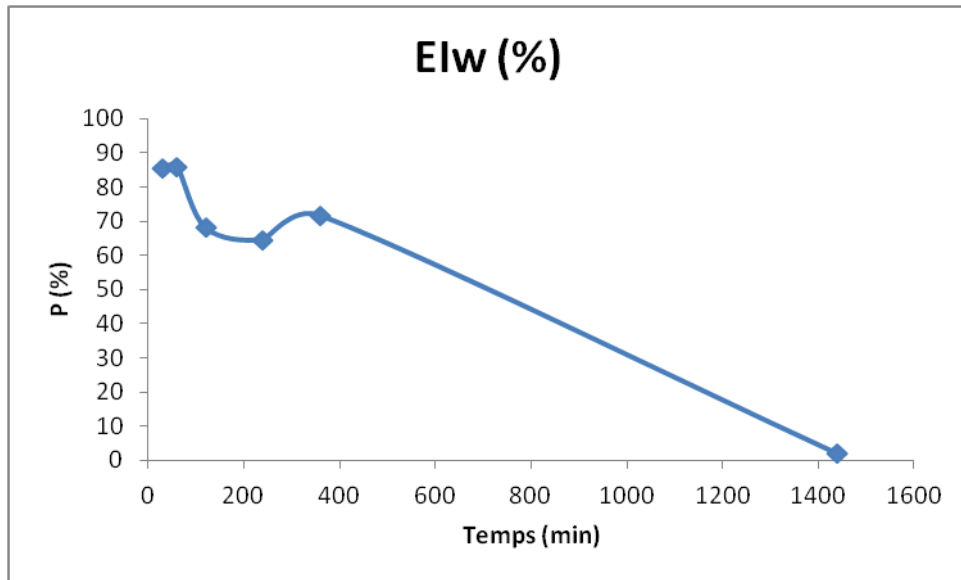


Figure 16: Variation de efficacité inhibitrice en fonction de tempe d'immersion

On observe qu'à court terme (30 min à 1 h), la vitesse de corrosion est très faible ($0,05$ à $0,08 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) et l'efficacité inhibitrice est élevée, atteignant environ 86% , ce qui traduit une adsorption rapide et efficace de l'inhibiteur sur la surface du métal. Cependant, à mesure que le temps d'immersion augmente (2 à 6 h), la vitesse de corrosion s'accroît (jusqu'à $0,45 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) et l'efficacité diminue progressivement, passant de $68,11 \%$ à $64,70 \%$, avant de remonter légèrement à $77,27 \%$ après 6 heures. Cette variation suggère une instabilité du film inhibiteur, probablement due à une désorption partielle ou à une réorganisation des molécules à la surface. Enfin, après 24 heures d'immersion, la vitesse de corrosion augmente fortement pour atteindre $2,4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, tandis que l'efficacité inhibitrice chute drastiquement à

seulement 2,04 %. Cette perte presque totale de protection indique que l'inhibiteur est inefficace à long terme, ce qui pourrait s'expliquer par une adsorption de nature physique (physisorption), caractérisée par des interactions faibles et réversibles, facilement perturbées par le temps. Par conséquent, l'inhibiteur étudié est performant à court terme, mais présente une efficacité limitée dans le long temps. (Larignon, C., 2011) (Benghalia, M. A. 2018).

V.1.2.3. Effet de la température

L'influence de la température sur l'efficacité de l'inhibition et la vitesse de corrosion de l'acier XC38 a été étudié avec la méthode gravimétrique en utilisant seulement la concentration optimale (1000 ppm) de l'inhibiteur pectine (concentration optimisée par l'effet de la concentration) dans la plage de température comprise entre 303 et 343 K pendant 1 heure d'immersion. Les résultats de l'effet de température est illustré dans le tableau 6. Ensembles de vitesses de corrosion (V_{corr}) et les efficacités inhibitrices (EIw) sont représentés dans les Figure 14 et 15.

Tableau 6: Effet de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition de l'acier XC38 avec la pectine dans HCl 1M.

T (°C)	Vcorr (mg.cm ⁻² .h ⁻¹)	EIw (%)
30	0,08	92,1
35	0,2	80,8
40	0,23	83,6
45	0,24	83,2

Les valeurs d'efficacité d'inhibitrice (Figure 14) diminuent avec l'élévation de la température, passant de 92,1 % à 303 K au 80,8 % à 333 K. Ensuite, une légère augmentation est observée, atteignant environ 83 %, où elles se stabilisent. Par la suite, une légère remontée est observée, atteignant environ 83 %, où elles tendent à se stabiliser. En parallèle, la vitesse de corrosion augmente avec la température, passant de 0,08 (mg.cm⁻².h⁻¹) à 303 K à 0,24 (mg.cm⁻².h⁻¹) à 343 K. Cela peut s'expliquer par l'adsorption physique qui résulte de l'attraction électrostatique entre les molécules de pectine et le métal. Il s'agit d'interactions rapides, mais elles sont aussi facilement éliminées de la surface. L'augmentation de la température facilite

généralement la désorption des molécules inhibitrices de pectine physiquement adsorbées. (Ghames, A., 2018) (Soussi, N., & Benhadria, N. 2024).

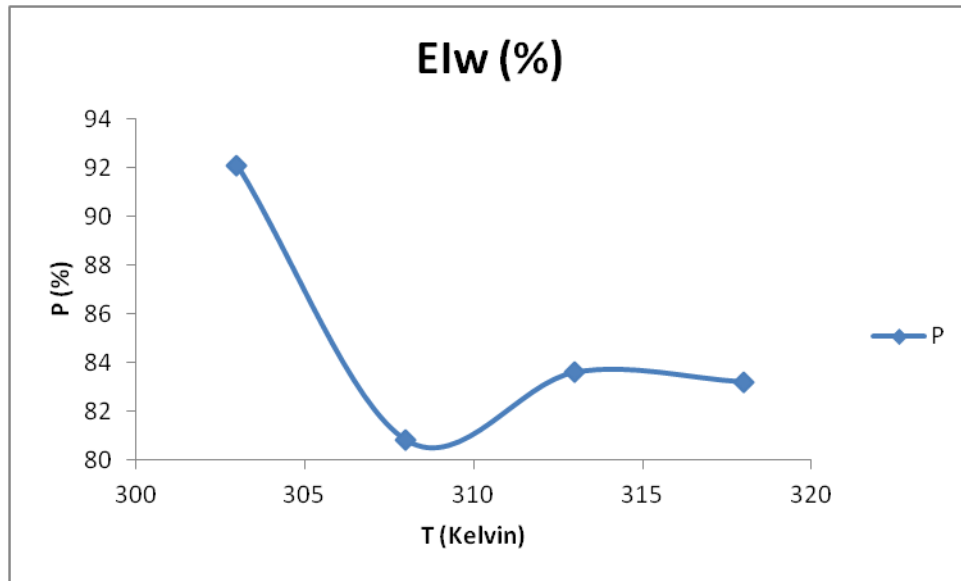


Figure 17: Variation de l'efficacité d'inhibition en fonction de la température.

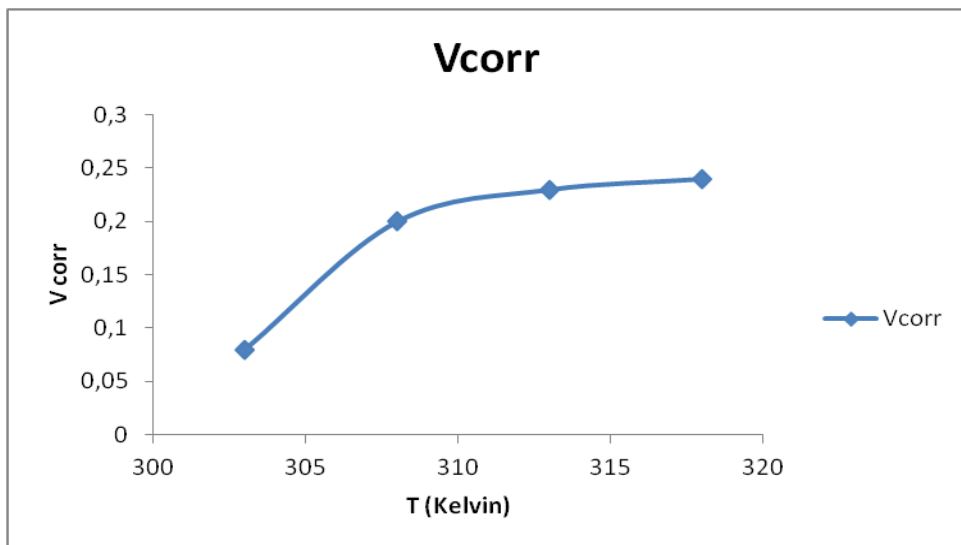


Figure 18: Variation de vitesse de corrosion en fonction de la température.

V.1.3. Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir

V.1.3.1. Isothermes d'adsorption

Il est noté que le mécanisme d'inhibition de la corrosion par les composés organiques est expliqué par leur adsorption à la surface du métal. Cette dernière peut exister sous trois types: la physisorption, la chimisorption ou l'adsorption mixte c'est-à-dire qu'on a une physisorption ayant tendance à une chimisorption ou l'inverse. Le phénomène d'adsorption peut être étudié au moyen des isothermes d'adsorption ou par des méthodes plus performantes comme l'analyse de surface spécifique (N.P. Zhuk, 1976. D'après la littérature, l'isotherme d'adsorption de Langmuir est le modèle le plus approprié et couramment utilisé. Il repose sur l'hypothèse de la formation d'une monocouche d'adsorbant à la surface de l'électrode. (SARI, S.2018).

L'équation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir se définit comme suite (S. Yoshida, H. Ishida, 1985) :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = nk_{ads}C$$

Où θ est le taux de recouvrement ; K_{ads} désigne le coefficient d'adsorption ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption et C la concentration de l'inhibiteur. L'équation de linéarisation s'écrit comme suite : (G. Reihard, U. Rammelt, 1990):

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

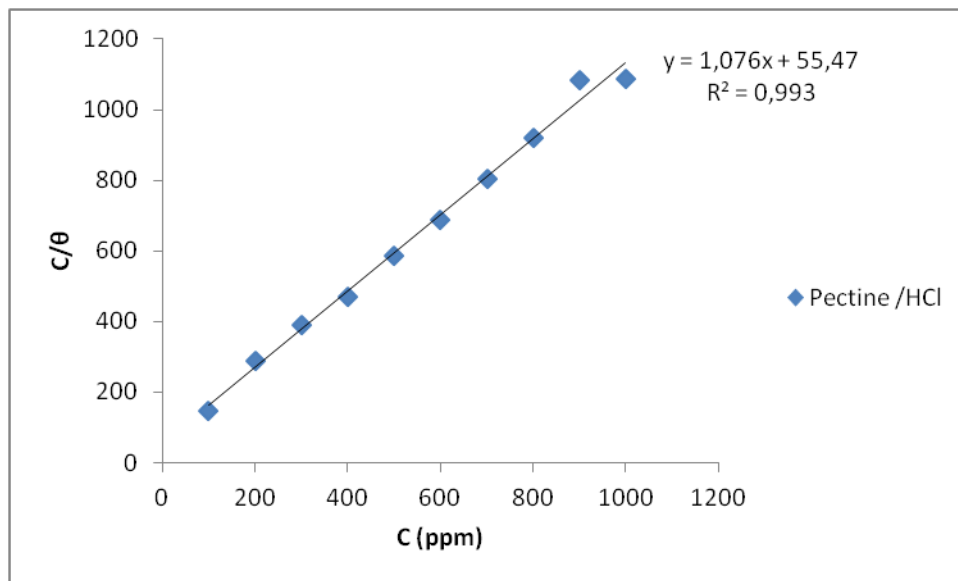


Figure 19: Modèle de l'isotherme de l'adsorption de Langmuir la relation entre couverture de surface et la concentration en ppm

La Figure 16 montre la relation entre C/θ vs. C à températures de 303K. Ce tracé montre un comportement linéaire avec une pente égale de l'ordre de l'unité. Le coefficient de corrélation (R^2) a été utilisé pour vérifier l'isotherme (Tableau 7).

Le résultat issu de la courbe suggère que l'adsorption de l'inhibiteur pectine sur la surface de l'acier obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les valeurs de K_{ads} obtenue à partir de ordonnée de droite C/θ a permis d'estimer l'énergie libre standard d'adsorption ΔG°_{ads} (Tableau 4), en utilisant l'équation suivante (Durand, C. P. 2019).

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln (C_{H_2O} \times K_{ads})$$

Où $C_{H_2O} = 10^3$ g/l, R est la constante universelle des gaz, T est la température absolue.

Tableau 7: Paramètres d'adsorption de l'isotherme de Langmuir pour XC38 dans HCl 1M contenant du Pectine à différentes concentrations à 30°C.

	R^2	Pente	K_{ads} (L.mol ⁻¹)	ΔG°_{ads} (kJ.mol ⁻¹)
Pectine/HCl	0,99	1,076	0,018	-7.78

La valeur négative de ΔG°_{ads} indiquent l'adsorption spontanée de la pectine sur la surface de XC38.

D'après la littérature, les valeurs inférieure ou égales à -20 kJ mol⁻¹ sont généralement liées aux interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges de la surface du métal (physisorption), tandis que celles autour de -40 kJ mol⁻¹ indiquent le transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal avec la formation de liaisons covalentes (chimisorption).

Dans le présente travail, la valeur de ΔG°_{ads} est inférieur à -20 kJ mol⁻¹ elle est de l'ordre de -7.28 kJ.mol⁻¹. Ce résultat montre que la pectine a été adsorbée sur la surface métallique de XC38 suite une physisorption. (Kadouche, S. 2013). (Khaoula, D., & Chabane, D. 2023).

V.1.3.2. Paramètres thermodynamiques d'activation

L'influence de la température sur la réaction acide-métal inhibée fournit des informations supplémentaires sur les propriétés cinétiques et thermodynamiques de la corrosion, ce qui permet de comprendre le mécanisme d'inhibition.

Les paramètres cinétiques ont été calculés à l'aide de la formule suivante :

$$\ln v = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

où E_a est l'énergie d'activation apparente, R est la constante universelle des gaz, A est la constante pré-exponentielle d'Arrhenius, T est la température absolue, la Figure 20 a montré les tracés d'Arrhenius pour la vitesse de corrosion de l'acier doux C38, les valeurs de E_a sont données dans le tableau 8.

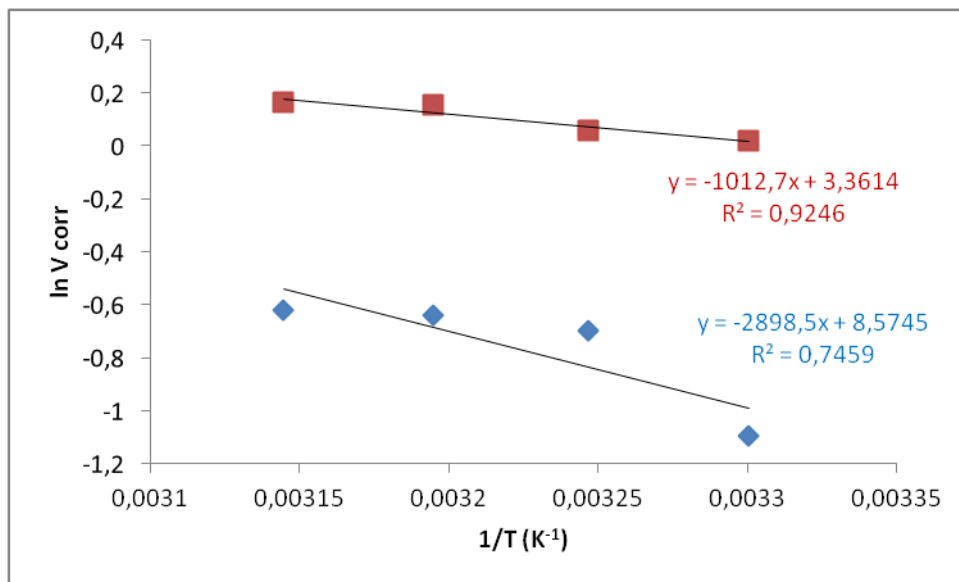


Figure 20: Droites d'Arrhenius du système : acier XC38 dans HCl 1M en absence (en rouge) et en présence de la pectine (en bleu).

D'après le tableau 8, les valeurs de E_a sont déterminées par la pente des graphiques $\ln V_{corr}$ vs $1/T$. selon la Figure 20 et le Tableau 8, on remarque clairement que la valeur de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteur est supérieure à celle de la valeur sans inhibiteur. E_a (1M HCl) < E_a (pectine). La diminution de l'efficacité de l'inhibition avec l'augmentation de la température et la valeur élevée de E_a en présence de l'inhibiteur vs. E_a blanc révèle le mécanisme d'adsorption physique (Benghalia, M. A. 2018) (D'Aloia-Schwartzentruber, L. 1998).

Tableau 8 : Paramètres thermodynamique d'activation de la corrosion de l'acier XC38 dans HCl 1M en présence et en absence de la concentration optimale de la pectine.

	Ln A	Ea (kJ.mol ⁻¹)	ΔHa (kJ.mol ⁻¹)	ΔSa (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Pectine/HCl	8,5745	24,10	21,61	-174,6
HCl	3,3614	8,42	5,85	-218,3

D'autres paramètres thermodynamiques d'activation ont été aussi calculés à savoir : Enthalpie d'activation ΔH_a et l'entropie d'activation ΔS_a . Ces deux paramètres ont été calculés suivant la relation ci-dessus :

$$\ln\left(\frac{\nu}{T}\right) = \frac{\Delta H_a}{RT} + \ln\left(\frac{R}{N_a h}\right) + \left(\frac{\Delta S_a}{R}\right)$$

R : est la constante universelle des gaz (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹) et h : la constante de Plank ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ J s), N_a : est le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹) et T : est la température absolue.

D'après l'équation 4, les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine sont attribuées respectivement à $(-\Delta H_a/R)$ et $(\ln(R/hT) + (\Delta S_a/R))$. Les coefficients de corrélation linéaire du graphique sont relativement proches de un (1), ce qui montre une bonne coordination entre $(\ln(V_{corr}/T))$ et la réciproque de la température absolue ($1/T$). En général, le signe positif de (ΔH_a) reflète le processus endothermique, tandis que le signe positif suggère la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. D'après les résultats résumés dans le tableau 8 de la présente étude, la valeur de l'enthalpie d'activation (ΔH_a) en absence ou en présence d'inhibiteur (pectine) est positive, ce qui indique le processus endothermique. En ce qui concerne l'entropie d'activation (ΔS_a), les valeurs pour les solutions de HCl 1 M non inhibées et inhibées (pectine) sont positives, ce qui révèle un processus de quasi-substitution entre les molécules de pectine présente en solution d'électrolyte 1M HCl (pectine_{solution}) et les molécules d'eau adsorbée (H₂O_{ads}) sur la surface de l'acier XC38. (Chambron, J., Daune, M., & Sadron, C. 1966). (Gasmi, C., & Aouidette, A. (2017)

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale :

En conclusion cette étude a démontré le potentiel de la pectine extraite de l'arganier comme inhibiteur de corrosion efficace pour l'acier XC38 dans un milieu acide chlorhydrique (HCl 1M).

Les résultats ont montré que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration de pectine, atteignant un maximum de 92,1% à 1000 ppm. Cela s'explique par une adsorption accrue de la pectine sur la surface métallique, formant ainsi une barrière protectrice contre la corrosion.

De plus, l'analyse de l'isotherme d'adsorption a révélé que le processus d'adsorption de la pectine suit le modèle de Langmuir, indiquant une adsorption en monocouche sur la surface de l'acier.

Ces résultats soulignent l'utilisation de la pectine comme inhibiteur de corrosion s'inscrit pleinement dans une approche éco-responsable et durable de la protection des matériaux métalliques. Grâce à sa richesse en groupes fonctionnels tels que les hydroxyles et les carboxyles, la pectine est capable d'adsorber efficacement à la surface des métaux, formant ainsi une barrière protectrice qui limite les réactions électrochimiques responsables de la corrosion. Les mécanismes d'action impliquent à la fois l'adsorption physique et chimique, la formation de complexes avec les ions métalliques, et la création d'un film visqueux empêchant la pénétration des agents agressifs. En plus de ses performances inhibitrices prometteuses, la pectine présente l'avantage d'être biodégradable, non toxique et issue de ressources naturelles renouvelables, ce qui en fait une alternative verte aux inhibiteurs de corrosion synthétiques souvent nocifs pour l'environnement. Ainsi, la valorisation de la pectine dans le domaine de la lutte contre la corrosion représente une piste de recherche pertinente alliant efficacité, sécurité et durabilité.

Afin de compléter et d'approfondir les résultats obtenus dans cette étude, plusieurs perspectives de recherche peuvent être envisagées. Tout d'abord, une exploration plus poussée des mécanismes d'inhibition par des techniques analytiques avancées telles que la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse EDX, ou encore la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), permettrait de mieux caractériser l'interaction entre la pectine et la surface métallique.

Par ailleurs, l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de la pectine dans d'autres milieux corrosifs (acide sulfurique, milieux salins, etc.) et sur différents types d'alliages métalliques constituerait une étape importante pour valider sa polyvalence.

Enfin, le développement de formulations composites à base de pectine, éventuellement combinée à d'autres biopolymères ou nanoparticules, pourrait permettre d'optimiser ses propriétés protectrices et d'envisager des applications industrielles à plus grande échelle. Ces travaux futurs contribueraient à renforcer l'intégration de solutions durables dans le domaine de la protection contre la corrosion, en réponse aux enjeux environnementaux et technologiques actuels.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Abaab, A., Bédrani, S., Bourbouze, A., & Chiche, J. (1995). Les politiques agricoles et la dynamique des systèmes agropastoraux au Maghreb. *Options méditerranéennes*, 14, 139-165.
- Abrami, L., Liu, S., Cosson, P., Leppla, S. H., & van der Goot, F. G. (2003). Anthrax toxin triggers endocytosis of its receptor via a lipid raft-mediated clathrin-dependent process. *The Journal of cell biology*, 160(3), 321-328.
- Akhtar, R. A., Reddy, A. B., Maywood, E. S., Clayton, J. D., King, V. M., Smith, A. G., ... & Kyriacou, C. P. (2002). Circadian cycling of the mouse liver transcriptome, as revealed by cDNA microarray, is driven by the suprachiasmatic nucleus. *Current biology*, 12(7), 540-550.
- Amina, L., Yasmina, M. T., & Tarek, M. T. (2015). THEME: Phénomène de corrosion dans les condenseurs.
- Amira, G. (2022). Impact toxicologique d'un additif alimentaire sur la levure «*Saccharomyces cerevisiae*».
- Appendini, P., & Hotchkiss, J. H. (2002). Review of antimicrobial food packaging. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 3(2), 113-126.
- Arbonnier, M. (2008). Faut-il tolérer des feux dans les parcs nationaux d'altitude en Afrique centrale?. *BOIS & FORETS DES TROPIQUES*, 296, 39-43.
- Aubert, P. M. (2010). *Action publique et société rurale dans la gestion des forêts marocaines: changement social et efficacité environnementale* (Doctoral dissertation, AgroParisTech).
- Azzara, R., Basili, A., Beranzoli, L., Chiarabba, C., Di Giovanbattista, R., & Selvaggi, G. (1993). The seismic sequence of Potenza (May 1990). *Annals of Geophysics*, 36(1).
- BELGUERFI, W. (2022). La flore endémique en algerie (Doctoral dissertation, Université Larbi Tébessi-Tébessa).
- Bellefontaine, R. (2010). De la domestication à l'amélioration variétale de l'arganier (*Argania spinosa* L. Skeels). *Sécheresse*, 21(1), 42-53.
- BeMiller, J. N. (1986). An introduction to pectins: structure and properties.
- BENGHALIA, M. A. (2018). *ETUDE DE L'EFFET DES FLAVONOÏDES SUR LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE 1M: APPLICATION A RUTA CHALEPENSIS* (Doctoral dissertation, FARES Chahinez/HADJ MELIANI Mohammed).

- BENGHALIA, M. A. (2018). *ETUDE DE L'EFFET DES FLAVONOÏDES SUR LA CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU ACIDE CHLORHYDRIQUE 1M: APPLICATION A RUTA CHALEPENSIS* (Doctoral dissertation, FARES Chahinez/HADJ MELIANI Mohammed).
- Bennani, H., Fiet, J., & Adlouni, A. (2009). Impact de l'huile d'argan sur le cancer de la prostate: étude de l'effet antiprolifératif des polyphénols. *Revue Francophone des Laboratoires*, 2009(416), 23-26.
- Bensaada, S. (2011). Cours de corrosion. Université Mohamed khider biskra.
- Bommersbach, P. (2005). Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. PhD, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne.
- Bourbouze, A., & El Aïch, A. (2005). L'élevage caprin dans l'arganeraie: l'utilisation conflictuelle d'un espace. *Cahiers agricultures*, 14(5), 447-453.
- Bousdira, K. (2007). Contribution à la connaissance de la biodiversité du palmier dattier pour une meilleure gestion et une valorisation de la biomasse (Doctoral dissertation, Boumerdes, Université M'hamed Bougara. Faculté des sciences de l'ingénieur).
- Brudieux, V. (2007). Extraction, modification enzymatique et caractérisation chimique de nouvelles structures pectiques: application de la relation structure/activité à la dermocosmétique (Doctoral dissertation, Limoges).
- Chambron, J., Daune, M., & Sadron, C. (1966). Étude thermodynamique de l'interaction de la proflavine avec l'acide desoxyribonucleique: I. Étude par équilibre de dialyse. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Nucleic Acids and Protein Synthesis*, 123(2), 306-318.
- Chapot, H., & Champion, J. (1948). Description et classification des variétés de Citrus cultivées. *Fruits*, 3(3), 107-108.
- Charrouf, Z. (2002). Valorisation de l'arganier: Résultats et perspectives. In 5e Colloque Produits Naturels d'origine végétale. Université du Québec, Québec, Canada (pp. 261-270).
- Chiang, C. E., Wang, T. D., Ueng, K. C., Lin, T. H., Yeh, H. I., Chen, C. Y., ... & Lin, S. J. (2015). 2015 guidelines of the Taiwan Society of Cardiology and the Taiwan Hypertension Society for the management of hypertension. *Journal of the Chinese Medical Association*, 78(1), 1-47.

- Chiang, C. E., Wang, T. D., Ueng, K. C., Lin, T. H., Yeh, H. I., Chen, C. Y., ... & Lin, S. J. (2015). 2015 guidelines of the Taiwan Society of Cardiology and the Taiwan Hypertension Society for the management of hypertension. *Journal of the Chinese Medical Association*, 78(1), 1-47.
- D'Aloia-Schwartzentruber, L. (1998). Détermination de l'énergie d'activation apparente du béton dans le cadre de l'application de la méthode du temps équivalent à la prévision de la résistance en compression au jeune âge: approches expérimentales mécanique et calorimétrique, simulations numériques (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- DAUFIN, G., & TALBOT, J. (1971). Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages. *Le Lait*, 51(507), 375-398.
- Dedryver, L., & Couric, V. (2020). La consommation de métaux du numérique: un secteur loin d'être dématérialisé. *France stratégie*.
- DJELLAB, M. (2019). Corrosion des installations pétrolières: Effet de la synergie des ions iodures et des inhibiteurs naturels sur la protection contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieux acides (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- Dudkin, M. S., & Shchelkunov, L. F. (1997). Use of the term "dietary fiber" and its classification. *Voprosy pitaniia*, (3), 42-43.
- Durand, C. P. (2019). *Hydrogels injectables et éponges à base de complexe polyélectrolytes (chitosane/polymère de cyclodextrine) pour une application en ingénierie tissulaire osseuse* (Doctoral dissertation, Université de Lille).
- Duwez, J. (2021). Mise en place d'un test rapide d'analyse de pectines en vue de pouvoir contrôler les lots avant leur utilisation en industrie.
- Emberger, L. (1925). Le domaine naturel de l'arganier. *Bulletin de la Société botanique de France*, 72(4), 770-774.
- Espitia, P. J. P., Du, W. X., de Jesús Avena-Bustillos, R., Soares, N. D. F. F., & McHugh, T. H. (2014). Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties-A review. *Food hydrocolloids*, 35, 287-296.
- Etude de la résistance à l'anoïkis des cellules de mélanome B16F10 cultivées sur revêtements anti-adhésifs (Doctoral dissertation, Université de Technologie de Compiègne).

- Fishman, M. L., & Jen, J. J. (Eds.). (1986). Chemistry and function of pectins. American Chemical Society.
- Froment, M. (1975). Corrosion intergranulaire. Sur le mécanisme de la corrosion intergranulaire des matériaux métalliques. Le Journal de Physique Colloques, 36(C4), C4-371.
- G. Reihard, U. Rammelt, (1990).Proc 7th Eur. Symp. Corr. Inh. p. 873-883 Ferrara.,
- GASMI, C., & AOUIDETTE, A. (2017). ENTROPIE D'UN SYSTEME DESORDONNE AU COURS DE L RELAXATION PAR MODEL DES DEFAUTS QUASI-PONCTUELLE (Doctoral dissertation, Université laarbi tebessi tebessa).
- Ghames, A. (2018). *Synthèse, caractérisation et étude de l'efficacité inhibitrice et biologique des dérivés du 4, 4'-diaminobibenzyl et de leurs complexes métalliques* (Doctoral dissertation).
- Gharbi, R., & Belaid, A. (2023). Enquête sur l'Etat des mises en défends et impact socioéconomique dans la zone steppique Ain kermes, Tiaret (Doctoral dissertation, Université Ibn Khaldoun).
- Gharsallaoui, A., Rogé, B., Génotelle, J., & Mathlouthi, M. (2008). Relationships between hydration number, water activity and density of aqueous sugar solutions. Food Chemistry, 106(4), 1443-1453.
- Grari, O. (2015). Amélioration des propriétés physico-chimiques et anticorrosives du revêtement de polypyrrole électrodéposé sur l'acier inoxydable 304 (Doctoral dissertation, Université de Franche-Comté).
- Grosogeat, B., & Colon, P. (2009). La corrosion. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires.
- Guillaume, D., & Charrouf, Z. (2005). Saponines et métabolites secondaires de l'arganier (*Argania spinosa*). Cahiers Agricultures, 14(6), 509-516.
- Harhar, H., Gharby, S., El Idrissi, Y., Pioch, D., Matthäus, B., Charrouf, Z., & Tabyaoui, M. (2019). Effect of maturity stage on the chemical composition of argan fruit pulp.
- Kadouche, S. (2013). *Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux* (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).

- Kechairi, R. (2009). Contribution à l'étude écologique de l'arganier *argania spinosa* (L.) skeels. Dans la région de Tindouf (Algérie) (Doctoral dissertation, Alger).
- Kechairi, R., Ould Safi, M., & Benmahiou, B. (2018). Etude comparative de deux plantations d'*Argania spinosa* (L.) Skeels (Sapotaceae) dans le Sahara Occidental Algérien (Tindouf et Adrar). *International Journal of Environmental Studies*, 75(2), 294-308.
- KHAOULA, D., & CHABANE, D. (2023). *Etude comparatif entre l'élimination chimique et biologique d'un polluant organique (méthyl orange) en milieu aquatique* (Doctoral dissertation, university center of abdalhafid boussouf-MILA).
- Kim, Y., & Mesbahi, M. (2005, June). On maximizing the second smallest eigenvalue of a state-dependent graph Laplacian. In *Proceedings of the 2005, American Control Conference, 2005.* (pp. 99-103). IEEE.
- Kim, Y., & Mesbahi, M. (2005, June). On maximizing the second smallest eigenvalue of a state-dependent graph Laplacian. In *Proceedings of the 2005, American Control Conference, 2005.* (pp. 99-103). IEEE.
- Kim, Y., Kobayashi, A., Sekido, R., DiNapoli, L., Brennan, J., Chaboissier, M. C., ... & Capel, B. (2006). Fgf9 and Wnt4 act as antagonistic signals to regulate mammalian sex determination. *PLoS biology*, 4(6), e187.
- Kim, Y., Kobayashi, A., Sekido, R., DiNapoli, L., Brennan, J., Chaboissier, M. C., ... & Capel, B. (2006). Fgf9 and Wnt4 act as antagonistic signals to regulate mammalian sex determination. *PLoS biology*, 4(6), e187.
- Koch, G.H., et al. (2002). *Cost of Corrosion Study*. NACE International. Lien
- Larioui, A., et al. "Chromen Derivatives: A Detailed Experimental and Theoretical Investigation as Corrosion Inhibitors For Mild Steel in HCL 1M." *Materials Research* 27 (2024): e20240322.
- Left, D. B., Zertoubi, M., Irhzo, A., & Azzi, M. (2013). Revue: Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique.(Review: oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium). *J. Mater. Environ. Sci.*, 4, 855-866.

- Mailloux, A., Dubé, A., & Tardif, L. (1964). Classement des sols selon leurs possibilités d'utilisation agricole. *Cahiers de géographie du Québec*, 8(16), 231-249.
- MANAA, S., & SETTOU, K. (2019). *La synergie des sels phosphonim contre la corrosion* (Doctoral dissertation, جامعة غرداية).
- Marchal, R. (1999). Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer. *Oil & Gas Science and Technology*, 54(5), 649-659.
- Mehri, M. (2019). Synthèse, évaluation électrochimique et classique de l'activité biologique et de l'efficacité inhibitrice de corrosion d'une série d'acides α -aminophosphoniques: Investigation expérimentale et théorique (Doctoral dissertation).
- Miyawaki, Y., Uchida, H., Yamashita, O., Sato, M. A., Morito, Y., Tanabe, H. C., ... & Kamitani, Y. (2008). Visual image reconstruction from human brain activity using a combination of multiscale local image decoders. *Neuron*, 60(5), 915-929.
- Mohnen, D. (2008). Pectin structure and biosynthesis. *Current opinion in plant biology*, 11(3), 266-277.
- Msanda, F., El Aboudi, A., & Peltier, J. P. (2005). Biodiversité et biogéographie de l'arganeraie marocaine. *Cahiers Agricultures*, 14(4), 357-364.
- N.P. Zhuk, (1976). *Course on Corrosion and Metal Protection*, Metallurgy, Moscow,
- Nazha, L. A. K. R. A. M. (2020). Porté technologique sur la détoxification du tourteau de l'arganier et évaluation de son incorporation dans l'alimentation des caprins sur les performances de production et la qualité compositionnelle du lait.
- Neffati, M., & Sghaier, M. (2014). Développement et valorisation des plantes aromatiques et médicinales (PAM) au niveau des zones désertiques de la région MENA (Algérie, Egypte, Jordanie, Maroc et Tunisie). *Observatoire du Sahara et du Sahel: Tunis, Tunisia*.
- Ngouémazong, E. D., Christiaens, S., Shpigelman, A., Van Loey, A., & Hendrickx, M. (2015). The emulsifying and emulsion-stabilizing properties of pectin: A review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 14(6), 705-718.
- Normand, B. (2004). *Prévention et lutte contre la corrosion: Une approche scientifique et technique*. EPFL Press.

- Nouaim, R., Chaussod, R., El Aboudi, A. E., Schnabel, C., & Peltier, J. P. (1991). L'arganier: essai de synthèse des connaissances sur cet arbre.
- Oakenfull, D., & Scott, A. (1984). Hydrophobic interaction in the gelation of high methoxyl pectins. *Journal of Food Science*, 49(4), 1093-1098.
- Olano-Martin, E., Gibson, G. R., & Rastall, R. A. (2002). Comparison of the in vitro bifidogenic properties of pectins and pectic-oligosaccharides. *Journal of applied microbiology*, 93(3), 505-511.
- O'Neill, G. A., & Aitken, S. N. (2004). Area-based breeding zones to minimize maladaptation. *Canadian Journal of Forest Research*, 34(3), 695-704.
- Partie, A. (2006). Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs. HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES.
- Powell, D. A., Morris, E. R., Gidley, M. J., & Rees, D. A. (1982). Conformations and interactions of pectins: II. Influence of residue sequence on chain association in calcium pectate gels. *Journal of molecular biology*, 155(4), 517-531.
- Ravanat, G., & Rinaudo, M. (1980). Investigation on oligo-and polygalacturonic acids by potentiometry and circular dichroism. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 19(12), 2209-2222.
- Requier-Desjardins, M., & Caron, P. (2005). La lutte contre la désertification: un bien public mondial environnemental? Des éléments de réponse...
- Ridley, K., Ainsworth, B. E., & Olds, T. S. (2008). Development of a compendium of energy expenditures for youth. *International Journal of Behavioral Nutrition and Physical Activity*, 5, 1-8.
- Romagny, B., & Guyon, M. (2009, June). Des souks aux marchés internationaux. La valorisation économique de l'huile d'argan marocaine: un cas d'école des contradictions du développement durable. In Colloque International "Localiser les Produits (pp. 1-16).
- Ruas, M. P., Ettahiri, A. S., van Staëvel, J. P., Ros, J., Ivorra, S., Terral, J. F., ... & Monchot, H. (2017). Recherches archéobotaniques sur l'arganeraie médiévale dans la montagne d'Îgîlîz (Anti-Atlas, Maroc). *Actes du 3e Congrès international de l'Arganier: Arganier, patrimoine universel porteur de richesse à conserver et à valoriser*, (Agadir, 17-19 décembre 2015), 488-492.
- S. Yoshida, H. Ishida, (1985) *Appl. Surf. Sci.*, 20 497.

- SARI, S. (2018). Étude de l'effet de l'extrait flavonoïdique sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique 1M (Doctoral dissertation, Université laarbi tebessi tebessa).
- Schols, H. A., Bakx, E. J., Schipper, D., & Voragen, A. G. (1995). A xylogalacturonan subunit present in the modified hairy regions of apple pectin. *Carbohydrate Research*, 279, 265-279.
- Schols, H. A., Bakx, E. J., Schipper, D., & Voragen, A. G. (1995). A xylogalacturonan subunit present in the modified hairy regions of apple pectin. *Carbohydrate Research*, 279, 265-279.
- Smits, H. H., Engering, A., van der Kleij, D., de Jong, E. C., Schipper, K., van Capel, T. M., ... & Kapsenberg, M. L. (2005). Selective probiotic bacteria induce IL-10-producing regulatory T cells in vitro by modulating dendritic cell function through dendritic cell-specific intercellular adhesion molecule 3-grabbing nonintegrin. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 115(6), 1260-1267.
- Soussi, N., & BENHADRIA, N. (2024). *Amélioration de la résistance à la corrosion du cuivre dans un milieu acide par l'utilisation d'un médicament périmé* (Doctoral dissertation).
- Soussi, N., & BENHADRIA, N. (2024). *Amélioration de la résistance à la corrosion du cuivre dans un milieu acide par l'utilisation d'un médicament périmé* (Doctoral dissertation).
- Terfas, M. (1997). *Arganier (Argan en Amazigh)* (Doctoral dissertation, Thèse de Doctorat d'Etat. 1997, Université de Dakar).
- Thakur, B. R., Singh, R. K., Handa, A. K., & Rao, M. A. (1997). Chemistry and uses of pectin—A review. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 37(1), 47-73.
- Thakur, B. R., Singh, R. K., Handa, A. K., & Rao, M. A. (1997). Chemistry and uses of pectin—A review. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, 37(1), 47-73.
- Tilly, C. (2010). La violence collective dans une perspective européenne. *Tracés. Revue de Sciences humaines*, (19), 183-214.
- Toussaint, G. (2002). Notice d'utilisation des indicateurs de fonctionnement des systèmes laitiers. *Options Méditerranéennes, Série B*, 39, 147-157.

- Vadon, C. (2022). Les rusés des récifs.
- Varian, H., & de Nancy Birdsall, P. (2016). technologie intelligente.
- Zandleven, J., Sørensen, S. O., Harholt, J., Beldman, G., Schols, H. A., Scheller, H. V., & Voragen, A. J. (2007). Xylogalacturonan exists in cell walls from various tissues of *Arabidopsis thaliana*. *Phytochemistry*, 68(8), 1219-1226.
- Zhang, D.Q., et al. (2020). "Corrosion inhibition of mild steel by novel compounds: adsorption and film formation." *Journal of Materials Science & Technology*, 40, 128-134. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.03.029>
- Zhang, L. (2004). Economic development and land-use conversion in the main course area of the Yangtse River Basin. *Géocarrefour*, 79(1), 13-18.