

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état en Génie Chimique

Thème :

Protection contre la corrosion de l'acier en milieu acide par les extraits de feuilles d'olivier

Par Allache Naila et Lassouani Naila

Sous la direction de : M^{me}. S.Touazi Maitre de conférence de classe B (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le 18/06/2018:

Composition du jury :

Président	M. E-H. BENYOUSSEF	Professeur	ENP
Promotrice	M ^{me} S.TOUAZI	Maitre de conférence s	ENP
Examinatrices	M ^{me} F. MOHELLEBI	Professeure	ENP
	M ^{me} A.TCHOULAK	Maitre assistante A	ENP

ENP 2018

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique**



LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'état en Génie Chimique

Thème :

Protection contre la corrosion de l'acier en milieu acide par les extraits de feuilles d'olivier

Par Allache Naila et Lassouani Naila

Sous la direction de : M^{me}. S.TOUAZI Maitre de conférence de classe B (ENP)

Présenté et soutenu publiquement le 18/06/2018:

Composition du jury :

Président	M. E-H. BENYOUSSEF	Professeur	ENP
Promotrice	M ^{me} S.TOUAZI	Maitre de conférence s	ENP
Examinatrices	M ^{me} F. MOHELLEBI	Professeure	ENP
	M ^{me} A.TCHOULAK	Maitre assistante A	ENP

ENP 2018

Dédicaces

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut... Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, L'amour, le respect, la reconnaissance...

A mes parents, qui m'ont tout donné, je dédie ce travail, en gage d'amour, de respect et de gratitude, pour tout votre amour, et vos sacrifices.

A ma tante, qui a toujours été là, pour son amour inconditionnel et son soutien.

A mon frère adoré

A ma sœur bien aimée

A mes grands-parents que j'adore

A tous mes oncles et tantes

Aux enseignants du département, au Dr Kies, Pr. Mchellebi, Pr Benyoussef, et au Pr. Ahmed-Zaid. En gage de respect, de considération et de gratitude, pour leur aide, leurs conseils, et leurs enseignements.

A mon binôme, pour sa confiance et à Lynda, pour son aide

A mes meilleurs amis, qui je l'espère se reconnaîtront

Je dédie ce travail, Nayla.

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes parents, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour ma réussite et mon bien-être ;

A ma sœur et mes frères pour leur soutien ;

A tous mes amis spécialement Linda, Naila et Schahrazed pour leur présence et leur soutien moral ;

Aux enseignants du département particulièrement M^{me} Schellebi, M^{me} Ktés et M Benyoucef pour leur aide précieuse et leur disponibilité ;

A mes cousins et cousines notamment Nadia, Hafida et Lyliia ;

A mes oncles et tantes, Fatiha, Hassiba, Saïd, Karima, Salem, Sahlel, M'henni et Hania ;

A la mémoire de mes grands-parents et de mon oncle Zahir, j'ai tant souhaité votre présence ;

A toute la famille Lassouani ;

A tous ceux qui me sont chers ;

A toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce travail ;

Lassouani Naila

Remerciements

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

En particulier,

Mme Touazi, Docteur au département de Génie Chimique à l'École Nationale Polytechnique d'Alger, pour nous avoir encadrées durant ce travail.

Tous les enseignants du département du génie chimique de l'école nationale polytechnique, pour leurs enseignements durant notre cursus.

M. BENYOUSSEF, Professeur au département de Génie Chimique à l'École Nationale Polytechnique d'Alger, de nous avoir fait honneur de sa présence en qualité de président de jury et d'évaluer de notre travail.

A Mme. Mohellebi, Professeur au département de Génie Chimique à l'École Nationale Polytechnique d'Alger, qui a accepté de nous donner de son temps, afin d'évaluer au mieux ce travail.

Mme. TCHOULAK, Maitre assistante classe A à l'École Nationale Polytechnique, qui a accepté la lourde tâche de lire l'intégralité de ce manuscrit et de participer au jury de notre soutenance.

Mme. Kies, Docteur au département de Génie Chimique à l'École Nationale Polytechnique d'Alger, pour ses précieux conseils.

Nous tenons, également à remercier, l'université de Bejaia de nous avoir accueillies.

Enfin, Nous tenons à témoigner notre reconnaissance, à Mme R. Benoughlis, technicienne au Département de Génie Chimique de l'École Nationale Polytechnique.

ملخص

أصبحت إمكانية استخدام مثبطات التآكل الأخضر بديلاً يستحق الاهتمام مقارنة مع غيرها من أساليب الحماية لهذا الغرض أردنا في هذا العمل استخلاص الجزء المضاد للأكسدة من أوراق الزيتون البرية من أجل استخدامه كمثبط للتآكل في محلول حمض الهيدروكلوريك 0.5 مولي

بعد ذلك تم دراسة العوامل المتسببة في زيادة كمية الاجزاء المضادة للاكسدة وتم تحسينها للحصول على الظروف المثلى وأفضل النتائج. بعد تحسين معلمات الاستخلاص ، أجريت اختبارات التآكل على الفولاذ باستخدام المستخلص المتحصل عليه في الظروف المثلى وكشفت الاختبارات أن مستخلص أوراق الزيتون البرية يحمي الفولاذ بكفاءة تثبيط 63%

انكهمات ائدانة مستخلص أوراق الزيتون, مثبطات التآكل, المضاد للأكسدة

Abstract :

The possibility of using green corrosion inhibitors has now become an attractive alternative to other methods of protection. This work involves extracting the antioxidant part of the olive tree leaves « *Olea Europeae Sylvestris* » in order to use it as a green corrosion inhibitor. After optimizing the extraction parameters, corrosion tests were carried out on steel using the extract obtained under optimal conditions in 0.5M HCl. The tests revealed that the leaf extract protects the steel with a fairly good inhibitory efficiency. Moreover, there is a threshold concentration from which the addition of extract does not affect the inhibitory efficacy.

Keywords : Corrosion, Antioxidant, Green corrosion inhibitor, Optimization

Résumé :

La possibilité d'utiliser des inhibiteurs verts de corrosion est devenue actuellement une alternative intéressante par rapport aux autres méthodes de protection. C'est dans cet objectif que notre travail s'inscrit. Ce travail traite de la mise au point d'une méthode d'extraction de la partie antioxydante des feuilles d'olivier sauvage « *Olea Europeae Sylvestris* », jusqu'à l'utilisation de cet extrait comme inhibiteur de corrosion en milieu acide. Pour cela, une étude préliminaire a été effectuée afin d'optimiser les paramètres d'extraction par la méthode des plans d'expérience, puis l'étude des propriétés inhibitrices de l'extrait (les feuilles d'olivier sauvage) a été faite en se basant sur l'utilisation de plusieurs méthodes telles que : l'étude gravimétrique, les techniques électrochimiques (chronopotentiométrie, voltampérométrie. Les résultats obtenus ont révélé que cet extrait inhibe de manière satisfaisante la corrosion de l'acier dans le milieu HCl à 0.5M et il est de type anodique.

Mots clés : Inhibiteur de corrosion vert, Feuilles d'olivier sauvage, Corrosion, Optimisation, Extraction

TABLE DES MATIERES

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....	10
PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	15
CHAPITRE 1 : LA CORROSION DE L'ACIER	15
1.1. L'acier	15
1.2. La corrosion.....	17
1.3. Envergure du phénomène de corrosion	19
1.4. Les facteurs de la corrosion	20
1.5. Les différentes formes de corrosion	20
1.6. Méthode d'évaluation de la corrosion	24
1.7. Diagramme d'équilibre de POURBAIX de l'acier	28
1.8. Moyens de lutte contre la corrosion	29
CHAPITRE 2 : INHIBITEURS DE CORROSION.....	33
2.1. Définition de l'inhibiteur de corrosion	33
2.2. Propriétés	33
2.3. Conditions d'utilisation.....	33
2.4. Pouvoir protecteur des films formés.....	34
2.5. Classement des inhibiteurs	34
2.6. Inhibiteurs de corrosion verts	38
2.7. Utilisation des inhibiteurs verts dans le monde	39
CHAPITRE 3 : EXTRACTION DES FEUILLES D'OLIVIER SAUVAGE.....	42
3.1. La matière végétale	42
3.2. Classification des antioxydants	45
3.3. L'extraction solide-liquide.....	47
PARTIE 2 : MATERIELS ET METHODES.....	53
CHAPITRE 1 : MATIERE VEGETALE	53
1.1. La cueillette	53
1.2. Prétraitements	53
1.2.2. LE SECHAGE	53
1.2.3. LE BROYAGE ET TAMISAGE	54
CHAPITRE 2 : TECHNIQUE EXTRACTIVE.....	56
2.1. Choix du solvant	56
2.2. Dispositif expérimental d'extraction en mode batch	56
2.3. Protocol expérimental	57
2.4. Détermination de la concentration de l'extrait en matière active	58
CHAPITRE 3 : MESURE DE L'ACTIVITE ANTIOXYDANTE DES FEUILLES D'OLIVIER	61
3.1. Méthode du piégeage du radical libre DPPH	61
3.2. Expression des résultats.....	62
CHAPITRE 4 : MODELISATION PAR LES PLANS D'EXPERIENCE.....	64
4.1. Principe	64
4.2. Variables réduites et domaine expérimental	64
4.3. Modèle mathématique	66
4.4. Estimation de la validité du modèle	67

CHAPITRE 5: ETUDE DE LA CORROSION	71
5.1. Principe	71
5.2. Dispositif expérimental	71
5.3. Préparation des échantillons	73
5.4. Préparation du milieu acide.....	73
5.5. Méthode gravimétrique (Perte de masse)	73
5.6. Chronopotentiométrie.....	73
5.7. Courbes intensité-potentiel ($i=f(E)$).....	74
PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION.....	77
CHAPITRE 1: PLANS D'EXPERIENCE.....	77
1.1. Choix des paramètres et des critères d'optimisation.....	77
1.2. Choix du plan des expériences et du modèle mathématique	77
1.3. Domaine d'étude.....	77
1.4. Modélisation	78
1.5. Détermination du modèle mathématique	79
1.6. Analyse statistique de l'équation de régression.....	81
1.7. Analyse du Modèle	83
1.8. Optimisation	84
1.9. Détermination de la concentration de l'extrait en matière active	88
CHAPITRE 2: LA CORROSION	91
2.1. Gravimétrie	91
2.2. Chronopotentiométrie	93
2.3. Courbes de polarisation	93
Conclusion générale.....	97
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	99
Annexes.....	105

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Les principaux facteurs de corrosion	20
Tableau 1.2 : Composition chimique globale des feuilles d'olivier (exprimé en g par 100 g) selon plusieurs auteurs.....	44
Tableau 2.1 : tests statistiques	68
Tableau 3.1 : domaine d'étude	78
Tableau 3.2 : tableau récapitulatif des différents paramètres et réponses	79
Tableau 3.3 : récapitulatif des coefficients	80
Tableau 3.4 : valeurs des coefficients « t_j »	81
Tableau 3.5 : Résultats du test de Fisher Snedecor	82
Tableau 3.6 Variation des Pourcentages d'inhibition en fonction de la variation des paramètres du modèle	85
Tableau 3.7 : Concentrations massiques de chaque pourcentage volumique.....	89
Tableau 3.8 : Résultats de la courbe de polarisation.....	96

Liste des figures

Figure 1.1: Courbe courant-tension donnant les droites de Tafel.....	27
Figure 1.2: Courbe expérimentale de polarisation $i=f(E)$	27
Figure 1.3 : Diagramme de Pourbaix pour le système Fe-H ₂ O à 25°C. (Pourbaix,M, 1963)	29
Figure 1.4: Classement des inhibiteurs de corrosion (Landolt.D, 1997)	35
Figure 1.5 : Diagramme montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.....	37
Figure 1.6 : Aspects morphologiques de l'Olea Europaea (Cronquist (1981)).....	43
Figure 1.7: Les systèmes de défense contre les radicaux libres (Binov, 2001)	46
Figure 2.1: Montage expérimental de l'extraction par solvant	57
Figure 2.2 : Représentation du système utilisé pour mesurer la concentration de l'extrait	59
Figure 2.3: Domaine d'étude et coordonnées réduites.....	65
Figure 2.4 : Dispositif électrochimique expérimental	71
Figure 2.5 : Schéma du dispositif électrochimique expérimental	72
Figure 2.6 : cellule d'étude et électrodes utilisées.....	72
Figure 3.1: Diagramme des effets	84
Figure 3.2 : effet de la température et de l' hydromodule.....	86
Figure 3.3 : effet de l' hydromodule et du rapport eau-éthanol	86
Figure 3.4 : Effet du rapport eau-éthanol et de la durée d'extraction	87
Figure 3.5 : Variations de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl à 0,5M en fonction de la concentration en inhibiteur.....	92
Figure 3.6: Chronopotentiométrie d'une plaque d'acier plongée dans une solution corrosive de HCl à 0,5M, avec et sans inhibiteur pour différentes concentrations en extrait	93
Figure 3.7 : Courbe de polarisation du HCl 0,5 M et d'un mélange HCl à 0,5M et du solvant d'extraction (75% d'eau et 25% d'éthanol)	94

Introduction générale

Un métal conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment. Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal est en contact avec le milieu ambiant et peut dans certains cas subir des modifications. Dans ces conditions en effet le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects très variés. A l'échelle mondiale, l'équivalent du quart de la production annuelle d'acier est détruit par la corrosion ce qui témoigne de l'ampleur du problème. Ce phénomène peut mettre en jeu la sécurité des installations et provoquer des accidents environnementaux importants.

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur le milieu avec lequel le matériau est en contact. (Uhlig.I, 1970)

En ce qui concerne le milieu, la plupart du temps il est impossible de modifier sa nature, seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion, peut-être faite (Lamoureux.J.J, 1994) .

L'utilisation des inhibiteurs pour empêcher le processus de dissolution des métaux est une application inévitable et très répandue. Cependant, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion non toxiques et biodégradables devient un enjeu primordial car les nouvelles directives mondiales concernant les rejets industriels sont de plus en plus sévères en termes d'écologie. (Khadraoui.A, 2015). C'est en particulier pour cette raison, mais également pour leurs propriétés inhibitrices remarquables, que plusieurs groupes de chercheurs se sont intéressés à l'utilisation des produits naturels non toxique comme inhibiteurs de corrosion. (Koudela.M, 1982), (Bhandri.H, 2010)

Nous nous sommes intéressés à l'olivier sauvage de la famille des oléacées en raison de son activité antioxydante et de sa disponibilité. En effet, cet arbre couvre une superficie de 9 500 000 hectares dans le monde pousse surtout en région méditerranéenne

(Verdier.E, 2003). Le bassin méditerranéen reste une zone privilégiée par rapport au reste du monde pour la culture de l'olivier grâce à son climat adéquat tant au niveau de la température qu'au niveau de l'hydrométrie (Ghedira.K, 2008).

L'objectif de ce travail consiste à étudier l'action inhibitrice d'une substance verte et naturelle à base de feuilles d'olivier « *Olea Europaea Sylvestris* », sur le comportement à la corrosion de l'acier, dans un milieu acide en utilisant différentes techniques électrochimiques.

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la stimulation des puits de pétrole, et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc...). L'agressivité de ces solutions acides conduit à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion indispensables afin de limiter l'attaque des matériaux métalliques. Parmi les acides disponibles commercialement, l'chlorure d'hydrogène est le plus fréquemment utilisé et remplace de plus en plus l'acide sulfurique c'est pour cela que nous avons choisi comme milieu corrosif une solution d'chlorure d'hydrogène à 0,5M.

Ce manuscrit est divisé en trois parties :

La première partie est consacrée à une présentation générale sur la corrosion et plus particulièrement à une mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide, ainsi que les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion. De plus il sera question dans cette partie de la description de la matière végétale et de ses différentes caractéristiques notamment les propriétés antioxydantes. Enfin, nous avons abordé la méthode de l'extraction solide-liquide.

La deuxième partie comprend la méthodologie employée dans ce travail qui consiste en l'optimisation des paramètres d'extraction de la matière végétale et en des tests électrochimiques de l'extrait obtenu dans les conditions optimales.

La troisième partie englobe les différents résultats et des interprétations de ces derniers en vue de répondre à la problématique de savoir si les feuilles d'olivier sauvage « *Olea Europeae Sylvestris* » possèdent une efficacité inhibitrice satisfaisante pour en faire un inhibiteur de corrosion vert.

Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats et les perspectives à entreprendre pour approfondir l'étude.

Partie 1 :
Etude Bibliographique

Chapitre 1 :
La corrosion de l'acier

Partie 1 : Etude bibliographique

Chapitre 1 : La corrosion de l'acier

1.1. L'acier :

La norme NF EN 10020 définit l'acier comme un matériau contenant en masse plus de fer que tout autre élément et dont la teneur en carbone est généralement inférieure à 2 % et qui contient d'autres éléments.

C'est essentiellement la teneur en carbone qui confère à l'alliage les propriétés du métal qu'on appelle « acier ». Les aciers sont élaborés pour résister à des sollicitations mécaniques ou des agressions chimiques ou une combinaison des deux. (Lamoureux.J.J, 1994)

La normalisation (NF EN 10020) retient trois familles principales d'aciers qui sont :

- **Aciers non alliés :**

Ce sont des alliages fer-carbone à moins de 2% de carbone (en pratique moins de 1.5%) dans lesquels les teneurs des autres éléments sont inférieures à des limites fixées de 0,6% par la norme (NF EN 10020)

- **Aciers faiblement alliés**

Ils contiennent moins de 5% de chacun des éléments suivants : Cr, Ni, Cu, Mo, Va. Les teneurs les plus élevées déterminent des caractéristiques mécaniques supérieures. Cependant inférieures à 2%, elles augmentent leur résistance à la corrosion atmosphérique et quelques fois aussi en immersion. (Lamoureux.J.J, 1994)

- **Acier inoxydable :**

Ils ont été développés en fonction de leur résistance à la corrosion Cette résistance est due à la présence d'une quantité minimale de chrome de 10,5% et une quantité maximale de carbone de 1,2% (Lamoureux.J.J, 1994).

Ces alliages sont groupés suivant leur microstructure en trois classes principales identifiées comme :

- **Classe 1 : Martensitique**

Ces aciers peuvent prendre la trempe et sont susceptibles de donner des caractéristiques mécaniques variées suivant la teneur en carbone et le traitement thermique (trempe, revenu, recuit). Ils ont une très bonne trempabilité en général. Toutefois, il faut noter que l'accroissement de caractéristiques par la trempe et le revenu est inévitablement associé à une augmentation de la susceptibilité à la corrosion. Les aciers martensitiques sont en général moins résistants à la corrosion que les aciers ferritiques. Les aciers martensitiques les plus courants ont une teneur en chrome de 13% et des teneurs en carbone supérieures à 0,08%.

- **Classe 2 : Ferritique**

Ces aciers ne prennent pas la trempe. Ils sont appelés ferritiques parce que leur structure cristalline est la même que celle du fer à température ambiante. Ils possèdent une teneur en carbone très faible (de l'ordre de 0,07% de carbone). La teneur en chrome est comprise entre 11 et 29%. Ils ne contiennent pas de nickel.

- **Classe 3 : Austénitique**

Ces aciers ont une structure cubique à faces centrées à température ambiante. Cette structure est amagnétique et peut être conservée à température ambiante grâce à des éléments d'alliage approprié dont le plus connu est le nickel. Les aciers austénitiques contiennent suffisamment de chrome pour offrir une résistance à la corrosion, et du nickel pour assurer la structure austénitique à la température ambiante. La composition de base des aciers austénitiques est 18% de chrome et 8% de Nickel. Ils sont très résistants à la corrosion et sont aussi très ductiles ($A\% \sim 45\%$). Les aciers austénitiques comme les aciers ferritiques ne peuvent être durcis par trempe. A l'inverse, ils peuvent augmenter leurs propriétés mécaniques par écrouissage.

1.2. La corrosion

1.2.1. Définition de la corrosion :

Le mot « Corrosion », vient du mot latin « corrodere » qui signifie « ronger » ou « attaquer ». (Landolt.D, 1997)

Au sens de la norme ISO 8044, la corrosion est définie comme l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. (Helie.M, 2015)

Ce phénomène entraîne une détérioration des propriétés utiles du métal permettant ainsi un retour à la situation stable de sulfure, d'oxyde (D.Brasher et al, 1968) qui était la sienne avant les opérations d'élaboration et d'extraction. Mais le terme corrosion est ici limité à l'attaque chimique des métaux (Herbert H. R., 1984)

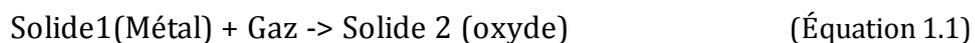
Néanmoins, la corrosion ne se limite pas à l'acier mais affecte tous les matériaux : métaux, polymères et les céramiques. (Landolt.D, 1997) Les plastiques peuvent être gonflé ou craquer, le bois peut se fondre ou s'ouvrir, le granit peut s'éroder et le ciment portland peut se lessiver (Herbert H. R., 1984)

1.2.2. Types de corrosion

D'une façon générale, la corrosion peut être de trois types : corrosion chimique, électrochimique et la corrosion bactérienne.

1.2.2.a. La corrosion chimique :

La corrosion chimique se produit par l'attaque d'un métal par seule réaction chimique avec le milieu ambiant, sans intervention d'électrolyte aqueux. Il s'agit le plus souvent de l'attaque d'un métal M par un gaz G selon une réaction électrochimique hétérogène du type (Helie.M, 2015)



Lorsque ce phénomène se produit à haute température, on parle de corrosion « sèche ».

1.2.2.b. La corrosion humide (électrochimique) :

La corrosion humide est de nature électrochimique, elle est caractérisée par l'apparition de courant électrique, en dehors de toute source extérieure, c'est-à-dire par déplacement d'électrons au sein de la masse métallique, entre des régions qui, au contact du milieu d'attaque (électrolyte) se trouvent portées à des potentiels différents.

D'une façon générale, on aura les réactions suivantes en corrosion humide pour un métal divalent :

- A l'anode :



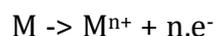
- A la cathode :



La corrosion humide est de nature électrochimique. Elle est caractérisée par l'apparition de courant électrique, en dehors de toute source extérieure, c'est-à-dire par déplacement d'électrons au sein de la masse métallique, entre des régions qui, au contact du milieu d'attaque (électrolyte) se trouvent portées à des potentiels différents.

Une pile électrochimique se met alors en place et elle est constituée :

- D'une anode, où se produit l'oxydation du métal, qui se corrode et se dissout suivant la réaction :



Dans un phénomène de corrosion, les deux réactions précédentes se produisent simultanément à un potentiel appelé potentiel de corrosion (E_{cor}) (D.Brasher et al, 1968).

1.2.2.c. Corrosion bactérienne :

La corrosion microbienne ou corrosion bactérienne Ces deux derniers termes sont retenus dans la norme ISO 8044 (1999)) correspond à la détérioration accélérée d'un matériau due à la présence de biofilms à sa surface (BeechI.B., 2004). Toute surface dans

un environnement non stérile peut être colonisée par des microorganismes qui peuvent former un biofilm. Plus de 99% des bactéries se développent en biofilms (Coghlan.A, 1996) sur une grande variété de surfaces telles que les métaux, les plastiques, les tissus vivants (humains et végétaux), les surfaces minérales (pierres, bétons). Un biofilm peut être constitué d'une seule espèce bactérienne ou de plusieurs espèces de bactéries mais aussi de champignons, algues, protozoaires (Lock.M.A, 1993).

1.3. Envergure du phénomène de corrosion :

Ce phénomène quel que soit son type a une très grande importance économique puisqu'actuellement au niveau mondial on estime que la corrosion détruit un quart de la production annuelle d'acier, soit 5 tonnes par seconde. De plus les pertes indirectes causées par la corrosion sont souvent supérieures aux pertes directes. Si l'on doit par exemple arrêter une installation pour intervenir sur une tuyauterie corrodée, le coût de la pièce défectueuse sera souvent très faible comparé au coût global de l'intervention et aux éventuelles pertes dues à l'arrêt de la production. (Helie.M, 2015)

De plus ce phénomène met en danger la sécurité des équipements qui, à travers la corrosion peuvent donner lieu à des conséquences catastrophiques prenant comme exemple : les récipients sous pression, chaudières, les récipients métalliques contenant des substances toxiques, lames de turbines, ponts, avions et mécanisme de direction automobile, la sécurité est une priorité dans le design d'un équipement par exemple pour un usage au nucléaire.

Enfin, le troisième axe est la conservation des ressources naturelles des métaux car ces ressources ne sont pas inépuisables, le gaspillage de ces ressources implique de la perte d'énergie et d'eau et peut être source de pollution de l'environnement.

L'aspect économique est le facteur primaire qui motive la recherche sur la corrosion. Les pertes engendrées par ce phénomène dans les industries ainsi que dans d'autres filières reviennent à plusieurs milliards de dollars annuellement. (Uhlig.I, 1970)

1.4. Les facteurs de la corrosion :

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau 1.1) (Orlowski.P, 1973)

Tableau 1.1 : Les principaux facteurs de corrosion

Milieu d'attaque	Concentration d'un réactif
	Impuretés
	Teneur en oxygène
	pH
	Température
	Pression- agitation- vitesse d'écoulement
	Particules solides
	Evolution avec le temps- renouvellement
Nature du métal	Composition du métal ou de l'alliage
	Procédé d'élaboration
	Impuretés
	Traitement thermique
	Structure physico-chimique
	Ecroûissage
Condition d'emploi	Etat de surface
	Moyen de protection
	Sollicitations mécaniques
	Courants vagabonds
	Formes de pièce
	Condition d'entretien
	Emploi d'inhibiteurs
	Soudures, brasure, contact de métaux différents
	Rivetage, agrafage par recouvrement
	Effets biologiques
	Influence du temps
Condition d'entretien	
Tensions mécaniques	
Températures (variations brusques possibles)	
Modification des enduits de protection	

1.5. Les différentes formes de corrosion :

Il existe deux types de corrosion, la corrosion généralisée ou uniforme et la corrosion localisée.

1.5.1. Corrosion généralisée ou uniforme :

Elle se caractérise par l'attaque sur toute la surface de l'échantillon exposée au milieu. Cette usure se reconnaît au relief de la surface, aux aspérités de la couche brunâtre d'oxyde, pour le fer, répartie sur toute la surface exposée. Ce type d'attaque est responsable de la perte la plus élevée en tonnage d'acier. (Lamoureux.J.J, 1994)

La corrosion uniforme est relativement facile à quantifier par des mesures de perte de masse ou d'épaisseur et sa progression sur une structure en service peut être suivie par des contrôles périodiques. (William.D et Callister.Jr, 2001)

1.5.2. Corrosion localisée :

C'est la forme la plus insidieuse et elle ne peut être évaluée convenablement par le calcul de son taux. En effet, pour une perte de poids minimale, la corrosion localisée peut être catastrophique, par la mise hors service d'une partie d'équipement. Ce type de corrosion inclut les piqûres, l'aération différentielle et l'attaque microbienne. (Lamoureux.J.J, 1994)

1.5.2.a. Corrosion par piqûre

Cette forme de corrosion localisée se traduit par des petits points de corrosion à la surface du matériau d'où le nom de corrosion par piqûre. (Helie.M, 2015)

1.5.2.b. Corrosion caverneuse :

La corrosion caverneuse ou corrosion par effet de crevasses est un phénomène de corrosion localisée qui se développe dans des zones confinées, telles que les interstices et les recoins, dans lesquels le transfert des espèces est limité à cause de la géométrie du système. (Laycock.N.J et al, 1997)

1.5.2.c. Corrosion par couplage galvanique :

Elle est due à un contact entre des matériaux de nature différente exposés au même milieu conducteur appelé électrolytique. Cette situation est appelée « couplage galvanique », la corrosion galvanique fonctionne comme une pile constituée de deux électrodes plongées dans une solution électrolyte qui est en général une solution diluée d'acide.

Les deux électrodes sont reliées extérieurement par un circuit électrique qui assure la circulation des électrons. (William.D et Callister.Jr, 2001)

1.5.2.d. Aération différentielle :

Cette forme de corrosion localisée se reconnaît à la nature de l'attaque et à sa localisation. L'analyse des produits de corrosion, comme dans le cas des piqûres, démontrera qu'il s'agit d'une attaque en milieu acide et d'un procédé autocatalytique (Lamoureux.J.J, 1994)

1.5.2.e. Corrosion-Erosion :

La corrosion érosion se caractérise en apparence par des cannelures en surface, ravins vagues, cratères. Elle se manifeste habituellement suivant des directions privilégiées. Il faut distinguer l'érosion de la corrosion-érosion car l'érosion résulte d'un effet purement mécanique.

La corrosion érosion implique un accroissement de la vitesse de détérioration, en raison du mouvement relatif du fluide et de la surface métallique. Le métal est éliminé en surface sous forme d'ions dissous, ou encore, sous forme de produits solides de corrosion, balayés mécaniquement de la surface métallique.

Tous les métaux et alliages sont susceptibles à la corrosion-érosion, de même que pratiquement tous les types de milieux peuvent l'engendrer (Lamoureux.J.J, 1994). La corrosion érosion est tout fois particulièrement connue pour le cuivre en milieu marin. (Helie.M, 2015)

1.5.2.f. Corrosion-Cavitation :

La corrosion cavitation désigne la dégradation progressive du matériau sous l'action conjuguée de la corrosion et de l'implosion de bulles de cavitation. Le phénomène de cavitation, bien connu en mécanique des fluides, consiste en la formation de bulles dans un écoulement turbulent suite à une diminution locale de la pression en dessous de la tension de vapeur du fluide.

Lorsque ces bulles atteignent une zone où la pression est plus forte, elles implosent en produisant une onde de choc. Cette dernière induit une fatigue locale du matériau

conduisant à des ruptures répétées du film passif et à une attaque localisée. Ce phénomène affecte particulièrement les hélices de navires et les parties rotatives de pompes ou de turbines hydrauliques. (Helie.M, 2015)

1.5.2.g. Usures dues aux contraintes :

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique ;

La corrosion sous contrainte est caractérisée par un temps d'incubation. Plus la contrainte est élevée, plus le temps d'incubation est court. Les fissures s'amorcent ensuite et se propagent alors d'une façon relativement rapide.

Les fissures sont initiées par des défauts de surface, elles peuvent être intergranulaires ou transgranulaires, simples ou branchées suivant l'environnement et la structure du métal. Leur propagation est perpendiculaire à la direction de la contrainte. (D.Brasher et all, 1968) On distingue : la corrosion sous tension, la corrosion par fatigue et l'attaque et fragilisation par hydrogène.

- **Corrosion sous tension**

La corrosion sous tension se présente sous forme de fissures intergranulaire et transgranulaires. Les premières semblent suivre le contour des limites de grain tandis que les secondes semblent s'étirer indifféremment des limites de grain. Ces deux types de fissures peuvent se trouver dans un même alliage, en fonction de l'environnement et de la structure métallique.

Les fissures sont habituellement perpendiculaires aux contraintes et possèdent une branche unique ou plusieurs branches suivant la composition du milieu, la composition et la structure du métal.

Ces contraintes viennent de deux sources : les charges appliquées et les contraintes résiduelles, dues aux soudures et au travail à froid. L'attaque du métal ne se fait pas uniformément sur toute la surface, mais apparaît par une rupture ou une cassure du métal. (Lamoureux.J.J, 1994)

- **Corrosion par fatigue**

Un métal peut se rompre soit par fatigue pure, soit par corrosion par fatigue. Il est habituellement assez simple de reconnaître le type de fracture d'un échantillon. En effet, la surface de l'échantillon fracturé, du fait d'une corrosion par fatigue, est piquée de fines fissures qui sont visibles au fond des piqûres. Ces fissures sont perpendiculaires aux contraintes. Lorsqu'elles ne peuvent être aperçues avec une loupe, il est possible de les rendre visibles par des ressuants ou des particules magnétiques. Ainsi, cette fracture diffère de celle causée par la fatigue qui ne présente qu'une fissure simple. (Lamoureux.J.J, 1994)

- **Attaque et fragilisation par hydrogène**

Cette forme d'attaque localisée est décrite parmi les usures dues aux contraintes, car son mécanisme fait intervenir des pressions suffisamment importantes pour faire éclater une tôle. De plus, la pénétration de l'hydrogène entraîne une baisse des caractéristiques mécaniques des matériaux.

Le mécanisme de ce type de rupture découle de la relative diffusion de l'hydrogène atomique et moléculaire à travers le métal. L'hydrogène atomique se diffuse très rapidement, contrairement à l'hydrogène moléculaire. Le premier peut provenir des réactions de corrosion, de la réaction cathodique de la protection du même nom ou de l'électrodéposition.

L'hydrogène atomique provenant d'une de ces sources, peut se diffuser dans le métal avant de se combiner à sa surface pour former de l'hydrogène moléculaire. Cet hydrogène atomique se diffuse à travers l'acier. Si ces atomes trouvent un vide dans le métal, ils y pénètrent et se combinent pour former de l'hydrogène moléculaire qui ne peut plus se diffuser (Lamoureux.J.J, 1994)

1.6. Méthode d'évaluation de la corrosion :

1.6.1. Méthodes classiques

La vitesse de corrosion peut être exprimée en termes de perte de masse, de réduction d'épaisseur ou de densité de courant. Elle peut être simplement définie à partir des analyses suivantes :

1.6.1.a. Mesures de perte de masse (La gravimétrie) :

La méthode présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, et de ne pas nécessiter un appareillage important, son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant un temps t d'immersion dans une solution corrosive à température constante. (Jaubert.L, 2004)

1.6.1.b. Mesure de perte d'épaisseur :

Effectuée par mesure directe, elle nécessite d'avoir accès à la surface se corrodant. Des mesures ultrasonores facilitent l'obtention de l'information, qui reste cependant ponctuelle, tant du point de vue géométrique que temporel. (Jaubert.L, 2004)

1.6.2. Méthodes électrochimiques

Il est également possible de définir le courant de corrosion par voie électrochimique. Les trois méthodes suivantes sont les plus utilisées :

1.6.2.a. Courbe de polarisation :

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact de l'électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, les résistances de polarisations (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique.

Le tracé des courbes de polarisation « intensité-potentiel » peut se faire soit en faisant varier le potentiel en partant de E_{corr} (A. Caprani, 1975) et en mesurant le courant de corrosion. Soit en faisant varier le courant de corrosion et mesurant le potentiel E_{corr} .

1.6.2.b. Méthode des droites de Tafel :

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $I = f(E)$ de Butler-Volmer.

$$I = I_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{\text{anodique}} \right) - \exp \left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_{\text{cathodique}} \right) \right) \quad (\text{Équation 1.5})$$

Avec :

- ✓ I : densité de courant (en A.cm^{-2})
- ✓ I_0 : densité de courant d'échange (en A.cm^{-2})
- ✓ α : coefficient de symétrie ou coefficient de transfert de charge qui est adimensionnel ($0 < \alpha < 1$).
- ✓ $\eta = E_{\text{corr}} - E_{\text{eq}}$
- ✓ E_{corr} : Potentiel de l'électrode (V).
- ✓ E_{eq} : Potentiel d'équilibre déterminé par l'équation de Nernst (V).
- ✓ T : température (en K)
- ✓ n : nombre d'électrons intervenant dans l'étape déterminant la vitesse de réaction
- ✓ F : constante de Faraday (en C.mol^{-1})
- ✓ R : constante des gaz parfaits (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log i$ (densité de courant) = $f(E)$ (figure 1.2), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} (A.cm^{-2}).

A partir de la loi de Faraday ($I = n.F.V$), il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion :

$$V_{\text{corr}} = i_{\text{corr}} \cdot t \cdot M / n \cdot F \cdot \rho \quad (\text{Équation 1.6})$$

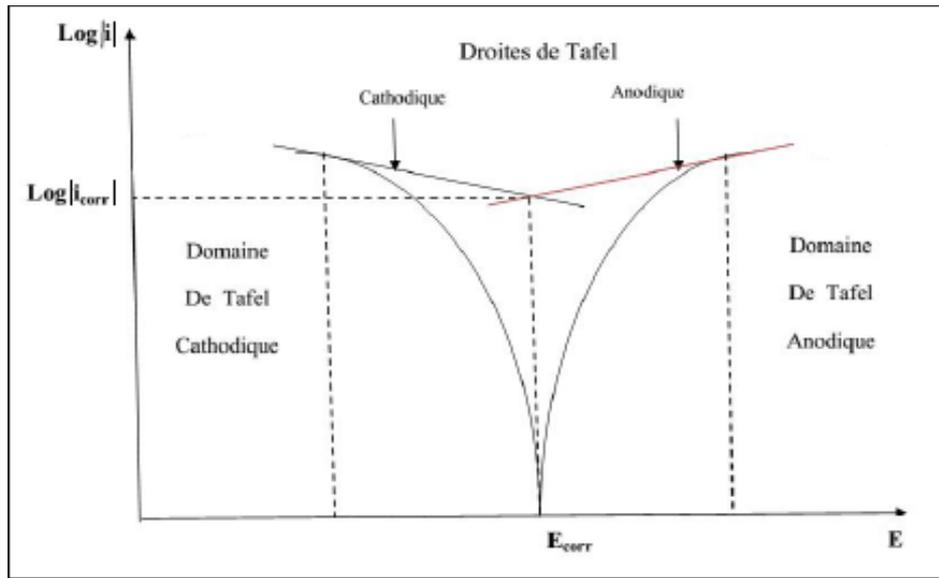


Figure 1.1: Courbe courant-tension donnant les droites de Tafel

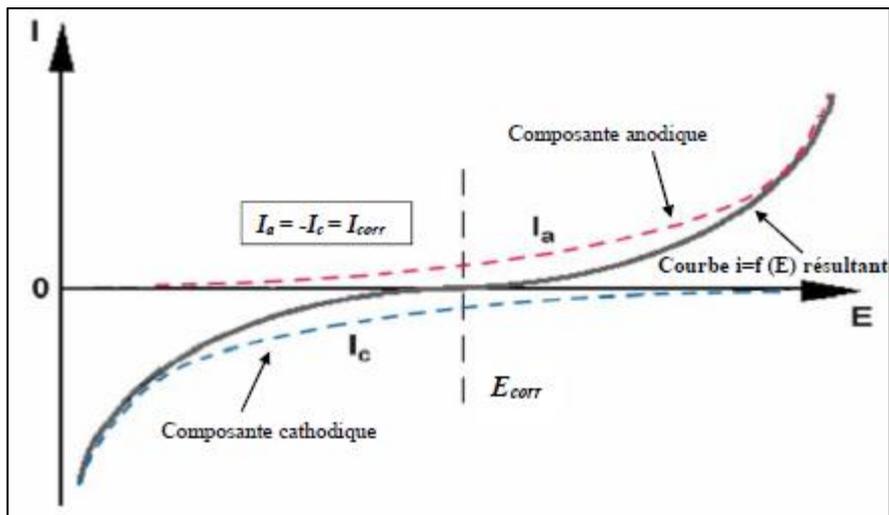


Figure 1.2: Courbe expérimentale de polarisation $i=f(E)$

Elle consiste à mesurer la résistance de polarisation R_p , qui est la pente (dE/dI) à $I = 0$ de la courbe stationnaire tracée au voisinage du potentiel de corrosion. La mesure expérimentale est rapide, en réalisant des cycles de polarisation pour des faibles surtensions (de l'ordre de ± 20 mV) autour du potentiel de corrosion E_{corr} .

La relation entre cette résistance et le courant de corrosion est établie à partir de l'équation de Butler-Volmer (Equation 1.9) et elle nécessite donc les mêmes hypothèses

que la méthode des droites de Tafel. Le courant de corrosion peut finalement être simplement exprimé :

$$I_{\text{corr}} = B/R_p \quad (\text{Équation 1.7})$$

Avec :

- ✓ $B = \text{constante} = \beta_a \cdot \beta_c / 2,3(\beta_a + \beta_c)$
- ✓ β_a et β_c coefficients de Tafel.
- ✓ $\beta_a = \frac{R.T}{\alpha.n.F}$ et $\beta_c = \frac{R.T}{(1-\alpha).n.F}$ (Jaubert.L, 2004)

1.7. Diagramme d'équilibre de POURBAIX de l'acier :

Pourbaix a montré, à partir des données thermodynamiques, que le comportement d'un métal dans un système simplifié tel que l'eau à 25°C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-pH. Dans le cas du fer, les diagrammes potentiel-pH des systèmes fer-H₂O à 25°C font apparaître trois domaines :

- **Un domaine de corrosion** : en solution acide, les diagrammes prévoient la dissolution du fer avec la formation d'ions ferreux Fe⁺² et des ions ferriques Fe⁺³.
- **Un domaine de passivité** : la corrosion du fer permet la précipitation d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent ces matériaux en réduisant considérablement la vitesse de corrosion en formant le Fe₂O₃ et le Fe₃O₄.
- **Un domaine d'immunité** où la forme la plus stable est le métal. (Pourbaix,M, 1963)

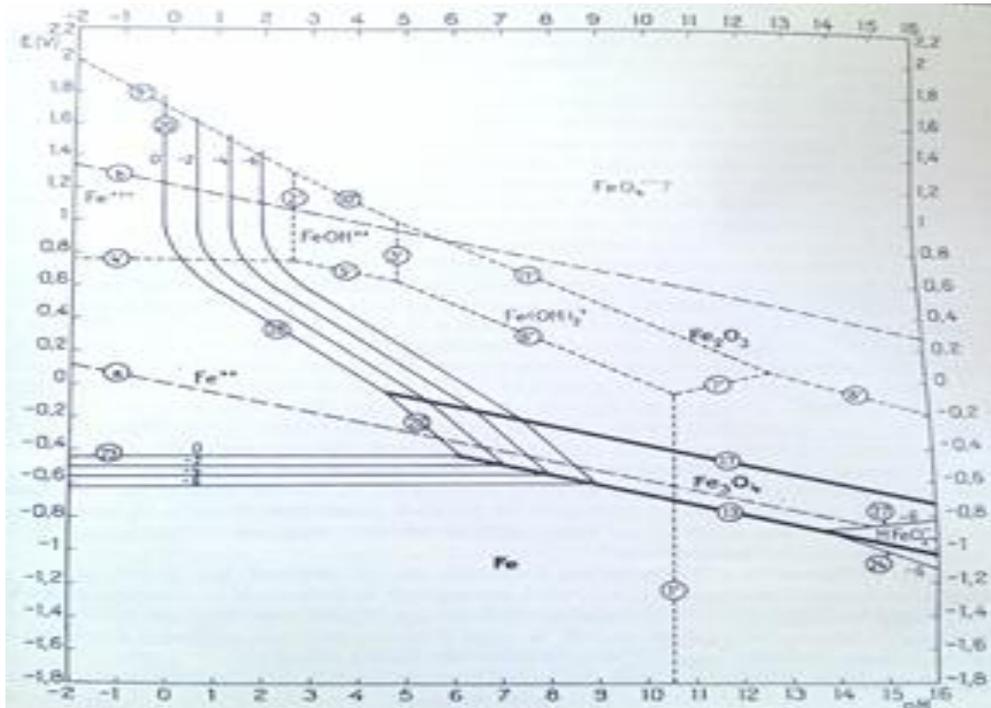


Figure 1.3 : Diagramme de Pourbaix pour le système Fe-H₂O à 25°C. (Pourbaix, M, 1963)

1.8. Moyens de lutte contre la corrosion :

Pour lutter contre la corrosion plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci-après (Landolt, D, 1997):

1.8.1. Prévention par une forme adaptée des pièces :

En donnant une forme adaptée aux objets, le concepteur peut diminuer les risques de corrosion. En effet, la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante

Les formes les plus simples permettent une meilleure protection, car on peut les entretenir plus facilement. (Landolt, D, 1997)

1.8.2. Prévention par un choix judicieux des matériaux :

- Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants :
- Domaine d'utilisation,
- Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques,
- Traitements sélectionnés,

- Prix et disponibilité des matériaux. (Reby.M, 1997)

1.8.3. Protection par revêtements ;

1.8.3.a. Revêtement métallique :

Il existe deux types de revêtements métalliques suivant les places relatives qu'occupent dans la classification électrochimique le métal de revêtement et le métal à protéger.

Ainsi, dans le cas d'acier les revêtements de zinc, cadmium et aluminium sont anodiques ; les revêtements de plombs, étain, nickel cuivre argent, or, rhodium, platine sont cathodiques. On cherche à effectuer des revêtements aussi étanches que possible. Si une discontinuité apparaît dans le revêtement, le comportement du couple électrochimique formé dépend de la nature des métaux qui le constituent. (Bernard.J, 2002)

1.8.3.b. Revêtement non métallique

Il s'agit principalement des peintures et des matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités, imperméabilité à l'eau et aux gaz, grande adhérence, stabilité chimique.

1.8.4. Protection électrochimique

Parmi les moyens employés pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle. On distingue :

- La protection cathodique qui consiste à abaisser le potentiel d'électrode du métal, cathodiquement, une anode installée dans le même électrolyte est utilisée. Les anodes peuvent être de deux types : soit des anodes ayant un potentiel plus électronégatif que le métal à protéger (anode sacrificielle), soit des anodes couplées à un générateur de tension continue imposant une différence de potentiel entre les deux métaux (méthode à courant imposé).

- La protection anodique, d'origine plus récente, repose sur l'aptitude à la passivation du matériau dans le milieu considéré. (Landolt.D, 1997)

1.8.5. Protection par inhibiteurs :

La plupart du temps il est impossible de modifier la nature, de l'environnement dans lequel le métal se trouve seule l'addition de faibles quantités d'un corps appelé inhibiteur de corrosion, peut être faite dans le but de diminuer la vitesse de corrosion. (Lamoureux.JJ, 1994)

Chapitre 2 :
Inhibiteurs de corrosion

Chapitre 2 : Inhibiteurs de corrosion

2.1. Définition de l'inhibiteur de corrosion :

La définition d'un inhibiteur de corrosion retenue par la « National Association of Corrosion Engineers » (NACE) est la suivante : « Un inhibiteur est une substance qui, ajouté à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact du milieu » (Nace Glossary of Corrosion terms, 1965)

Un inhibiteur est donc une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger. Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur, et les eaux de refroidissement. (Helie.M, 2015)

En outre, un inhibiteur ou un mélange d'inhibiteur peut être couplé à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage pour une haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc. (FIAUD, 1990)

2.2. Propriétés

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. (Godinez.M, 2004.)

En plus de cela un inhibiteur de corrosion doit respecter les normes de toxicité mais aussi avoir un coût acceptable par rapport à son domaine d'application.

2.3. Conditions d'utilisation

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés comme unique moyen de protection :

- Soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion tel que :
 - ✓ Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
 - ✓ L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire)

2.4. Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme d'action de l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur ou pourcentage d'efficacité d'inhibition s'exprime selon l'équation (I.11) suivante :

$$\%IE = ((i_{\text{corr}} - i_{\text{corrinh}}) / i_{\text{corr}}) \cdot 100 \quad (\text{Équation 1.8})$$

Avec :

- ✓ %IE : Efficacité d'inhibition
- ✓ i_{corr} : courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur de corrosion
- ✓ i_{corrinh} : courant de corrosion en présence d'inhibiteur de corrosion

2.5. Classement des inhibiteurs :

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons (figure 1.4)

- ✓ Par domaine d'application
- ✓ Par réaction partielle
- ✓ Par mécanisme réactionnel (Landolt.D, 1997)

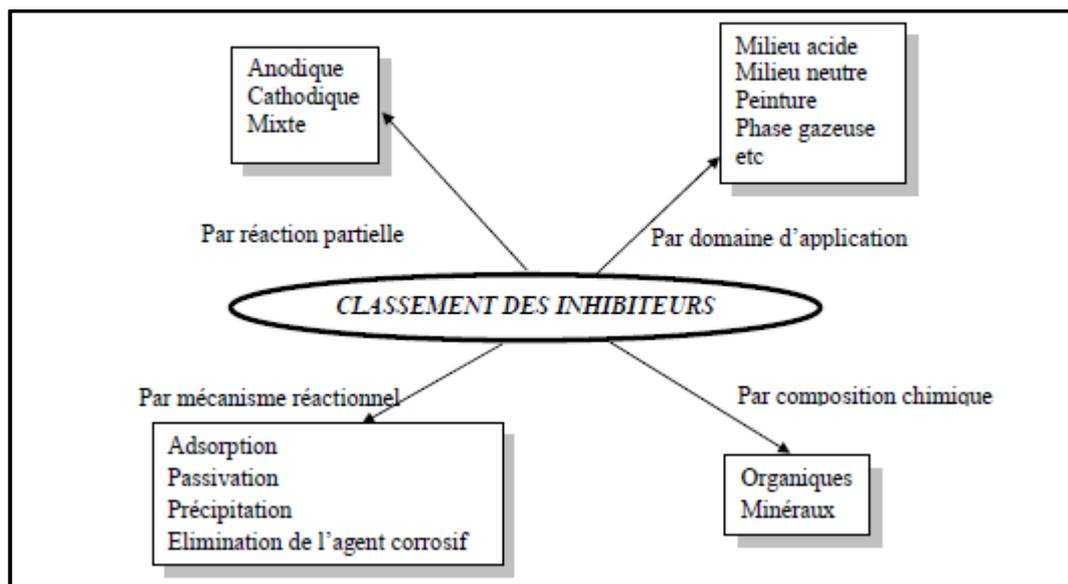


Figure 1.4: Classement des inhibiteurs de corrosion (Landolt.D, 1997)

2.5.1. Classification selon le domaine d'application :

Il n'existe pas de système d'inhibiteur universel et chaque situation doit faire l'objet d'une analyse englobant l'ensemble des matériaux présents, la teneur en sels, le pH, la concentration en oxygène. (Helie.M, 2015)

En milieux aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de l'acier lors du décapage. (Landolt.D, 1997)

Dans la classification relative à la formulation des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux.

2.5.1.a. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). (Rozenfeld.I.L, 1981) (Nathan.C.C, 1973)

2.5.1.b. Les inhibiteurs organiques :

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée, en dépit des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. (Fiaud.C, 2002)

2.5.2. Classification par les réactions électrochimiques partielles :

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on distingue trois types d'inhibiteurs :

2.5.2.a. Les inhibiteurs anodiques ou passivants :

Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur. La concentration en inhibiteur doit être suffisante pour atteindre l'intensité critique de passivation. (Helie.M, 2015)

2.5.2.b. Les inhibiteurs cathodiques

Au contraire des précédents, l'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. (Helie.M, 2015)

2.5.2.c. Les inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives. Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante. (Quraishi.M.A, 1999)

Les inhibiteurs mixtes (regroupant alors les deux premières propriétés) qui diminuent la vitesse des deux réactions partielles (sens positif et négatif), mais ils modifient peu le potentiel de corrosion. (Landolt.D, 1997)

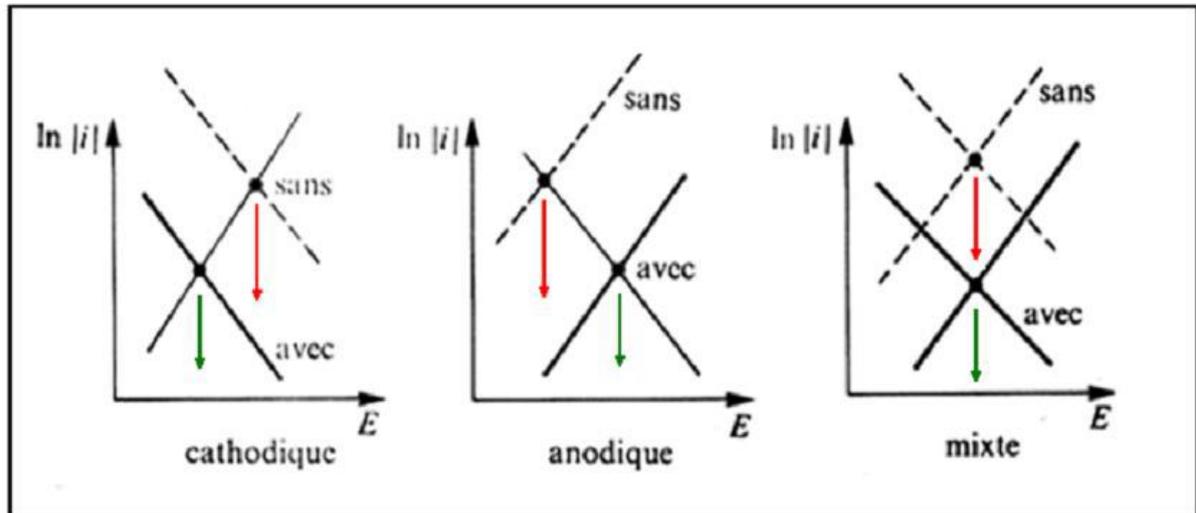


Figure 1.5 : Diagramme montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion

2.5.3. Classification selon le mécanisme d'inhibition :

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition par :

2.5.3.a. Les inhibiteurs agissant par adsorption

Sont en général des inhibiteurs organiques. La corrosion peut être ralenti suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal, le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes adsorbées exprimées par un isotherme d'adsorption. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide.

2.5.3.b. Les inhibiteurs agissant par passivation

Sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils déplacent la courbe de polarisation cathodique vers le haut ; mais ce déplacement doit être suffisant, pour se traduire effectivement, non par une augmentation, mais par une réduction du courant de corrosion.

Ce qui provoque la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. (Smith, 1943)

2.5.3.c. Les inhibiteurs agissant par précipitation

Provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formé lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates... (Smith, 1943)

2.6. Inhibiteurs de corrosion verts :

La plupart des composés synthétiques présentent une bonne action anticorrosion, En termes de protection, les inhibiteurs constituent un moyen pratique et économique pour lutter contre la corrosion (Sastri, 2011). Cependant, la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent causer des dommages temporaires ou permanents au système d'organes tels que les reins ou le foie, ou de perturber le système enzymatique dans le corps.

C'est pour cela qu'il y a une croissance de conscience ces dernières années pour utiliser des formulations peu toxiques et écologiquement amicales, à travers les principes de « la chimie verte ». (Shaheen.T, 2007)

C'est la chimie conçue pour réduire ou éliminer la production de matière dangereuse associée à la fabrication et l'application de produits chimiques. En conséquence des réglementations environnementales strictes ont été introduites dans beaucoup de parties du monde.

Les inhibiteurs doivent répondre conformément à trois critères pour qu'ils soient choisis comme inhibiteurs verts : la biodégradabilité, la bioaccumulation et la toxicité. Selon la Commission de Paris (PARCOM) : un inhibiteur vert idéal est non-toxique, biodégradable et non bio-cumulable. (Shaheen.T, 2007)

Très récemment de nombreuses alternatives écologiques inhibitrices de corrosion ont été développées, ceux-ci peuvent être :

- Des composés organiques,
- Des acides aminés,

- Des extraits de plantes, et
- Les métaux des terres rares.

Ce sont une source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs. Elles ont les sources d'ingrédients riches qui ont une efficacité d'inhibition très élevée.

2.7. Utilisation des inhibiteurs verts dans le monde :

Les inhibiteurs écologiquement toxiques sont quelquefois connus sous le nom d'inhibiteurs gris et les inhibiteurs amis de l'environnement sont appelés inhibiteurs verts.

Très récemment de nombreuses alternatives écologiques inhibitrices de corrosion ont été développées. Ce sont une source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs.

Saleh et al ont rapporté que l'extrait d'Opuntia, les feuilles d'Aloe Vera, les écorces d'orange et de mangue donnent une protection adéquate aux aciers dans un milieu contenant entre 5% et 10% HCl à 25-40°C. En fait, les premiers brevets enregistrés pour les inhibiteurs de corrosion utilisés ont été pour des produits naturels comme la farine, la levure etc. ou pour des produits de l'industrie d'alimentation pour stopper la corrosion du fer en milieu acide (Salah.R.M, 1982).

Khamis et al ont montré que des herbes (coriandre, hibiscus, anis, cumin noir et cresson) peuvent être envisagées comme nouveaux types d'inhibiteurs verts pour l'anticorrosion de l'acier en milieu acide (Khamis.E, 2002).

Les inhibiteurs verts constitués d'extraits de plantes telles que l'huile de romarin ont été testés comme inhibiteurs de corrosion (M Bendahou, 2006). Le principal constituant de l'huile de romarin est le 1,8-cinéole. Les études de polarisation électrochimiques ont montré que l'huile de romarin est un inhibiteur cathodique avec un taux d'inhibition de 73% à une concentration de 10 g / L.

L'extrait d'olive (*Oleo europaea L.*) fonctionne à la fois comme un antitartre pour le dépôt de carbonate de calcium et comme un inhibiteur de l'acier dans une solution de saumure alcaline de chlorure de calcium. (Khamis.E A. , 2008).

Chapitre 3 :
Extraction des feuilles
d'olivier sauvage

Chapitre 3 : Extraction des feuilles d'olivier sauvage

3.1. La matière végétale

3.1.1. L'olivier :

L'olivier fait partie de la famille des oléacées, il était et il est toujours principalement cultivé pour ses olives. (Wagner.W.L, 1999)

L'espèce *Olea europaea* L. a été nommée par Linné en raison de son aire géographique, c'est l'unique espèce du bassin méditerranéen représentative du genre *Olea*.

On distingue deux sous-espèces, l'olivier cultivé ou olivier commun (*Olea europaea sativa*.) et l'olivier sauvage ou oléastre (*Olea europaea sylvestris*). (Kohler.F.E, 1887)

3.1.2. Description botanique :

L'olivier fait partie de la famille des Oléacées qui comprend, entre autres, les lilas, les troènes et les frênes ainsi que nombreux arbustes comme les forsythias et les jasmins. Cet arbre est typiquement méditerranéen de 6 à 8 mètres de hauteur, à tronc tortueux et à écorce grisâtre crevassée. Les feuilles sont blanches argentées à la face inférieure, vertes grisâtre à la face supérieure, opposées, persistantes, coriaces, lancéolées.

Les feuilles de l'olivier sauvage sont de courte longueur, de largeur moyenne. Les fruits de la plupart des oliviers sauvages ont une forme elliptique, et avec un faible poids. (Hannachi.H, 2008) Les feuilles en moyenne trois ans puis jaunissent et tombent, principalement en été.

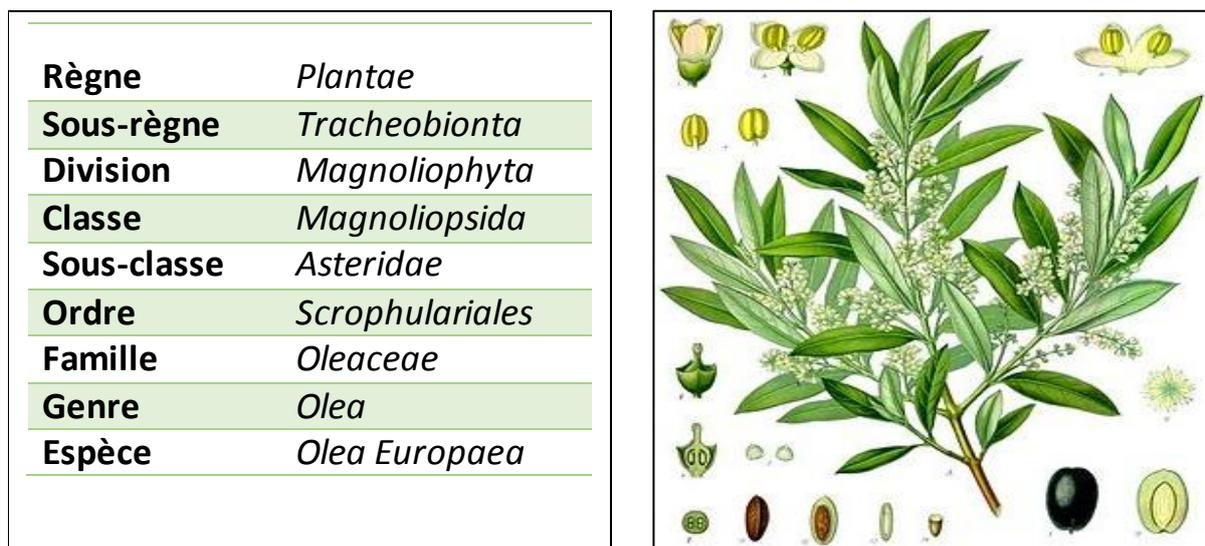


Figure 1.6 : Aspects morphologiques de l'*Olea Europaea* (Cronquist (1981))

3.1.3. Composition des feuilles d'olivier :

La composition chimique des feuilles varie en fonction de nombreux facteurs : variété, conditions climatiques, époque de prélèvement, âge des plantations (Nefzaoui A., 1995).

Le principal constituant des feuilles d'oliviers est l'oleuropéine qui est un glucoside présent dans le fruit, la feuille et l'écorce, il a été découvert en 1908 par Bouquetot et Vintilensco. On trouve aussi des triterpènes (acide oléanique et son dérivé hydroxylé), des flavonoïdes (Nutoside, mono et diosides de flavones), du mannitol, de la choline, des lipides neutres et des sels minéraux (l'calcium entre autres).

Les feuilles sont particulièrement riches en carbohydrates, La matière organique est constituée par des protéines, des lipides, des monomères et polymères phénoliques (tel que les tannins) et principalement par des polysaccharides (tel que cellulose, hémicelluloses).

Le Tableau (1.2) montre la composition chimique globale selon différents auteurs.

Tableau 1.2 : Composition chimique globale des feuilles d'olivier
(exprimé en g par 100 g) selon plusieurs auteurs

Composition (en %)	Boudhrioua et al., 2009	Erbay et Icier, 2009	Martin-Garcia et al., 2006	Garcia-Gomez et al., 2003	Fegeros et al., 1995
Eau	46,2-49,7 a	49,8 a	41,4 a	nd	44,0 a
Protéines	5,0-7,6 a	5,4 a	7,0 b	nd	nd
Lipides	1,0-1,3 a	6,5 a	3,2 b	6,2 b	nd
Minéraux	2,8-4,4 a	3,6 a	16,2 b	26,6 b	9,2 b
Carbohydrates	37,1-42,5 a	27,5 a	nd	nd	nd
Fibres brutes	nd	7,0 a	nd	nd	18,0 b
Cellulose	nd	nd	nd	19,3 b	11,4 b
Hémicellulose	nd	nd	nd	25,4 b	13,3 b
Lignin	nd	nd	nd	30,4 b	14,2 b
Polyphénols totaux	1,3-2,3 b	nd	2,5 b	nd	nd
Tannins solubles	nd	nd	nd	nd	0,3 b
Tannins condensés	nd	nd	0,8 b	nd	1,0 b

a : correspond aux valeurs exprimées par rapport à la masse fraîche des feuilles d'olivier.

b : correspond aux valeurs exprimées par rapport à la masse sèche des feuilles d'olivier.

nd : valeur non déterminée

3.1.4. Les antioxydants :

3.1.4.a. Définition d'un antioxydant :

Un antioxydant est défini comme une substance qui, ajoutée à faible dose à un produit naturellement oxydable à l'air, est capable de ralentir ou d'inhiber le phénomène d'oxydation. (Shimizu.H, 2004)

Le terme antioxydant (anti-oxygène) était à l'origine utilisé pour désigner les substances chimiques qui empêchent les réactions avec l'oxygène. À la fin du XIX^{ème} siècle et au début du XX^{ème} siècle, les propriétés des antioxydants ont été largement étudiées pour leur utilisation dans les procédés industriels afin de réduire par exemple la corrosion des métaux, la vulcanisation du caoutchouc et la polymérisation des carburants dans les moteurs à explosion.

3.1.4.b. Mécanismes d'action des antioxydants :

D'une manière générale, un antioxydant peut empêcher l'oxydation d'un autre substrat en s'oxydant lui-même plus rapidement que celui-ci. Un tel effet résulte d'une structure de donneurs d'atome d'hydrogène ou d'électrons souvent aromatiques cas de dérivés du phénol. En plus leurs radicaux intermédiaires sont relativement stables du fait de la délocalisation par résonance et par manque de positions appropriées pour être

attaqué par l'oxygène moléculaire. Les antioxydants sont en fait des agents de prévention, ils bloquent l'initiation en complexant les catalyseurs, en réagissant avec l'oxygène, ou des agents de terminaison capables de dévier ou de piéger les radicaux libres, ils agissent en formant des produits finis non radicalaires. D'autres en interrompant la réaction en chaîne de peroxydation, en réagissant rapidement avec un radical d'acide gras avant que celui-ci ne puisse réagir avec un nouvel acide gras. Tandis que d'autres antioxydants absorbent l'énergie excédentaire de l'oxygène singlet pour la transformer en chaleur. (Hellal Z, 2011)

3.2. Classification des antioxydants :

3.2.1.a. Classification des antioxydants par rapport à leur mécanisme d'action :

- **Les antioxydants primaires :**

Plusieurs noms ont été attribués à ce groupe par exemple, antioxydants primaires, chain breaking, piégeur des radicaux libres. Ce genre d'antioxydants peut inhiber la réaction d'initiation et la propagation de l'oxydation en participant au processus d'oxydation et en convertissant les radicaux libres vers leurs formes inactives. Les antioxydants primaires sont généralement des composés phénoliques (AH) capables de donner un atome d'hydrogène au radical libre et le convertir en un composé stable non radicalaire. (Frankel.N et Meyer.ESA, 2000)

- **Les antioxydants secondaires :**

Les composés de ce groupe sont catalogués comme préventifs ou antioxydants secondaires. Avec quelques exceptions, les antioxydants secondaires sont généralement reliés à l'inhibition de facteurs initiant l'oxydation. Le groupe II inclut : des chélateurs de métaux pro-oxydatifs, des désactivateurs de l'oxygène singulet, des piégeurs de la molécule d'oxygène, inhibiteurs des enzymes pro-oxydative, enzymes antioxydantes et destructeurs des hydroperoxides. (Miller.J Sampson.J P.Candeias.L et al, 1996)

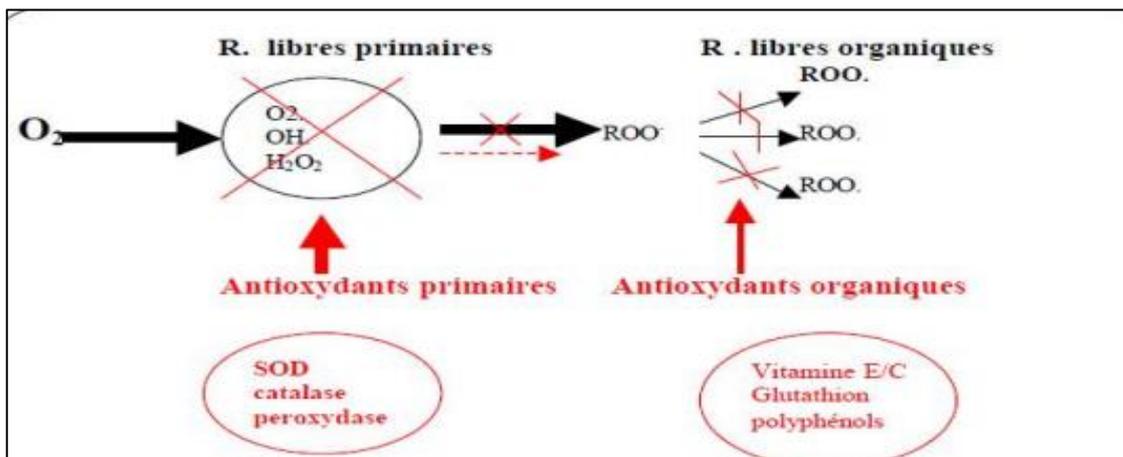


Figure 1.7: Les systèmes de défense contre les radicaux libres (Binov, 2001)

3.2.1.b. Classification des antioxydants suivant la nature chimique :

Les antioxydants sont classés dans trois catégories différentes :

- **Les antioxydants de synthèses :**

Les antioxydants synthétiques sont généralement préparés en laboratoire, et principalement à partir de composants chimiques (Lyly.M et Pelli.K, 2003). Vu leur efficacité, leur faible coût et leur disponibilité (GuoL. et al, 2006) par rapport aux antioxydants naturels (Lugasi A. et al, 2003), ils sont largement utilisés dans les aliments comme additifs dans le but de prévenir la rancidité (GuoL. et al, 2006) Les antioxydants de synthèses sont introduits dans toutes les formulations contenant des corps gras insaturés et parfois aussi dans des phases aqueuses ou se trouvent des extraits végétaux riches en oxydases. (Perrin.J.L, 1992)

- **Les antioxydants synergiques**

Ce sont des molécules qui améliorent l'action de certains antioxydants. Ce qui se traduit souvent par un accroissement de la période de protection, parmi eux se trouvent : Les acides lactique, tartrique et orthophosphorique et leurs sels de sodium, potassium ou calcium. (Marie-Claude Martini, 1992)

3.2.2. Détermination de l'activité antioxydante :

Il existe plusieurs méthodes pour évaluer l'activité antioxydante d'un composé, Elles peuvent être classées en deux groupes selon deux mécanismes : soit par le transfert d'atome d'hydrogène, soit par le transfert d'un simple électron (Sanchez-Moreno.C, 2002). (Huang, 2005) Les techniques du premier groupe sont employées pour évaluer la

peroxydation lipidique en utilisant un substrat lipidique ou lipoprotéique. La quantification de cette propriété est exprimée par la mesure du degré d'inhibition de l'oxydation (Sanchez-Moreno.C, 2002). Les méthodes du deuxième groupe sont celles qui interviennent dans la mesure de l'habilité du piégeage des radicaux libres.

Elles comportent le balayage du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), de l'acide hypochloreux

(HOCl), de l'hydroxyle ($\bullet OH$), des anions superoxyde ($O_2^{\bullet -}$), du peroxyde ($ROO\bullet$) et de l'oxyde nitrique ($NO\bullet$) (Sanchez-Moreno.C, 2002)

Citons quelques-unes de ces techniques :

- La méthode d'ABTS (2,2-azinobis (3-éthyle-benzothiazoline-6-sulphonate) ou TEAC (Capacité anti-oxydante équivalente de Trolox) (Miller N. J., 1993)
- La méthode du radical DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) (Brand-Williams W., 1995) ;
- La méthode photochimiluminescence (PCL) (Popov.I, 1987) ;
- La méthode d'hémolyse (Charfi.D, 1995).

3.3. L'extraction solide-liquide

L'extraction solide liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer ou de dissoudre par immersion dans un liquide ou par arrosage par un liquide un ou plusieurs composants (solide ou liquide) mélangés à un solide. C'est une opération très ancienne, utilisée pour retirer des plantes et de certains organes d'animaux des produits alimentaires, pharmaceutiques, colorants ou odoriférants, en vue de la production de breuvages, drogues, teintures ou parfums. (Leybros.J et Fremeaux.P, 1990)

L'extraction par solvant reste l'une des méthodes les plus utilisées dans les différentes industries qui utilisent des matières premières de nature végétale comme, par exemple :

- ✓ L'industrie agro-alimentaire : extraction du sucre à partir de la canne à sucre ou de la betterave sucrière, extraction de l'huile alimentaire à partir du tournesol.
- ✓ L'industrie pharmaceutique : extraction des vitamines à partir des différents fruits, des antibiotiques et des alcaloïdes à partir des plantes.

- ✓ L'industrie des parfums : extraction des produits aromatiques à partir des plantes, fleurs et racines.

3.3.1. Mécanisme de l'extraction solide liquide

Le liquide d'extraction appelé solvant, dissout un ou plusieurs composants cristallisés ou liquides, dénommés soluté(s), pour donner une solution ou extrait contenant le solvant et le soluté ainsi le solide épuisé est appelé résidu, inerte ou insoluble contenant très peu ou pas de soluté. (Leybros.J et Fremeaux.P, 1990)

Pour la thermodynamique, le corps solide est un mélange homogène à l'équilibre c'est à dire qu'il ne subit pas de modification en absence de perturbation extérieur. En extraction solide/liquide, l'apport d'une énergie thermique et mécanique crée un déséquilibre, les molécules actives présentes dans la plante (soluté) diffusent alors vers l'extérieur sous l'effet du gradient de concentration en soluté entre la solution au voisinage intime de la phase solide (plus concentrée) et la phase liquide. L'opération s'achève quand les concentrations des deux côtés deviennent égales.

Par contre si la phase liquide est continuellement renouvelée, la diffusion se poursuit jusqu'à épuisement de la phase solide

3.3.2. Facteurs influençant l'extraction solide-liquide :

L'extraction par solvant peut être influencée par plusieurs facteurs (Trambouz.P, 1975)

3.3.2.a. La nature et l'état du solide et du soluté :

Dans les matières végétales le soluté est généralement occlus dans des sites, d'où il est extrait par un mécanisme d'osmose ou de diffusion capillaire à travers les parois cellulaires. Plus la matière est divisée, plus la surface d'échange est grande et plus le parcours moyen du soluté est petit. La fragmentation fine s'impose lorsque le soluté est stocké dans un réseau d'inerte, mais une grande finesse du solide peut devenir un inconvénient.

3.3.2.b. Le taux de l'humidité du solide :

L'humidité influe négativement sur le rendement dans le cas d'utilisation des solvants hydrophobes. Leur immiscibilité à l'eau freine leur pénétration dans la cellule pour extraire les produits désirés.

3.3.2.c. La nature du solvant :

- ✓ Le choix du solvant repose sur plusieurs paramètres :
- ✓ Sélectivité.
- ✓ Température d'ébullition peu élevée.
- ✓ Grande capacité de dissolution.
- ✓ Faible viscosité.
- ✓ Sécurité de manipulation (point d'éclair, inflammabilité, toxicité).
- ✓ Bas prix et possibilité de recyclage.

Les solvants recommandés sont, généralement, l'eau, l'éthanol et les mélanges eau-acétone, eau-méthanol, eau-éthanol, etc. (Julien.I et Gavend.G, 1980). L'utilisation des hydrocarbures aromatiques est strictement encadrée, vu leurs propriétés cancérigènes.

3.3.2.d. La température :

L'élévation de la température permet généralement d'augmenter le rendement, en effet :

- La chaleur facilite l'extraction en perméabilisant les parois cellulaires par dénaturation,
- La gamme des hautes températures usuelles, augmente la solubilité des matières à extraire, Elle augmente les coefficients de diffusion,
- Enfin, elle diminue la viscosité des solvants d'extraction, ce qui facilite non seulement le passage du solvant à travers la masse de substrat solide, mais aussi les opérations ultérieures de séparation (Benamor.B, 2008)

Cependant, la température opératoire est limitée par les risques d'extraire des composés nuisibles, de dégradation thermique du soluté et par la sécurité de l'installation. Par conséquent, la température ne peut pas être augmentée indéfiniment et un compromis doit alors être déterminé pour optimiser l'extraction (Leybros.J, 1990)

3.3.2.e. L'agitation du fluide :

L'agitation mécanique des particules dans le solvant, qui permet leur maintien en suspension et l'homogénéisation du milieu, a un effet toujours favorable sur l'opération. Dans le cas de l'extraction aqueuse, l'agitation permet de réduire la résistance au transfert de solutés au niveau de l'interface solide liquide (couche limite) et d'augmenter le coefficient de transfert. (Dibert.K, 1989)

3.3.2.f. La durée d'extraction

Les quantités de substances extraites sont fonction du temps de séjour du matériel au sein du solvant (temps nécessaire à la pénétration du solvant à l'intérieur des vacuoles, dissolution du composé etc.) (Benamor.B, 2008) La durée d'extraction dépend du procédé utilisé et de l'objectif de l'extraction.

Si l'objectif est d'extraire toutes les substances chimiques présentes dans la matière végétale pour les identifier l'extraction doit être poussée vers des temps longs. Et si on s'intéresse au rendement tout en tenant compte de la consommation énergétique, la durée d'extraction est un optimum à déterminer.

3.3.3. Techniques extractives :

Il existe plusieurs techniques d'extraction des produits de haute valeur ajoutée présents dans les plantes. Ces techniques peuvent être dites *conventionnelles* (utilisées depuis longtemps) et *nouvelles* (développées plus récemment) . (Luque de Castro.M.D. et Garcia-Ayuso.L.E, 1998)

Parmi les techniques conventionnelles, on trouve l'entraînement à la vapeur (hydrodistillation), l'extraction par Soxhlet, l'extraction en mode batch et l'extraction assistée par sonication.

Dans la catégorie « techniques nouvelles » on peut citer l'extraction assistée par microondes, l'extraction accélérée par solvants, et l'extraction avec des fluides supercritiques. (Ziakova.A, 2003)

Partie 2 :
Matériels et méthodes

Chapitre 1 : *Matière végétale*

Partie 2 : Matériels et Méthodes

Chapitre 1 : Matière végétale :

1.1. La cueillette :

La matière végétale utilisée est la feuille d'olivier sauvage. La récolte a été effectuée à l'école nationale polytechnique d'Alger, au nord de l'Algérie lors de la période de floraison entre février et mars 2018. La partie récoltée est la partie aérienne « feuilles, tiges ».

Les plantes ont été identifiées au département botanique de l'Ecole nationale supérieure d'Agronomie comme étant l'« *Olea Europeae Sylvestris* ».

1.2. Prétraitements :

1.2.1. Lavage :

La matière végétale a été triée de manière à ne garder que les feuilles. Celles-ci ont par la suite été lavées à l'eau distillée à plusieurs reprises afin d'éliminer toute trace de pollution extérieure.

1.2.2. Le séchage :

La plante fraîche renferme une importante proportion d'eau, celle-ci varie suivant la nature des organes considérés (plante entière, tige, fleurs, racines, graines etc.). De plus, la plante comme tout organisme vivant contient de nombreuses enzymes. Ces enzymes, à la mort de la plante et s'ils sont maintenus en milieu aqueux, vont entraîner de nombreuses réactions de dégradation, qui ne seront plus compensées par des synthèses au sein de la cellule végétale, il s'ensuit donc une détérioration rapide du contenu cellulaire et par voie de conséquence une altération des principes actifs s'y trouvant.

Pour cette raison, nous avons fait un prétraitement de séchage en deux temps. Dans un premier temps, l'échantillon a été séché à l'air libre, à température ambiante, puis il a

subi un deuxième séchage à l'étuve à une température de 40°C, durant 15 jours, sans détériorer ses composantes.

1.2.3. Le broyage et tamisage :

Le broyage vise à diviser la matière pour augmenter la surface d'échange entre le solide et le solvant d'extraction et à faciliter l'extraction de l'intérieur des tissus végétaux par cassure des tissus et des parois cellulaires. (Groubert.A, 1984)

Les feuilles ont donc été broyées grâce à un broyeur à lames, puis tamisées afin de ne garder que les particules ayant un diamètre inférieur à 1 mm.

Chapitre 2 :
Technique extractive

Chapitre 2 : Technique extractive

2.1. Choix du solvant :

Le choix du solvant d'extraction peut se faire sur la base de ses capacités de pénétration dans la matière végétale, de son pouvoir de solubilisation et de ses propriétés de transfert de matière.

Le solvant choisi est le mélange éthanol-eau en différentes proportions afin de déterminer le rapport optimal à l'extraction de la matière antioxydante.

Ce choix de solvant repose sur sa capacité de pénétration cellulaire et de diffusion dans les organes sécréteurs d'une part, et sa sélectivité d'extraction sans avoir une action destructrice sur les molécules aromatiques d'autre part. Enfin, nous avons fait ce choix de solvant car il est peu toxique et peu onéreux.

Caractéristiques de l'éthanol :

- Masse moléculaire : 46,06 g/mol.
- Point d'ébullition : 78,29 °C à 1atm.
- Tension de vapeur : 7,87 KPa à 25°C.
- Constante diélectrique : 24,25 (sans unité à 25°C).

2.2. Dispositif expérimental d'extraction en mode batch :

L'extraction par solvant a été faite dans un ballon Bicol de 500ml surmonté d'un réfrigérant afin de condenser les substances volatiles.

Ce montage expérimental est immergé dans un bain marie sur une plaque chauffante assurant l'agitation à l'aide d'un barreau magnétisé plongé dans le mélange réactionnel. La température est contrôlée tout au long du processus d'extraction grâce à un thermomètre mis en contact avec le mélange. Le montage expérimental est représenté par la (figure 2.1)

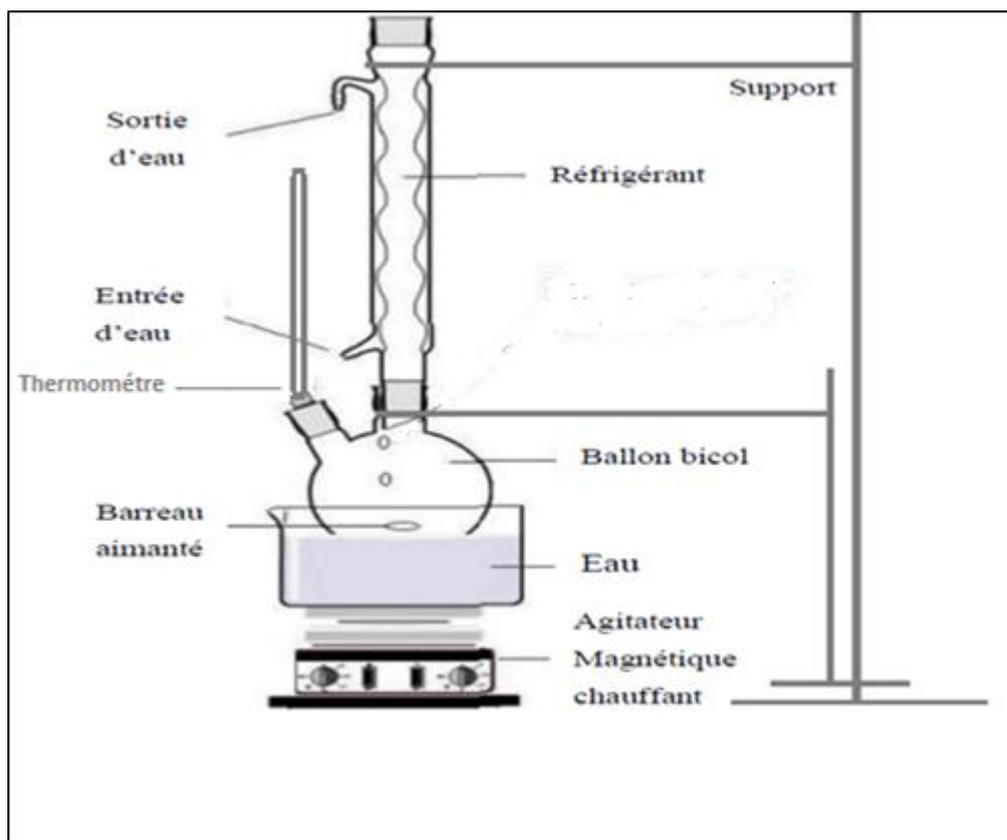


Figure 2.1: Montage expérimental de l'extraction par solvant

2.3. Protocole expérimental :

Dans le ballon est disposée la matière végétale, qui a été préalablement pesée. Le solvant (mélange eau éthanol) est par la suite ajouté dans le ballon.

Les conditions d'extraction ont été variées dans le but de modéliser ce phénomène et d'optimiser ses paramètres afin d'obtenir d'une quantité maximale d'antioxydants.

Dans cette approche, les paramètres étudiés sont : la température, l'hydromodule, le rapport eau-éthanol et la durée d'extraction, tout en maintenant la vitesse d'agitation et la granulométrie constantes.

Après extraction, une filtration a été faite, à l'aide d'un entonnoir Büchner et d'une pompe à eau afin de séparer la phase solide et la phase liquide. Cette dernière est récupérée et conservée à l'abri de la lumière.

Plusieurs extraits, ont été obtenus, avec des compositions différentes, en fonction des conditions choisies.

2.4. Détermination de la concentration de l'extrait en matière active :

Pour déterminer la quantité de matière active présente dans l'extrait (sans solvant) nous avons utilisé un dessiccateur contenant du gel de silice (silica-gel) qui est une substance avide en eau, conçu pour éliminer l'eau et pour sécher la plupart des gaz et des liquides (hormis les gaz très acides et basiques, les solvants organiques ou les liquides alcalins). Ce produit contient des sels de fer comme indicateur. La couleur passe du bleu (sans humidité) au rose à la saturation. La régénération peut être effectuée aussi souvent que nécessaire à 130 - 140 °C dans une étuve pour effectuer un séchage durant trois heures.

Les étapes sont résumées comme suit :

Le cristalliseur a été pesé au préalable, puis rempli de 10mL d'extrait de feuilles d'olivier issu de l'extraction puis pesées à plusieurs reprises et mis au dessiccateur jusqu'à obtention d'une masse constante.

L'équation (2.3) nous donne la quantité de matière active présente dans 10mL d'extrait et donc la concentration massique de celle-ci.

$$m_s = 2 \cdot m_1 - m_2 - m_0 \quad (\text{Équation 2.1})$$

Avec :

- ✓ m_0 : masse du cristalliseur vide.
- ✓ m_1 : masse du cristalliseur avec l'extrait avant dessiccation.
- ✓ m_2 : masse du cristalliseur avec l'extrait après dessiccation.
- ✓ m_s : masse de la matière active.

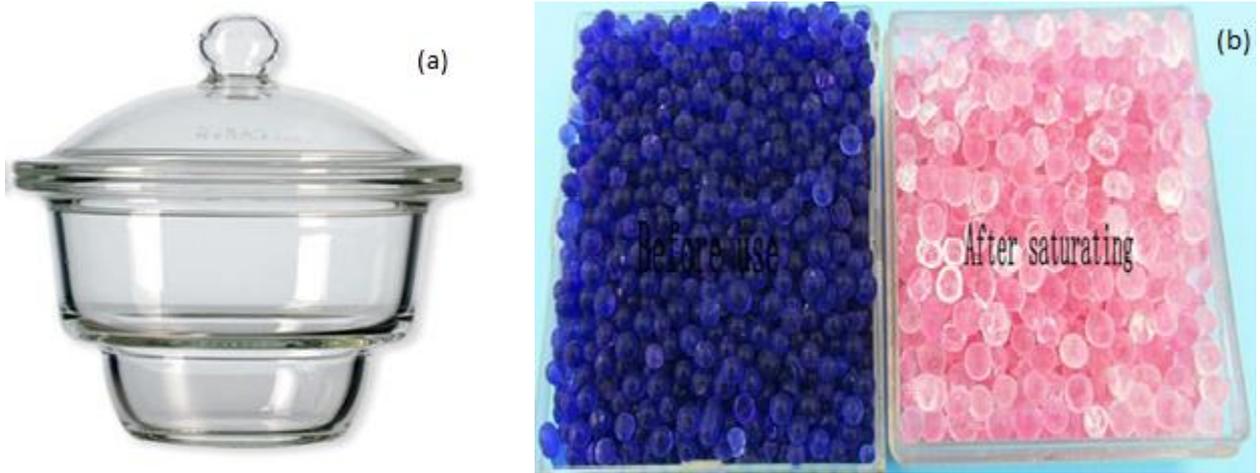


Figure 2.2 : Représentation du système utilisé pour mesurer la concentration de l'extrait

(a) : Dessiccateur, (b) : Gel de silice

Chapitre 3 :
Mesure de l'activité
antioxydante des
feuilles d'olivier

Chapitre 3 : Mesure de l'activité antioxydante des feuilles d'olivier :

3.1. Méthode du piégeage du radical libre DPPH :

3.1.1. Principe :

C'est une méthode largement utilisée dans l'étude de l'activité antioxydante. Le DPPH (2,2-diphényle-1-picrylhydrazyl) se caractérise par sa capacité de former des radicaux libres stables. La présence de ces radicaux DPPH donne lieu à une coloration violet foncé de la solution, qui absorbe aux environs de 517 nm. La réduction des radicaux DPPH par un agent antioxydant entraîne une décoloration de la solution.

3.1.2. Mode opératoire :

Le test DPPH est effectué suivant la procédure décrite par Sanchez-Moreno et al et Benhamou et al dont les étapes sont décrites comme suit :

Une solution de DPPH de concentration massique de 40µg/ml a été préparée en utilisant du méthanol comme solvant.

La solution méthanolique de DPPH peut être utilisée pendant une durée maximale de cinq jours, à condition d'être conservée à l'abri de la lumière à une température avoisinant les -5°C.

Cette dernière a incubé pendant 2h à l'abri de la lumière afin d'assurer une bonne solubilité et d'éviter sa dégradation car elle est photosensible.

Notons que l'utilisation du méthanol au lieu de notre solvant d'extraction est due à la bonne dissolution du DPPH dans celui-ci, de plus il présente l'avantage d'avoir la même absorbance à l'UV que celle de l'éthanol et de l'eau à 517nm.

Les mesures de l'absorbance ont été réalisées à une longueur d'onde de 517 nm, avec un spectrophotomètre UV-VIS SECOMAM S250. Avant de procéder à l'analyse, l'appareil a été étalonné avec le méthanol.

Afin de mesurer l'activité antioxydante des extraits, nous avons analysé des solutions dont chacune contient 1ml d'extrait dans 9ml de solution méthanoïque de DPPH de 40µg/ml. Ces dernières ont incubé durant 30min.

L'absorbance de la solution de DPPH a été déterminée avant de procéder à l'analyse de chaque échantillon. Celle-ci reste pratiquement constante tout au long de la mesure.

3.2. Expression des résultats

3.2.1. Détermination du pourcentage d'inhibition :

Le pourcentage d'inhibition (PP %) est calculé par la relation suivante :

$$PP(\%) = \frac{Abs(Blanc) - Abs(\text{échantillon})}{Abs(Blanc)} \quad (\text{Équation 2.2})$$

PP(%): Le pourcentage d'inhibition, en %.

Abs (blanc) : absorbance du DPPH dissout dans le méthanol (40µg/ml).

Abs (échantillon) : absorbance de l'échantillon (extraits dilués).

Chapitre 4 :
Modélisation par les
plans d'expérience

Chapitre 4 : Modélisation par les plans d'expérience

4.1. Principe :

L'expérimentateur, quel que soit son domaine d'étude, est toujours confronté au problème de l'organisation optimale de ses essais. Celle-ci permet de obtenir les bonnes informations dans les meilleurs délais et pour le moindre coût.

La méthodologie des plans d'expérience répond à ces exigences, tout en prévoyant la variation simultanée de l'ensemble des paramètres étudiés, dans le domaine expérimental choisi, de manière à recueillir le maximum d'informations sur le système, avec un minimum d'expériences (Voutchkov.I, 1979), tout en suivant des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse.

Cette science de l'organisation des essais a vu le jour dans les années trente avec les travaux de Fisher. (Fisher.R.A, 1925) (Fisher.R.A, 1935)

Parmi les plans d'expériences, les plans factoriels à deux niveaux de « k » paramètres sont les plus simples et les plus utilisés, car ils permettent d'étudier l'influence d'un grand nombre de facteurs sans multiplier exagérément les essais (Goupy.J, 1992). Un phénomène peut toujours être décrit par la forme mathématique suivante :

$$Y=f(x_1,x_2,\dots,x_n)$$

Appelée modèle et où :

- « Y » est la grandeur à laquelle on s'intéresse. Cette grandeur est appelée réponse ou grandeur d'intérêt.
- Par « x_i » sont désignées les variables ou les facteurs qui influent sur la grandeur d'intérêt.
- « f » est la fonction mathématique qui décrit le mieux les variations de la réponse selon les différentes valeurs des « x_i ». « f » est généralement un polynôme.

4.2. Variables réduites et domaine expérimental :

Lorsque l'on étudie un facteur « x_i », on ne le fait pas varier dans de larges proportions, on définit toujours, en fonction des besoins de l'étude, une valeur inférieure

et une valeur supérieure. La borne inférieure est appelée niveau bas désignée par (-1) et la borne supérieure, niveau haut désignée par (+1). (Goupy,J, 1992)

Généralement, la planification des expériences concerne des paramètres indépendants de nature et par conséquent, d'unité de mesure différente. Il est indispensable alors, de remplacer les variables réelles par des variables réduites adimensionnelles, dont des valeurs évolueront dans un même intervalle.

Ces variables réduites « x_i » sont calculées à partir de la relation :

$$x_i = \frac{Z_i - Z_{i0}}{\lambda_i} \quad (\text{Équation 2.3})$$

Avec :

- ✓ $\lambda_i = |Z_{iinf} - Z_{i0}| = |Z_{isup} - Z_{i0}|$
- ✓ Z_{iinf} et Z_{isup} désignent respectivement les valeurs inférieures et supérieures du paramètre Z_i .
- ✓ Z_{i0} étant la moyenne de Z_{iinf} et Z_{isup} (milieu de l'intervalle).

Les valeurs limites des variables réduites, allant de (-1) à (+1) encadrent ainsi le domaine expérimental, qui dans un repère orthonormé est représenté par un hypercube à « i » dimensions. (Voutchkov.I, 1979)

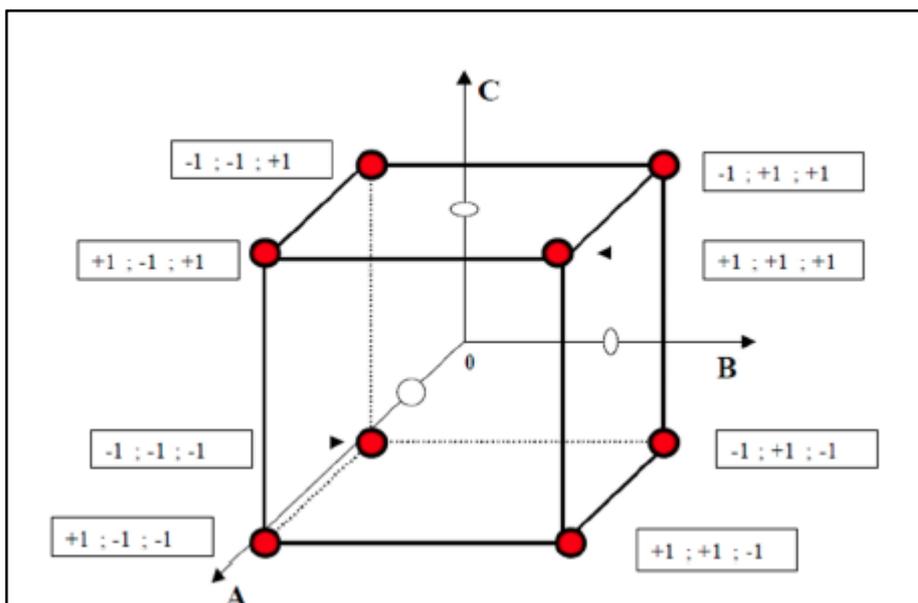


Figure 2.3: Domaine d'étude et coordonnées réduites

4.3. Modèle mathématique :

Les coordonnées du sommet du cube correspondent aux conditions opératoires des essais à réaliser. Les résultats de ces essais sont utilisés pour l'établissement d'un modèle mathématique qui, à priori est un polynôme de la forme :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i x_j \quad (\text{Équation 2.4})$$

Cette équation tient compte de la moyenne des effets de chaque facteur et de toutes les interactions des facteurs pris deux à deux, trois à trois, ..., k à k.

Les inconnues de cette expression sont les 2^k coefficients. L'ensemble des résultats d'un plan 2^k conduit à un système de 2^k équations à 2^k inconnues.

Ce système peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$Y = X \cdot A \quad (\text{Équation 2.5})$$

Où le vecteur Y a pour composantes les réponses de chaque essai :

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} \quad (\text{Équation 2.6})$$

Et le vecteur « A » a pour composantes les coefficients du modèle tel que :

$$A = \begin{pmatrix} a_0 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \quad (\text{Équation 2.7})$$

La matrice X est une matrice carrée ($2^k, 2^k$) composée de (-1) et (+1), suivant les valeurs des niveaux des x_i . (G.E.P.Box W. J., 1971)

Le calcul de l'inconnue A s'effectue à partir de la relation (2.10) suivante :

$$A = (1/n) \cdot X^t \cdot Y \quad (\text{Équation 2.8})$$

Chaque élément a_i est donc estimé par l'expression suivante :

$$a_i = \frac{1}{n} [\pm y_1 \pm y_2 \pm y_3 \pm \dots \pm y_n] \quad (\text{Équation 2.9})$$

Les valeurs des coefficients du modèle mathématique permettent d'évaluer l'influence, sur la grandeur d'intérêt, des effets individuels de chacun des paramètres étudiés et de leurs interactions. (Voutchkov.I, 1979)

Par ailleurs, dès que l'expression du modèle est établie, le problème d'optimisation est ramené à la recherche d'extrémum, maximum ou minimum, de cette fonction. (V.Kafarov, 1974)

4.4. Estimation de la validité du modèle :

Un modèle mathématique ne peut être utilisé que s'il est adéquat. Il est donc nécessaire de vérifier que les valeurs de la grandeur d'intérêt, calculées à partir de l'expression mathématique choisie, correspondent bien aux valeurs déterminées expérimentalement.

Des différences peuvent apparaître, en effet, pour deux raisons (Voutchkov.I, 1979) :

Le modèle mathématique est inadéquat : soit il ne tient pas compte d'un paramètre influençant fortement la grandeur d'intérêt, soit le degré du polynôme choisi est insuffisant ou excessif.

- L'erreur expérimentale est importante.

Les tests statistiques effectués pour la détermination de la validité du modèle sont résumés dans le tableau ci-après :

Tableau 2.1 : tests statistiques

Etapes	Test statistique	Relations utilisées	Explications
1- Vérification de la signification des coefficients	Test de Student	$t_j = \frac{ b_j }{s_{b_j}}$	<p>La variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de zéro. On testera donc l'hypothèse :</p> <ul style="list-style-type: none"> • $H_0 = \langle b_j = 0 \rangle$ <p>Contre hypothèse :</p> <ul style="list-style-type: none"> • $H_1 = \langle b_j \neq 0 \rangle$ <p>Pour un niveau de signification α et un nombre de degrés de liberté f ($n_0 - 1$), la table de Student relative à un test bilatéral permet d'accéder à la valeur de t_α ($f = n_0 - 1$).</p> <p>Si :</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ $t_j > t_\alpha$ (f), on rejette H_0 au risque accepté. ➤ $t_j < t_\alpha$ (f), on accepte H_0 au risque accepté. <p>Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque α et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.</p>
		$s_{b_j} = \frac{s_{rep}}{\sqrt{N}}$	
	Variance des mesures (reproductibilité)	$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1}$	<p>Dans ce cas, il est nécessaire d'estimer la qualité de l'approximation donnée par le modèle, qui est exprimée par la variance résiduelle S_{res}^2. Celle-ci doit être comparée à la variance S_{rep}^2 relative à la dispersion des résultats autour de leurs valeurs moyennes. Source spécifiée non valide.</p>
	Variance résiduelle	$S_{res}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2}{N - l}$	

2-Recherche de biais du modèle			<p>Ce test consiste à comparer la valeur du rapport : $F = \frac{S^2_{res}}{S^2_{rep}}$ à la valeur critique $F(0,95, N - 1, n_0 - 1)$ lue sur la table de Fisher,</p> <p>Le modèle n'est valable que si la condition suivante est satisfaite :</p> $F = \frac{S^2_{res}}{S^2_{rep}} < F(0,95, N-1, n_0-1)$ <p>Dans le cas où le modèle ne satisfait pas le test de Fisher, il y a lieu de corriger sa structure en éliminant les termes les moins significatifs.</p> <p>La validité du modèle corrigé doit être à son tour vérifiée par le test de Fisher.</p>
3- Test de signification de régression		$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l)}$	<p>Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons effectuer le test de signification de la régression.</p> <p>Pour cela il faut calculer le rapport « F ».</p> <p>Si F est supérieur à la valeur tabulée du test de Fisher $F_\alpha(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification α et les nombres de degrés de liberté $f_1=l-1$ et $f_2=N-l$, dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur y et l'équation est adéquate.</p>
4- Coefficient de détermination :		$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}$	<p>Appelé aussi coefficient de corrélation, il est défini par :</p> $R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation totale}}$

Avec :

- ✓ n_0 : nombre d'essais au centre.
- ✓ N : nombre d'expériences.
- ✓ l : nombre de coefficients significatifs.
- ✓ y_i : la réponse expérimentale (réelle).
- ✓ \hat{y}_i : réponse calculée par le modèle.
- ✓ \bar{y} : moyenne des résultats des essais.
- ✓ \bar{y}_0 : moyenne des essais au centre.
- ✓ t_j suit une loi de Student;
- ✓ a_j le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression ;
- ✓ S_{bj} est l'écart quadratique moyen.

Chapitre 5 :
Etude de corrosion

Chapitre 5 : Etude de la corrosion :

5.1. Principe :

Nous avons étudié l'effet inhibiteur de l'extrait des feuilles d'oliviers sur le comportement électrochimique d'acier dans une solution corrosive d'chlorure d'hydrogène à 0.5 M sans et avec différentes concentrations en extrait. Pour cela, nous avons choisi de travailler avec deux méthodes, l'une classique qui consiste en la gravimétrie (Perte de masse) et l'autre électrochimique (polarisation).

5.2. Dispositif expérimental :

Le montage expérimental employé (figure 2.5) est un montage classique à trois électrodes comprenant :

➤ **Une cellule d'étude :**

Cette cellule (figure 2.4) contient l'électrolyte en plus de trois électrodes : l'électrode de travail (ET), l'électrode de référence (ER) et l'électrode auxiliaire ou contre électrode (CE).

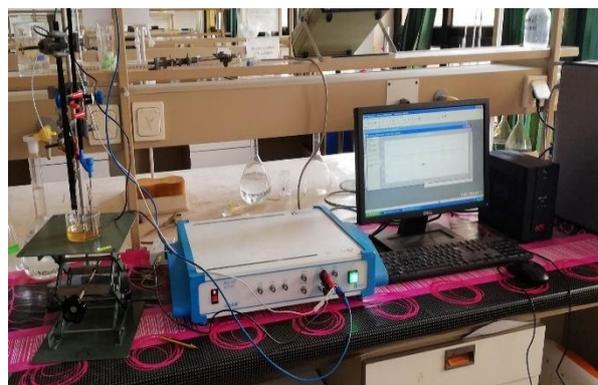


Figure 2.4 : Dispositif électrochimique expérimental

➤ **Une électrode de travail (ET) :**

Pour étudier l'effet inhibiteur de notre extrait, nous avons utilisé une électrode de travail en plaque d'acier dont la surface est de 3 cm².

➤ **Une électrode de référence (ER) :**

L'électrode de référence est une électrode impolarisable. Elle est caractérisée par un potentiel constant quel que soit le courant qui la traverse. Elle nous permet de mesurer les potentiels appliqués au substrat (électrode de travail).

Pour réaliser ces essais, nous avons utilisé une électrode de référence au sulfate mercurieux, saturée en sulfate de potassium (ESS) de type Radiomètre dont le potentiel est égal à 0,655 V/ENH.

➤ **La contre électrode (CE) :**

Le rôle de la contre électrode est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique. Dans notre cas nous avons utilisé une CE en Platine.

➤ **Un potentiostat-galvanostat**

L'appareil de type PGZ100 est relié à un micro-ordinateur muni du logiciel Voltmaster qui pilote le potentiostat avec une vitesse de balayage de 1mv/s.

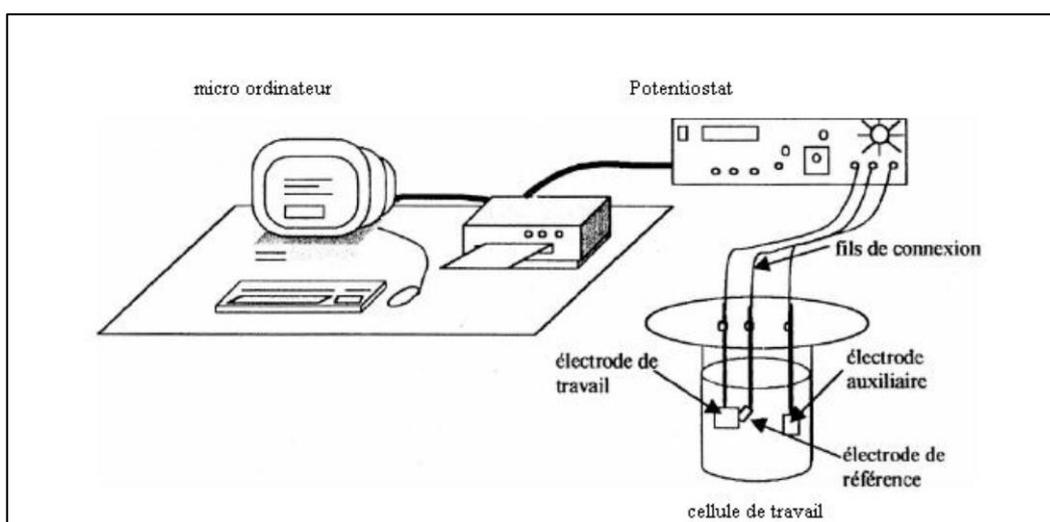


Figure 2.5 : Schéma du dispositif électrochimique expérimental



Figure 2.6 : cellule d'étude et électrodes utilisées

5.3. Préparation des échantillons

Afin d'obtenir des résultats fiables, l'électrode de travail subit avant chaque essai les prétraitements suivants afin de rendre la surface du métal chimiquement active :

- ✓ Un polissage mécanique au papier abrasif.
- ✓ Un rinçage à l'eau distillée puis à l'acétone.
- ✓ Un séchage à l'air libre.

5.4. Préparation du milieu acide

Afin de tester l'effet inhibiteur de l'extrait des feuilles d'olivier nous avons préparé différentes solutions qui ont constitué le milieu dans lequel la plaque d'acier a été immergée pour effectuer les tests électrochimiques.

Pour cela les solutions ont été préparées avec un milieu acide HCl à 0.5M avec et sans inhibiteur (extrait de feuilles d'olivier) à différentes concentrations de ce dernier.

Les pourcentages volumiques de l'extrait utilisé sont de 2,5%, 5% et 8%.

5.5. Méthode gravimétrique (Perte de masse) :

L'essai de perte de masse permet d'évaluer les vitesses de corrosion moyennes en l'absence et en présence d'inhibiteurs dans un environnement corrosif. Elle présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple et de ne pas nécessiter un appareillage important.

La perte de poids des échantillons d'acier, de taille 5,5cm x1,5cm x0,1 cm, immergés dans HCl à 0,5 M, sans et avec addition de différentes concentrations d'inhibiteur (1,4g/l ; 2,8g/l ; 4,4g/l) respectivement est déterminée après 24 h d'immersion, à une température ambiante et à l'abri de l'air atmosphérique. Cette opération a été répétée durant 15 jours.

5.6. Chronopotentiométrie

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable.

En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation à l'état du système étudié. (CAO.C, 1996)

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : d'une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, formation d'une couche passive...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques.

Cette technique permet de mesurer le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le potentiel obtenu n'est pas une caractéristique du métal, Il dépend des conditions expérimentales liées au milieu (nature, concentration, température, pH) et à l'état de surface du métal (substrat) qui peut être modifiée en continue par la formation de produits de corrosion.

5.7. Courbes intensité-potentiel ($i=f(E)$)

Les courbes intensité-potentiel ($i=f(E)$) représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel. Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée. Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail et la contre électrode.

Partie 3 :
Résultats et discussion

Chapitre 1 : *Plans d'expérience*

Partie 3 : Résultats et discussion

Chapitre 1 : Plans d'expérience

1.1. Choix des paramètres et des critères d'optimisation

Dans cette étude, la température, l'Hydromodule, le rapport volume eau et volume d'éthanol et le temps d'extraction sont pris en compte comme principaux paramètres expérimentaux dans l'étude de l'optimisation de l'extraction solide liquide. Ils sont indépendants, continus, expérimentalement accessibles et quantitativement mesurables. Pour ces raisons ils ont été choisis comme variables d'entrée ou paramètres à optimiser.

Quant aux critères d'optimisation, ou grandeurs d'intérêt, appelés encore réponses, le choix s'est porté sur le pourcentage d'inhibition (PP(%)) qui renseigne sur le potentiel antioxydant des extraits et est, donc, une réponse qualitative, tout en demeurant quantitativement mesurable.

1.2. Choix du plan des expériences et du modèle mathématique

Afin d'étudier l'influence des facteurs sur les réponses choisies, nous nous sommes orientées vers la réalisation d'un plan d'expériences factoriel complet à deux niveaux. Le plan 2^4 prévoit 16 essais, et quatre essais répétitifs au centre. Toutes les combinaisons des différents niveaux de facteurs sont réalisées au cours de l'expérience. Les quatre facteurs choisis ont été étudiés entre un niveau inférieur (-1) et un niveau supérieur (+1) et le point central a été répété quatre fois afin de vérifier l'absence de biais. Les résultats des essais programmés et réalisés permettent d'établir un modèle mathématique de premier degré.

1.3. Domaine d'étude

En tenant compte de la capacité de l'installation et des travaux antérieurs sur l'extraction des composés favorisant l'activité antioxydante, les niveaux inférieurs, supérieurs et le centre des paramètres à optimiser ont été fixés et rassemblés dans le tableau (3.1) :

Tableau 3.1: domaine d'étude

Variables réelles (Z _i)	Variable réduite	Niveau bas (-1)	Niveau central (0)	Niveau haut (+1)
Z ₁ : T (°C)	x ₁	55	70	81
Z ₂ : hydromodule (g/100ml)	x ₂	8	12	16
Z ₃ : Rapport eau-éthanol (%)	x ₃	25	50	75
Z ₄ : Durée (min)	x ₄	45	60	75

Des échantillons représentatifs du même taux d'humidité, égale à 4 %, ont été réalisés afin d'avoir les 20 essais du plan factoriel complet à deux niveaux (24). Ces essais ont été réalisés en espace de 10 jours. Par la suite, des expériences pour la détermination de l'activité antioxydante ont été faites, afin de déterminer le pourcentage d'inhibition PP (%). Ces dernières ont permis d'établir le modèle mathématique pour la réponse étudiée et d'apprécier les effets individuels, conjugués et quadratique des quatre paramètres étudiés.

1.4. Modélisation :

Afin de déterminer le pourcentage d'inhibition (PP(%)), la méthode de piégeage du radical libre DPPH a été menée pour l'ensemble des échantillons des extraits récupérés, lors de l'extraction des antioxydants d' « *Olea Europaea Sylvestris* ». Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau (3.2) :

Tableau 3.2 : tableau récapitulatif des différents paramètres et réponses

Expérience	Paramètres en variables réduites				Absorbance des échantillons	Réponse (y)
	x1	x2	x3	x4		PP (%)
1	-1	-1	-1	-1	0,273	73,50
2	-1	-1	-1	1	0,426	58,64
3	-1	-1	1	-1	0,187	81,84
4	-1	-1	1	1	0,259	74,85
5	-1	1	-1	-1	0,490	52,43
6	-1	1	-1	1	0,479	53,50
7	-1	1	1	-1	0,241	79,22
8	-1	1	1	1	0,319	69,03
9	1	-1	-1	-1	0,372	63,88
10	1	-1	-1	1	0,373	63,79
11	1	-1	1	-1	0,207	79,90
12	1	-1	1	1	0,223	78,35
13	1	1	-1	-1	0,526	48,93
14	1	1	-1	1	0,637	38,16
15	1	1	1	-1	0,280	72,82
16	1	1	1	1	0,284	72,43
17	0	0	0	0	0,344	66,602
18	0	0	0	0	0,352	65,825
19	0	0	0	0	0,349	66,117
20	0	0	0	0	0,357	65,340

1.5. Détermination du modèle mathématique :

La détermination du modèle mathématique passe par le calcul des coefficients du modèle.

Les coefficients du modèle sont donnés par le produit matriciel :

$$A = [x^T x]^{-1} x^T Y \quad (\text{Équation 3.1})$$

Avec :

- ✓ B: Vecteur des coefficients.
- ✓ X: Matrice des essais.
- ✓ X^T : Transposée de la matrice X.
- ✓ Y: Vecteur des observations.

Les valeurs des coefficients de l'équation de régression sont données ci-après :

Tableau 3.3: récapitulatif des coefficients

	Coefficients	Valeurs
Terme constant	a ₀	66,165
Effets linéaires	a ₁	-1,383
	a ₂	-5,680
	a ₃	9,563
	a ₄	-2,573
Effets d'interaction	a ₁₂	-1,019
	a ₁₃	1,529
	a ₁₄	0,971
	a ₂₃	2,670
	a ₂₄	0,364
	a ₃₄	0,510
	a ₁₂₃	0,777
	a ₁₂₄	-1,553
	a ₁₃₄	0,607
	a ₂₃₄	-0,291
	a ₁₂₃₄	1,772

De ce fait le modèle mathématique s'écrit sous la forme :

$$\hat{Y} = 66,170 - 1,383.x_1 - 5,680.x_2 + 9,563.x_3 - 2,573.x_4 - 1,019.x_1.x_2 + 1,529.x_1.x_3 + 0,971.x_1.x_4 + 2,670.x_2.x_3 + 0,364.x_2.x_4 + 0,510.x_3.x_4 + 0,777.x_1.x_2.x_3 - 1,553.x_1.x_2.x_4 + 0,607.x_1.x_3.x_4 - 0,291.x_2.x_3.x_4 + 1,772.x_1.x_2.x_3.x_4$$

1.6. Analyse statistique de l'équation de régression

1.6.1. Vérification de la signification des coefficients

La signification des coefficients est vérifiée par le test de « Student ». Le tableau (3.4) regroupe les différentes valeurs obtenues pour les t_j

On obtient :

- Une variance de reproductibilité : $S^2_{\text{rep}} = 0,280$
- Un écart quadratique : $S_{bj} = 0,132$

Tableau 3.4 : valeurs des coefficients « t_j »

	Coefficients	Valeurs
Terme constant	t_0	501,250
Effets linéaires	t_1	10,481
	t_2	43,027
	t_3	72,448
	t_4	19,491
Effets d'interaction	t_{12}	7,723
	t_{13}	11,584
	t_{14}	7,355
	t_{23}	20,227
	t_{24}	2,758
	t_{34}	3,861
	t_{123}	5,884
	t_{124}	11,768
	t_{134}	4,597
	t_{234}	2,207
	t_{1234}	13,423

En utilisant la table de Student relative à un test bilatéral (Annexe1), on lit la valeur de $t_{\alpha}(f)$ pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degrés de liberté $f = n_0 - 1 = 3$, soit :

$$t_{0,05}(3) = 3,18.$$

Comme les valeurs de t_{24} , t_{234} sont inférieures à la valeur tabulée du test de Student, alors les coefficients correspondants ne sont pas significativement différents de zéro au risque de 5% et donc que les variables associées n'ont pas d'influence sur la réponse.

1.6.2. Recherche de biais

La recherche du biais peut se faire à l'aide du test de Fisher Snedecor, en comparant la variance résiduelle à la variance de reproductibilité.

Avec :

$$N=16 \text{ et } l=14 \text{ } n_0=4$$

Les résultats sont résumés dans le tableau (3.5) :

Tableau 3.5 : Résultats du test de Fisher Snedecor

Variabes	Valeurs calculées
S^2_{rep}	0,280
$S^2_{\text{rés}}$	1,740
$F_{\text{calculé}}$	6,214
$F_{\text{tabulé}}$	9,550

Comme la valeur calculée est inférieure à la valeur tabulée du test de Fisher (annexe2), $F_{0,95}(N-l, n_0-1) = 9,55$ pour un niveau de signification $\alpha = 0,05$, le modèle est alors sans biais

1.6.3. Test de signification de la régression

Le modèle étant sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression à l'aide du test de Fisher :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / l - 1}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - l} \quad (\text{Équation 3.2})$$

On trouve :

$$F = 106,389$$

D'après la table de Fisher (**annexe 2**) :

$$F_{0,95} (l-1, N-1) = F_{0,95} (13,2) = 19,4.$$

Cette dernière valeur étant inférieure à celle calculée, l'équation de régression peut être considérée comme adéquate et le modèle est valide à 95%.

1.6.4. Calcul des coefficients de détermination :

La valeur du coefficient de détermination est égale à :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{Équation 3.3})$$

On trouve une valeur de R^2 égale à :

$$R^2 = 0,998$$

Et celle du coefficient de correction :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) * \frac{l-1}{N-l} \quad (\text{Équation 3.4})$$

On trouve :

$$\bar{R}^2 = 0,985$$

Ces résultats confirment bien que l'équation suivante est globalement adéquate et quasi précise :

$$\begin{aligned} \hat{Y} = & 66,170 - 1,383.x_1 - 5,680.x_2 + 9,563.x_3 - 2,573.x_4 - \\ & 1,019.x_1.x_2 + 1,529.x_1.x_3 + 0,971.x_1.x_4 + 2,670.x_2.x_3 + 0,510.x_3.x_4 + 0,777.x_1.x_2.x_3 - \\ & 1,553.x_1.x_2.x_4 + 0,607.x_1.x_3.x_4 + 1,772.x_1.x_2.x_3.x_4 \end{aligned}$$

1.7. Analyse du Modèle

Le modèle mathématique obtenu est validé, ce qui permet une prévision précise des résultats grâce à ce modèle dans un intervalle de confiance de 95%.

L'analyse du modèle établi précédemment et le diagramme des effets (figure 3.1) montrent que les quatre facteurs étudiés ont tous un effet significatif sur l'activité antioxydante. Les facteurs les plus influents sont par ordre décroissant : le rapport eau éthanol avec un effet de (9,563), suivi par l'hydromodule avec un effet en valeur absolue de (5,680), puis la durée d'extraction, avec un effet absolu de (2,573) et enfin la température avec un de (1,383).

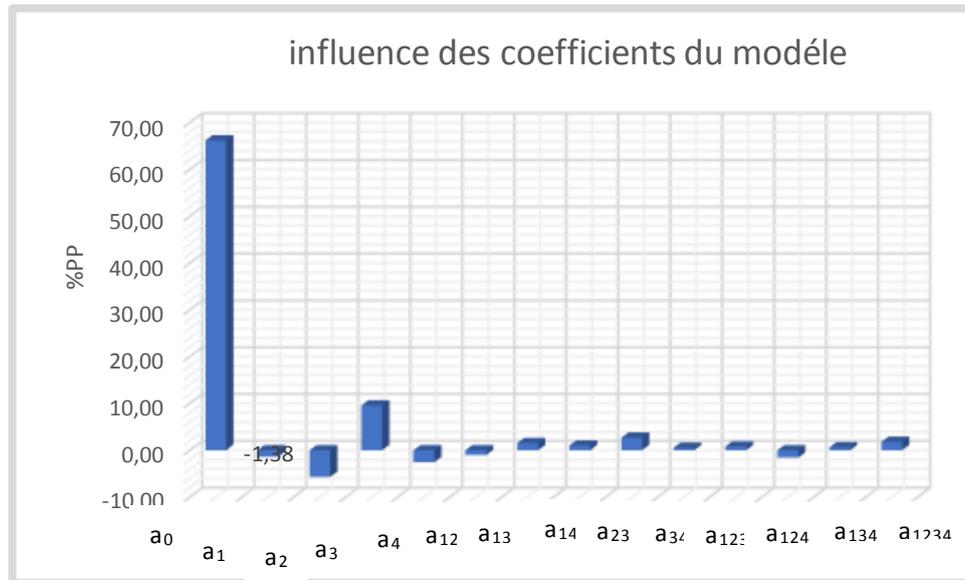


Figure 3.1: Diagramme des effets

En ce qui concerne les effets conjugués, nous avons démontré que l'effet conjugué de l' hydromodule et de la durée d'extraction est insignifiant au niveau de confiance de 5%. Il en est de même pour l'effet conjugué de l' hydromodule, du rapport eau éthanol et de la durée d'extraction. Par ailleurs, tous les autres effets ont un impact sur la réponse.

1.8. Optimisation :

Le polynôme obtenu après modélisation est un polynôme d'ordre 1 à quatre paramètres, de ce fait nous pouvons d'emblée savoir que l'optimum n'est pas un optimum local mais qu'il se trouve dans l'une des extrémités du domaine d'étude car sa dérivée ne s'annule pas. La recherche de cet optimum s'est faite en faisant varier deux paramètres sur quatre et en maintenant les deux autres au centre ce qui nous permet de tracer des surfaces de réponses.

1.8.1. Surfaces de réponses :

Afin d'apprécier l'effet de chaque paramètre sur le pourcentage d'inhibition, les surfaces de réponse ont été tracées en trois dimensions, en maintenant deux paramètres constants et en faisant varier les deux autres. Nous obtenons de ce fait six courbes, qui sont les produits de toutes les combinaisons. A titre d'exemple, nous pouvons présenter trois courbes qui tiennent compte de l'allure générale de toutes les surfaces le reste des courbes étant présenté en annexe (4), ainsi que les tableaux montrant les valeurs optimales.

Tableau 3.6 Variation des Pourcentages d'inhibition en fonction de la variation des paramètres du modèle

Effet de la température et de l' hydromodule				
X₁	X₂	X₃	X₄	PP (%)
1	1	0	0	58,09
-1	-1	0	0	72,21
1	-1	0	0	71,49
-1	1	0	0	62,89
0	-1	0	0	71,85
0	1	0	0	60,49
1	0	0	0	64,79
-1	0	0	0	67,55
0	0	0	0	66,17
Effet de l' hydromodule et du rapport eau-éthanol				
X₁	X₂	X₃	X₄	PP (%)
0	1	1	0	72,72
0	-1	-1	0	64,96
0	1	-1	0	48,26
0	-1	1	0	78,74
0	0	-1	0	56,61
0	0	1	0	75,73
0	1	0	0	60,49
0	-1	0	0	71,85
0	0	0	0	66,17
Effet de l' hydromodule et de la durée d'extraction				
X₁	X₂	X₃	X₄	PP (%)
0	1	0	1	57,92
0	-1	0	-1	74,42
0	1	0	-1	63,06
0	-1	0	1	69,28
0	0	0	-1	68,74
0	0	0	1	63,6
0	1	0	0	60,49
0	-1	0	0	71,85
0	0	0	0	66,17

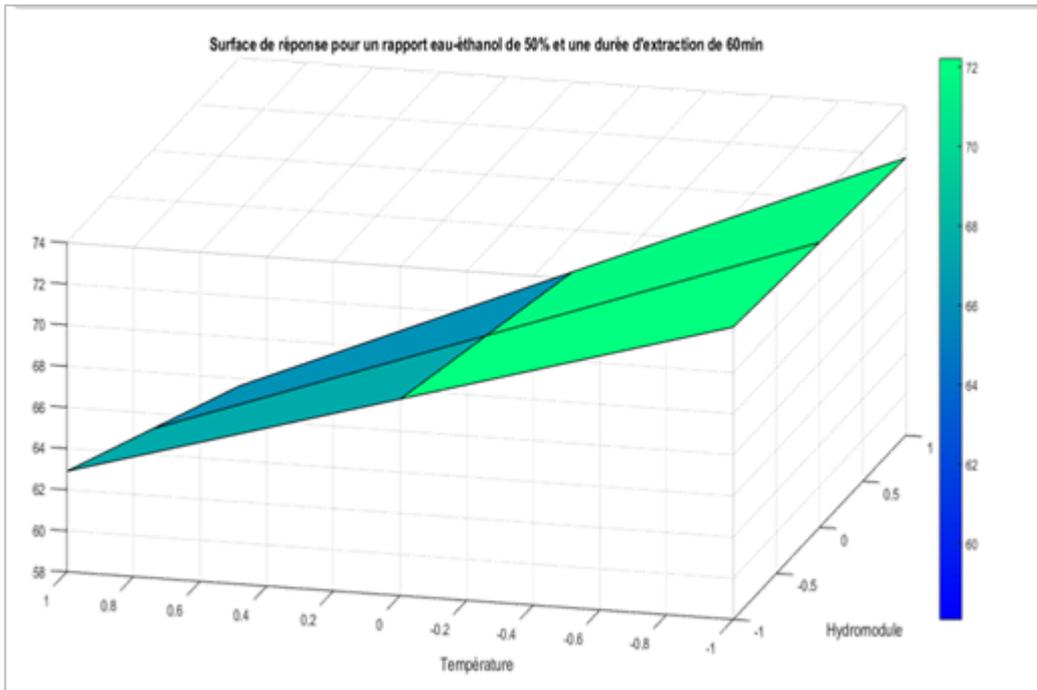


Figure 3.2 : effet de la température et de l' hydromodule

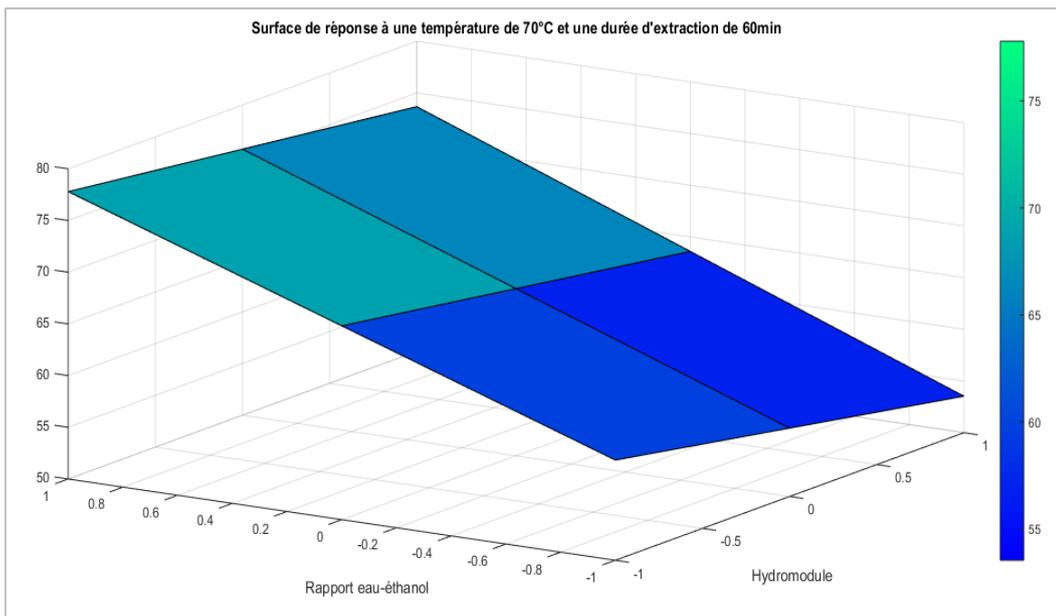


Figure 3.3 : effet de l' hydromodule et du rapport eau-éthanol

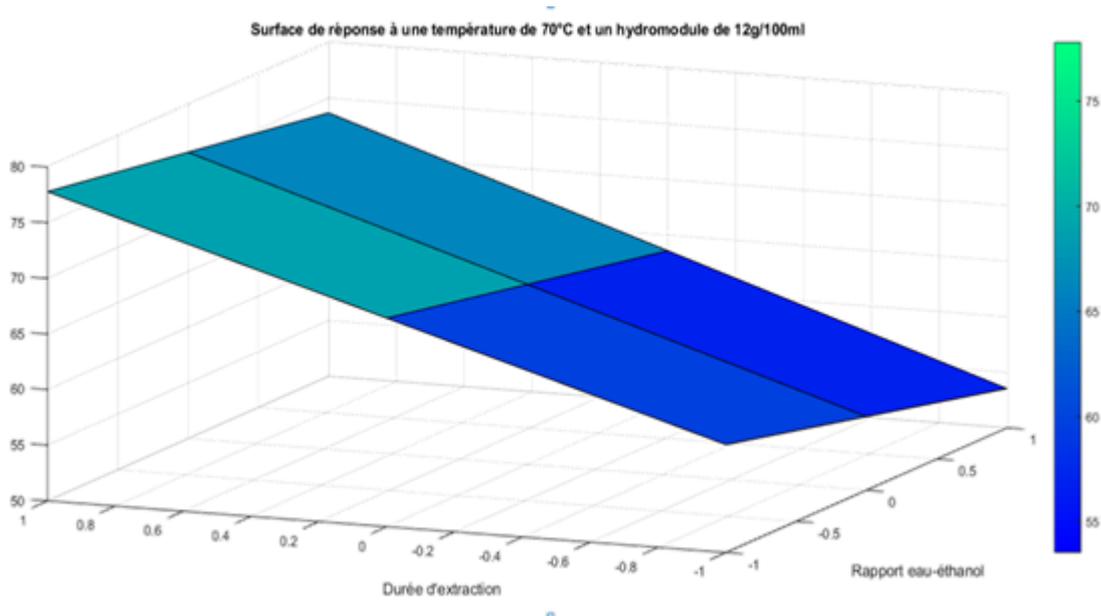


Figure 3.4 : Effet du rapport eau-éthanol et de la durée d'extraction

L'examen des figures ci-dessus montre que les surfaces sont planes et ont la même allure caractérisée par une variation de la réponse entre le niveau supérieur et inférieur de l'ordre de 20%. Ces constatations sont confirmées par le tableau (3.6).

Les expériences présentées ci-dessus ont été menées avec une variation d'hydromodule (le rapport de soluté et le volume du solvant) afin d'éviter la limitation éventuelle due à la solubilité, d'économiser le solvant et de travailler donc avec un hydromodule moins important. Les résultats présentés sur les figures montrent que l'hydromodule affecte de façon importante la réponse, cela signifie qu'il y a une limitation à cause de la solubilité, due à la variation de l'hydromodule.

Sur la figure (3.2), le pourcentage d'inhibition maximal est obtenu pour une valeur minimale d'hydromodule et une température minimale, ce qui peut être expliqué par le fait que l'extraction à haute température (81 °C) provoque une dégradation des antioxydants.

De même, la figure (3.3) montre que le pourcentage d'inhibition maximal est atteint pour une valeur minimale de l'hydromodule et un rapport eau-éthanol au niveau supérieur, correspondant à 75% d'eau et 25% d'éthanol. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'eau possède un moment dipolaire lui permettant d'attirer les antioxydants dont

certains sont polaires. Une autre explication peut-être que l'éthanol est un solvant non sélectif, et peut de ce fait entraîner avec lui d'autres molécules que les antioxydants et donc, diluer ces derniers. En outre, ce résultat peut être attribué au rôle important de l'eau dans le gonflement de la matière végétale, tandis que l'éthanol est responsable de perturber la liaison entre les solutés et la matrice végétale et permettre aussi un meilleur transfert de masse des composés.

Par conséquent, le mélange d'eau et d'éthanol améliore l'extraction des composés phénolique possédant un pouvoir antioxydant (Y.YILMAZ, 2006.)

Quant à la durée de l'extraction nous remarquons dans les courbes qui mettent en jeu ce paramètre (Figure (3.4) et Annexe (4.2) et Annexe (4.1)) l'apparition d'un pseudo pallier, cela peut s'expliquer par le fait qu'une durée minimale de 45 minutes est suffisante pour obtenir l'optimum et qu'il est inutile d'augmenter la durée.

Pour la suite de cette étude les conditions optimales d'extraction ont donc été fixées à une température de 55°C une valeur d'hydromodule de 8g/100ml, un rapport eau éthanol de 75% d'eau 25% d'éthanol en volume et une durée d'extraction de 45minutes.

1.9. Détermination de la concentration de l'extrait en matière active :

En utilisant le dessiccateur, nous avons obtenu une masse de matière sèche de 0,55g pour 10ml, ce qui équivaut à 55g/L.

Nous résumons les résultats pour les concentrations volumiques utilisées dans le tableau suivant :

Tableau 3.7 : Concentrations massiques de chaque pourcentage volumique

Pourcentage volumique (%)	Concentration massique (g/L)
2,5	1,4
5	2,8
8	4,4

Chapitre 2 :
La corrosion

Chapitre 2 : La corrosion

2.1. Gravimétrie :

Les mesures de pertes en masse sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique.

Les échantillons d'acier sont immergés dans une solution de HCl à 0,5 M, sans et avec addition de l'extrait des feuilles d'olivier à différentes concentrations. L'efficacité inhibitrice est déterminée chaque 24h durant 15 jours d'immersion, à une température ambiante. Elle est donnée par la relation suivante :

$$EI(\%) = (\Delta m_0 - \Delta m_{inh}) * 100 / \Delta m_0 \quad (\text{Équation 3.5})$$

Où

- ✓ Δm_0 et Δm_{inh} représentent respectivement les pertes en masse par unité de surface d'acier en absence et en présence de l'inhibiteur.

La différence de masse par unité de surface est calculé par :

$$\Delta m = (m_i - m_f) / s \quad (\text{Équation 3.6})$$

Où:

- ✓ m_i : la masse de l'échantillon avant l'immersion
- ✓ m_f : la masse de l'échantillon après l'immersion
- ✓ s : surface de l'acier immergé dans la solution corrosive (en absence et en présence de l'inhibiteur)

La variation de l'efficacité inhibitrice est illustrée par la figure (3.6)

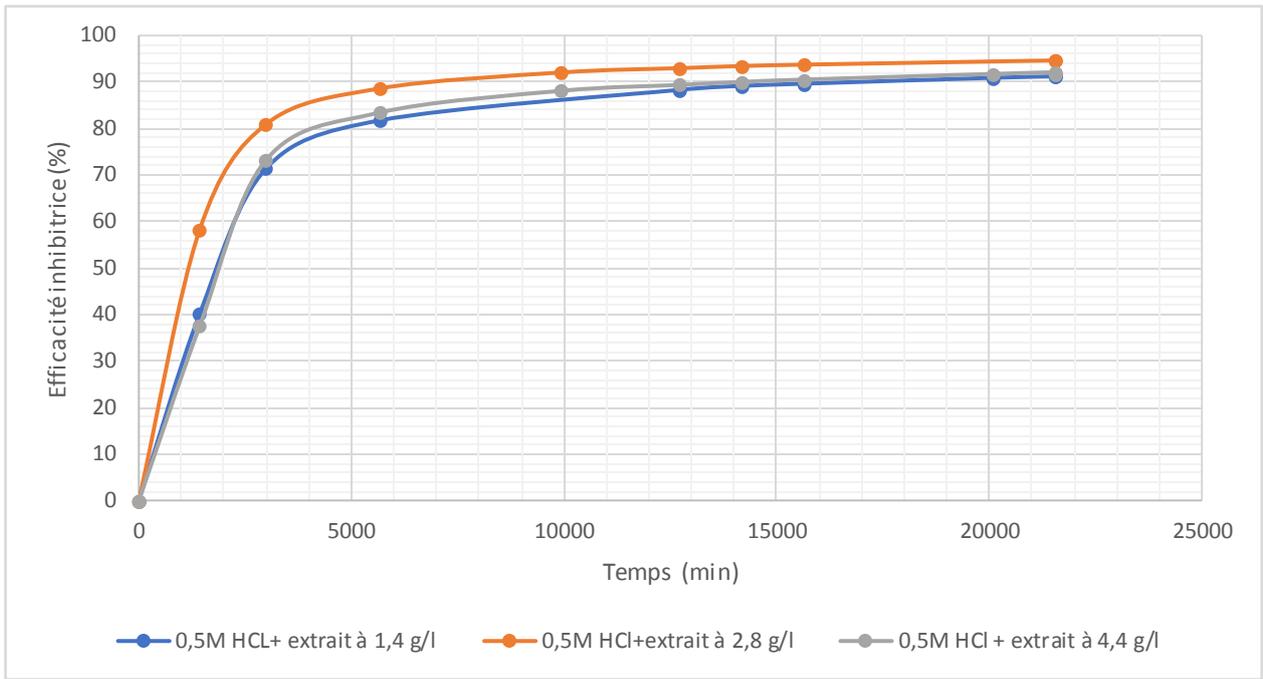


Figure 3.5 : Variations de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier dans HCl à 0,5M en fonction de la concentration en inhibiteur.

L'analyse des résultats enregistrés sur la Figure (3.6) montre clairement que l'efficacité inhibitrice de l'acier immergé dans la solution de HCl à 0.5M en absence d'inhibiteur, est nettement inférieure à celle de l'acier dans le cas de l'ajout de l'inhibiteur et cela quel que soit la concentration de ce dernier. Ce qui dénote des propriétés inhibitrices satisfaisantes de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

Nous remarquons aussi que l'efficacité augmente en fonction de l'augmentation de la concentration atteint une valeur maximale de 94 %.

2.2. Chronopotentiométrie :

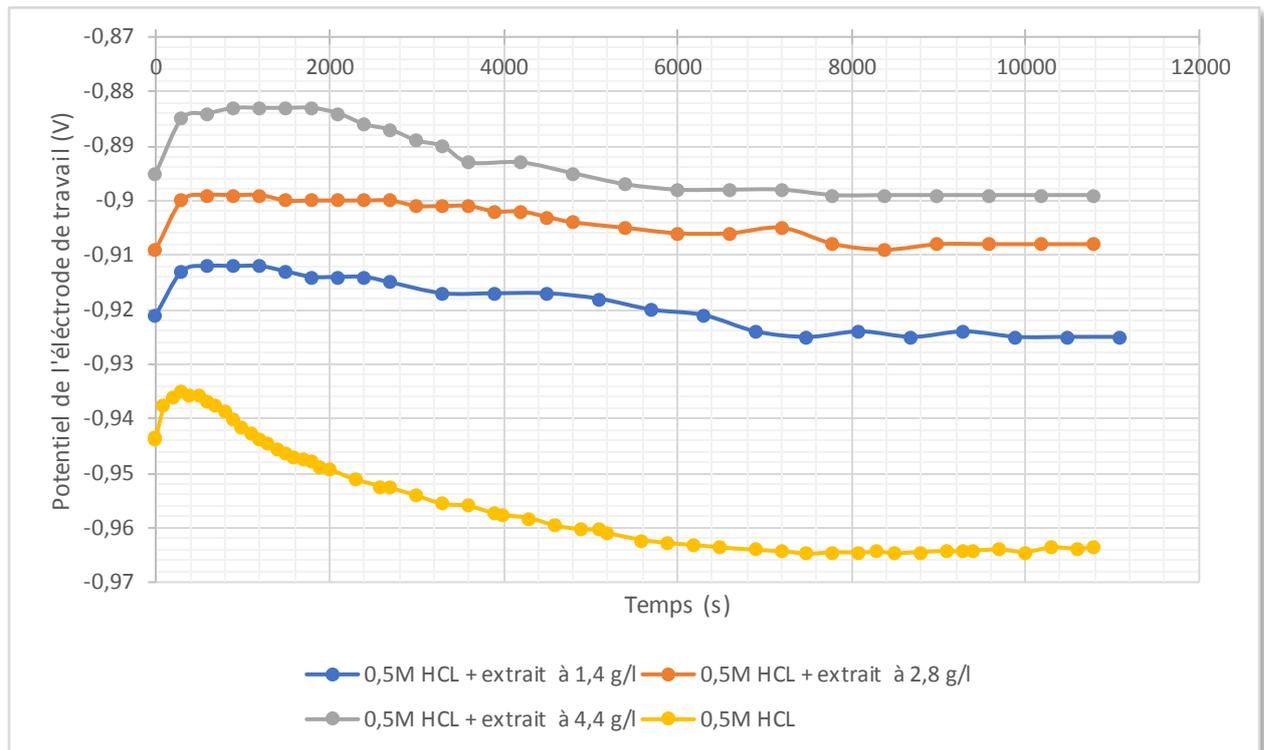


Figure 3.6: Chronopotentiométrie d'une plaque d'acier plongée dans une solution corrosive de HCl à 0,5M, avec et sans inhibiteur pour différentes concentrations en extrait

Comme le montre la figure (3.7) le potentiel de corrosion de l'acier mesuré dans une solution de HCl à 0,5 M avec ou sans inhibiteur (extrait des feuilles d'oliviers) atteint une valeur stable après 90 minutes d'immersion. Il est à noter que la gamme des potentiels pour les échantillons plongés dans le milieu acide avec inhibiteur (15 mV) est nettement réduite par rapport à celle obtenue dans le cas sans inhibiteur (30 mV).

Nous constatons dans le cas des essais réalisés en présence d'inhibiteur vert un anoblissement du potentiel, qui peut être expliqué par la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier, d'une part. D'autre part, nous remarquons que l'évolution des potentiels de corrosion est d'autant plus marquée que la concentration en inhibiteur est importante. Nous notons néanmoins, que pour une concentration de 4.4 g/l en inhibiteur, le potentiel du palier décroît par rapport à celui de 2,8 g/l.

2.3. Courbes de polarisation :

Les courbes de polarisation permettent de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Il est également possible, en utilisant la partie linéaire des transformées semi-

logarithmiques $E = f(\log i)$, d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (méthode de Tafel).

2.3.1. Effet du solvant :

Pour évaluer l'effet inhibiteur du solvant et plus précisément de l'éthanol, nous avons analysé un échantillon d'acier plongé dans une solution à 0,5M d'HCl avec 8% de solvant (le solvant constitué de 25% d'éthanol et 75% d'eau) que nous avons comparé à une électrode d'acier plongée dans une solution d'HCl à 0,5M.

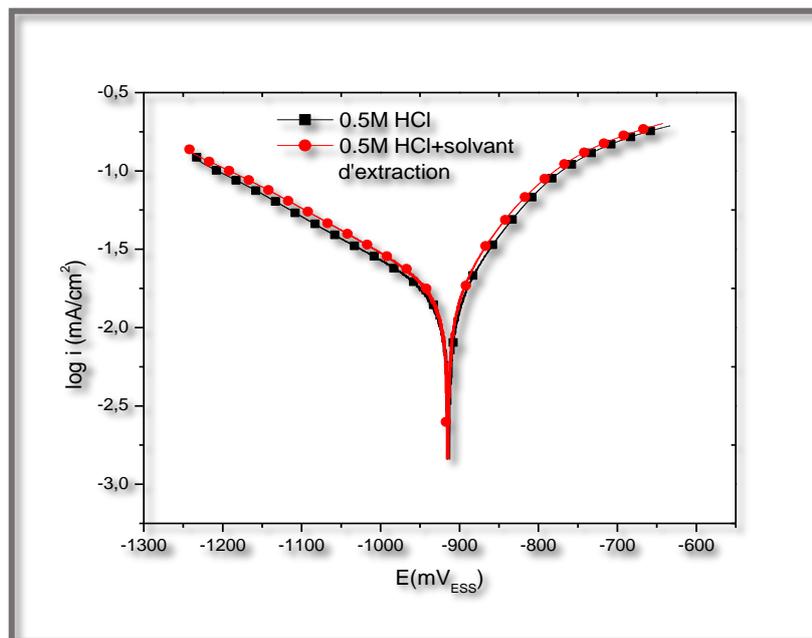
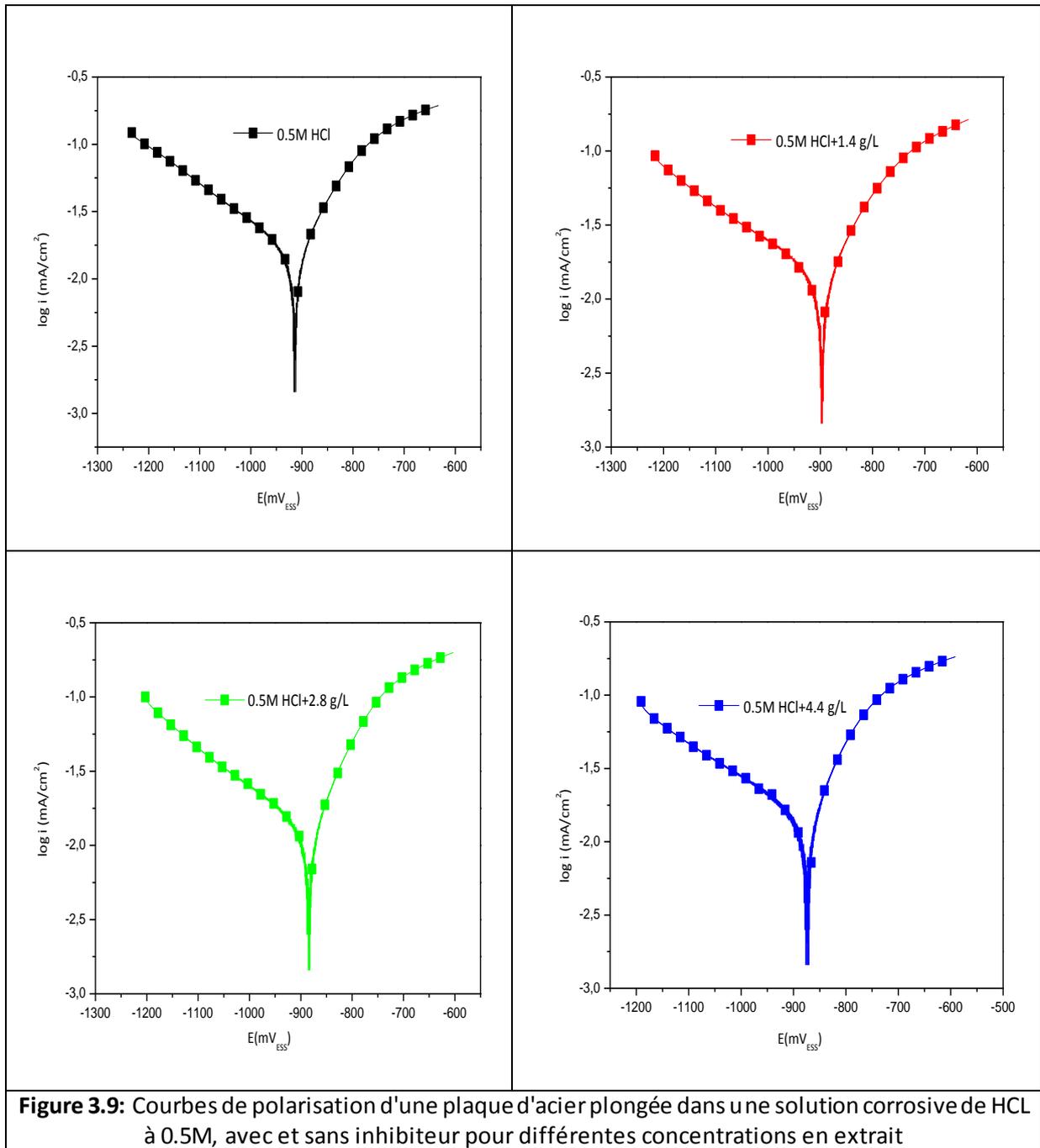


Figure 3.7 : Courbe de polarisation du HCL 0,5 M et d'un mélange HCL à 0,5M et du solvant d'extraction (75% d'eau et 25% d'éthanol)

Nous constatons que les deux courbes sont parfaitement superposées. Cela nous permet de conclure que le solvant n'a aucun effet inhibiteur.

2.3.2. Courbes de polarisations de l'inhibiteur :



L'enregistrement des courbes de polarisation (figure (3.9)) dans le domaine plus large de +/- 200 mV par rapport au potentiel libre, nous a permis de déterminer les paramètres électrochimiques, à savoir la densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la résistance de polarisation, de plus d'évaluer l'efficacité inhibitrice correspondante (EI %). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau (3.8).

Tableau 3.8 : Résultats de la courbe de polarisation

La quantité en extrait (g/l)	E_{corr} (mV/ESS)	LOG I	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega./\text{cm}^2$)	EI (%)
0	-914	-3,78	83	73,44	-
1,4	-900	-3,94	57,5	88,94	30,72
2,8	-885	-4,15	35,5	103,65	57,22
4,4	-874	-4,22	30	109,88	63,85

L'analyse du tableau (3.8) et des courbes de polarisation (Figure (3.9)) nous permet de constater que l'augmentation de la concentration en inhibiteur induit à la diminution des densités de courant de corrosion en déplaçant les potentiels de corrosion vers des valeurs plus anodiques (plus noble). Ceci confirme les résultats obtenus précédemment par les courbes du suivi de la variation du potentiel d'abandon en fonction du temps. En se basant sur ces résultats, nous pouvons conclure que l'action de l'extrait des feuilles d'olivier est de type anodique.

L'examen des résultats de la résistance de polarisation R_p , montre que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur provoque l'accroissement des valeurs de la résistance, et atteint une valeur maximale de 109,88 Ω/cm^2 à 4,4 g/L.

La comparaison des valeurs de l'efficacité inhibitrice (EI) obtenues révèle une augmentation très importante de cette dernière, de l'ordre de 27%, lorsque la concentration en inhibiteur passe de 1,4 à 2,8 g/L, cependant lorsque la concentration passe de 2,8 à 4,4 g/L, la valeur de l'efficacité inhibitrice croit de 5%. Ce qui nous permet de déduire que la concentration de 2,8 g/L est la concentration seuil de protection.

Conclusion Générale :

L'objectif de ce travail était d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier par l'extrait de feuilles d'olivier comme étant un inhibiteur vert, dans un milieu acide de HCl à 0.5M par la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques.

De plus, cette étude a porté sur l'optimisation de l'extraction des antioxydants de l'«*Olea Europaea Sylvestris*», provenant de la région d'Alger, du nord d'Algérie. Les essais d'extraction solide-liquide ont été effectués en mode batch, à l'échelle laboratoire.

L'optimisation des principaux paramètres du procédé, en l'occurrence, la température, l'hydromodule, le rapport eau-éthanol et la durée d'extraction, a été menée par planification des expériences, en adoptant un plan factoriel à deux niveaux des quatre paramètres, 2⁴, le critère d'optimisation étant le pouvoir antioxydant des extraits.

Les essais programmés par le plan factoriel ont été réalisés, en utilisant la matière végétale broyée de diamètres inférieurs à 1 mm, pour un taux d'humidité constant. Un modèle du premier ordre, donnant l'évolution du pourcentage d'inhibition (%PP) en fonction des quatre paramètres étudiés, a été établis.

L'analyse statistique de ce modèle a montré qu'il décrit correctement le comportement du système étudié et l'analyse des surfaces de réponses a permis la détermination des valeurs optimales des quatre paramètres étudiés influençant l'extraction, dans le domaine d'étude, comme suit :

- Température de l'extraction : 55 ° C
- Hydromodule : 12g/100mL de solvant.
- Rapport eau-éthanol : 75% en volume.
- Durée de l'extraction : 45 minutes.

Ces valeurs optimales ont été utilisées pour la réalisation des tests de corrosion. Ces derniers nous ont permis d'exposer les résultats les plus importants :

- ✓ L'analyse des courbes chronopotentiométrie montre que les essais réalisés en présence d'extrait des feuilles d'olivier présentent un anoblissement du potentiel, qui peut être expliqué par la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier,

- ✓ Les courbes de polarisation montrent que la densité du courant de corrosion diminue quel que soit la quantité d'extrait. Il en est de même pour les potentiels de corrosion qui sont déplacés vers des valeurs plus anodiques, ce qui explique que l'action de l'extrait des feuilles d'olivier est de type anodique.
- ✓ Les résultats de la résistance de polarisation R_p , montre que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur provoque l'accroissement des valeurs de la résistance, et atteint une valeur maximale de $109.88 \Omega/\text{cm}^2$.
- ✓ La valeur maximale de l'efficacité inhibitrice (EI) de l'ordre de 63%

L'influence de certains paramètres a été mise en évidence, mais en perspectives, certains points restent néanmoins à approfondir. Il serait donc intéressant de compléter cette étude en :

- ✓ Analysant les composés phénoliques possédant un pouvoir antioxydant
- ✓ Utilisant d'autres solvants, afin d'augmenter l'activité antioxydante
- ✓ Complétant l'étude électrochimique par des tests d'impédances
- ✓ Vérifiant l'efficacité de cet extrait vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion de l'acier, en utilisant des méthodes de caractérisation de surface, telle la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDX et la diffraction des rayons X (DRX)

Références bibliographiques

➤ A

- AOUIDI, F. *Etude et valorisation des feuilles d'olivier Olea Europaea dans l'industrie Agro-alimentaire: (2012).*
- ARAB, K. Évaluation de l'activité biologique des feuilles de l'olivier sauvage et cultivé. *Afrique SCIENCE.* (2013). p 159 – 166.
- ARAQASH, Hajar. *Extraction des composés phénoliques de feuilles d'olivier et étude de leurs activités biologiques. (2013).*
- ASHASSI-SORKHABI, H. *Surf. Sci.* (2005).
- ABDELALI, F. *thèse de doctorat.* Université Mentouri Constantine. (2007).

➤ B

- BEECHL, B. *Biocorrosion: towards understanding interactions between.* (2004).
- BENDAHOU, M. *Pigm Resin Technol.* (2006)
- BEN AMOR, B. *Maitrise de l'aptitude technologique de la matière végétale dans les opérations d'extraction de principes actifs : texturation par détente instantanée contrôlée (DIC).* France. Université de la Rochelle. (2008).
- BERNARD, J. *Métallurgie générale: 2ème Edition.* Paris. (1991).
- BHANDRI, H. *Thin Solid Films* (2010).
- BOUABDALLAH, a. *Evaluation de l'activité antioxydante des feuilles d'olivier sauvage (Olea europea sylvestris): (2014).*
- BOX, G et DRAPER, N. *Evolutionary operations: a statistical method for improvement.* Edition John Wiley and sons. NY. 1969
- BRANDS-WILLIAMS, W. *Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity.* Food. Sci. Technol. (1995).
- BRASHER, D et all. *British, corrosion journal, 3, N° , 5.* (1968).
- BUZENAC. *Etude sur la corrosion des métaux :* Hachette Livre BNF: (1909).

➤ C

- CAPRANI, A. *Proceeding 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors: Univ. Ferrara. Italie.* (1975).
- CAO, C. *Corrosion Science.* 1996. vol.38, N°12.
- CAMBON, J.-B. *Elaboration et caractérisation de revêtements anti-corrosion par voie solgel.* DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE. (2012).

- CHARFI, D. *Effet des eaux usées traitées sur les caractéristiques physicochimiques du sol et sur la physiologie de quelques espèces végétales cultivées au périmètre d'ElHajeb (Sfax), Thèse en écologie végétale.* Fac. Sci. de Sfax. (1995).
- CHIRINOS, R. Optimization of extraction conditions of antioxidant phenolic compounds from mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pavón) tubers: *Separation and Purification Technology* . (2007). p217-225.
- COGHLAN, A. Slime city.. *New Sci.* (1996) . p 32-36.
- **D**
- D. B et al. *British corrosion journal*, N°5. (1968).
- DOB, O. *formulation d'une solution aqueuse anti-corrosive pour le refroidissement des moteurs à combustion interne: université de skikda.* (2008).
- DIBERT, K. *contribution à l'étude de l'extraction solide-liquide de l'huile et de l'acide chlorogénique du café vert.* LYON, univ. Claude Bernard LYON I. (1989).
- **E**
- EL KHAMIS, B et al. *26th Water Treatment Technology Conference: Egypt.* (2008).
- **F**
- FIAUD, C. Inhibiteurs de corrosion: *TECHNIQUES DEL'INGENIEUR.* (1990)
- FISHER, R. A. *The disign of experiments. Edition Oliver and Boyd. 1935.*
- FISHER, R. A. *Statistical methods for research workers. Edition Oliver and Boyd. 1925*
- FRANKEL, N et ES MEYER A. The problems of using one-dimensional methods to evaluatemultidimensional food and biological antioxidants: *Journal of Science and Food Agriculture.* p80. (2000).
- **G**
- GABRIELLI, C et HISASI TAKENOUTI. Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion: *echniques stationnaires. Techniques de l'Ingénieur. COR 810.* (2010)
- GARCIA-AYUSO, M. L. *Soxhlet extraction of solid materials: an.* Analytica Chimica Acta. (1998).
- GAVEND, G. *Le cuir origine et fabrication: Centre technique de cuir.* (1980).
- GHEDIRA, K. *L'olivier: Phytothérapie.* (2008). p 83-89.
- GODINEZ. Corrosion .M. Institut Mexicain du Pétrole, Nace International. Houston. (2004.).
- GOUPY, J. *Traité d'analyse chimique et caractérisation. Techniques de l'ingénieur.* p230. 1992
- GROUBERT, A sous la direction de Jacques, P. *Mémoire ou thèse* (1984).
- GUOL et al. Simultaneous determination of five synthetic antioxidants in edible vegetable oil by GC-MS *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* (2006) . p 1881-1887.

➤ H

- HANNACHI, H. *Differences between native and introduced olive cultivars as revealed by morphology of drupes, oil composition and SSR polymorphisms: A case study in Tunisia*. Scientia Horticulturae. (2008).
- HELIE, M. *Corrosion des matériaux métalliques*. (2015). Ellipse. Paris.
- HELLAL, Z. *Contribution à l'étude des propriétés antibactériennes et antioxydantes de certaines huiles essentielles extraites des Citrus: Application sur la sardine (Sardina pilchardus)*. (2011).
- HELLAL Z. (s.d.). *Contribution à l'étude des propriétés antibactériennes*. (2011).
- HERBERT, H. *Corrosion and corrosion on contrôle: 3ème édition*. (1984).
- HEUSLER, D. *Pure and Applied Chemistry*. (1989).
- HUANG, P. *the chemistry behind antioxidant capacity assays*. Journal of Agricultural and Food Chemistry. (2005).

➤ I

- IJSSELING, F. *Survey of Literature on crevice corrosion*. London. (2000).
- ISO5534. *Détermination de la teneur totale en matière sèche (Méthode de référence)*. (2004).

➤ J

- J.L., P. *Les composés mineurs et les antioxygènes naturels de l'olive et de son huile: Revue française des corps gras*. (1992). N° 39. P 25-32.
- JAKOBSEN, P. *Temperature and potential dependence of crevice corrosion of AISI 316 stainless steel: Corrosion Science*. (2001). p1693- 1709.
- JAUBERT, L. *Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques*. (2004).
- JEAN REBY, M (s.d.). *Le Choix des Matériaux en Anticorrosion, Critères à prendre en Compte*. (1997) Conférence du CETIM.

➤ K

- KARTSONAKIS, IA, BALASKAS, AC, KOUMOULOS, EP, CHARITIDIS, CA & KORDAS, GC. *Corrosion science* vol. 57, (2012) pp. 30-41.
- KHADRAOUI, A. *The oil from Mentha rotundifolia as green inhibitor of carbon steel corrosion in hydrochloric acid*. Chemical Engineering Communications. (2015).
- KHAMIS, E. *Herbs as new type of green inhibitors for acidic corrosion of steel*. Material wissenschaft und Werkstofftechnik. (2002).
- KOHLER. *Kohler's Medicinal Plants*. Atlas zur Pharmacopoea germanica. (1887).
- KOUDELA, M. J. *Electrochem. Soc*. (1982).

➤ L

- LAMOUREUX, J.J. *Précis de corrosion*. Masson. (1994).

- LANDOLT, D. *Corrosion et chimie de surface*. Lausanne. PRESSE POLYTECHNIQUES ET UNIVERSITAIRE ROMANDES. (1997).
- LAYCOCK, N et al. The initiation of crevice corrosion in stainless steels. *Corrosion Science*. (1997). 1791- 1809. Vol. 39, n° 10-11.
- LECONTE, J. *Tuyauteries Protection contre la corrosion*. Technique de l'ingénieur. (1981).
- LEYBROS, J. *Extraction solide-liquide: aspect théorique*. Techniques de l'ingénieur. (1990).
- LOCK, M. Attached microbial communities in rivers. In: *Aquatic Microbiology*. (1993)
- LUGASI, A et al. The role of antioxidant phytonutrients in the prevention of diseases. *Acta biologica Szegedensis*. (2003). p125-119.

➤ **M**

- MARTINI, MC, actifs et additifs en cosmétologie (1992)
- MERAH, H. *Activité antioxydante et antimicrobienne des fractions*. (2016).
- MESSAOUDI, B. *Etude du comportement anodique du manganèse : données nouvelles par des techniques récentes électrochimiques et spectroscopiques*. Université de Sétif, Algérie : Thèse de docteur d'état. (2003).
- METTLER, T. Méthodes de détermination du taux d'humidité, Halogen Moisture Analyzer. (2002).
- MILLER, J et al. *Antioxydant activities of carotenes and xanthophylls*. (1996).
- MILLER, J. *A novel methode for measuring antioxidant capacity and its application to monitoring the antioxidant status in premature neonates*. *Clin Sci*. (1993).
- MOLYNEUX, P The use of the stable free radical diphenylpicryl-hydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity (2004), 211–219.

➤ **N**

➤ NATHAN, C. *Corrosion Inhibitors: NACE*. Houston : 1973.

- NACE GLOSSARY OF CORROSION TERMS. (1965).
- NEFZAOU, A. *Feeding value of Mediterranean ruminant feed resources: advanced course*. Syria. (1995).

➤ **O**

- O'CONNELL, J. Proposed mechanism for the effect of polyphenols on the heat stability of milk. *International Dairy Journal*. (1999) p 523–536.
- ORLOWSKI, P. *Comment vaincre la corrosion métallique*. (1973).

➤ **P**

- PELLI, K. Les antioxydants dans l'alimentation. *VTT Biotechnology Finlande*. (2003).
- POPOV, I. *Photochemiluminescent detection of antiradical activity. I. Assay of superoxide dismutase*. *Biomed Biochim Acta*. (1987).

➤ Q

- QURAIISHI, J. *Corros. J.* p 34-220. (1999).

➤ R

- ROZENFELD, I. *Corrosion Inhibitors*. McGraw-Hill. (1981).
- RIO TINTO, Fer et TITANE, inc. *CONDENSÉ POUR LES INGÉNIEURS DE PROJETS-FONTE À GRAPHITE SPHÉROÏDAL*: Montréal (Québec) Canada.

➤ S

- SALAH, R. I. *Corrosion inhibition by naturally occurring substances. The effect of aqueous extracts of some leaves and fruit peels on the corrosion of steel, Al, Zn and Cu in acids*. British Corrosion Journal. (1982).
- SANCHEZ-MORENO. A Procedure to Measure the Antiradical Efficiency of polyphenols. *Éditions Tec & Doc ISBN. international Journal of Food and Agriculture*. (2002). 2-7430-0191-7 .p337-352
- SASTRI, V. *Green corrosion inhibitors : theory and practice* . Wiley Series in Corrosion Winston Revie. (2011).
- SEKINE, Y. effect of 1-hydroxyethylene-1, 1-diphosphoric acid on the Corrosion of SS 41 Steel') in 0.3% Sodium Chloride Solution. *Corrosion*. (vol. 42, no. 5 1986).p 272-277.
- SHAHEEN, T. *SOME NATURAL PRODUCTS AS GREEN CORROSION INHIBITORS*. NACE CORROSION CONFERENCE & EXPO. (2007).
- SHIMIZU, H. *Relationship between plasma glutathione levels and cardiovascular disease in a defined population : the Hisayama study*. Stroke. (2004).
- SMITH, W. *Industrial & Engineering Chemistry*. (1943). p35-358.

➤ T

- TRAMBOUZ, P. *Le développement des procédés de raffinafe et pétrochimie*. Paris. TECHNIP. (1975).

➤ U

- UHLIG, L. *Corrosion et Protection*. Dunod. (1970).

➤ V

- VERDIER, E. *L'huile d'olive*. (2003).
- VOUTCHKOV, I et YONTCHEV, H. *Planification des expériences*. Edition Technica. 1979

➤ W

- WAGNER, W. *Manual of the flowering plants of Hawai'i*. Bishop Museum Special . (1999).
- WANG, L et WELLER, C. *Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants*. (2006.).
- WILLIAM, D et CALLISTER. *Science et génie des matériaux*. Modulo. (2001).

➤ Y

- YILMAZ, Y. Oxygen radical absorbance capacities of grape/wine industry byproducts and effect of solvent type on extraction of grape seed polyphenols. *Journal of Food Composition and Analysis*. (2006.). p 41-48.
- YANG, B. Application of ultrasonication or high-pressure extraction of flavonoids from Litchi fruit pericarp. *Journal Food Process Engineering*. (2009). p 828-843.

➤ Z

ZIAKOVA, A. *Matrix solid-phase dispersion for the liquid chromatographic determination of phenolic acids in Melissa officinalis*. *Journal of science*. (2003)

Annexes

Annexe 1 : Table de Student

Unilatéral	0,01	0,05	0,025	0,01	0,005
Bilatéral	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01
<i>v</i>					
1	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
25	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
29	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
∞	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

Annexe 2 : Table de la loi de Fisher Senedecor pour $p = 0.95$ Valeurs des 95^{èmes} centiles (niveaux 0,05) $F_{0,95}$ pour la distribution F

V_1 degrés de liberté au numérateur

V_2 degrés de liberté au dénominateur

$V_1 \rightarrow$ $V_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18.5	19.00	19.2	19.20	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.7	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.37
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.3	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.8	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.7	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.1	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.9	1.85	1.8	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.2	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.18	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

Annexe 3 : Pourcentages d'inhibition en fonction de la variation des paramètres du modèle

Effet du rapport eau-éthanol et de la durée d'extraction				
x_1	x_2	x_3	x_4	%PP
0	0	1	1	73,67
0	0	-1	-1	59,69
0	0	1	-1	77,79
0	0	-1	1	53,53
0	0	0	-1	68,74
0	0	0	1	63,6
0	0	1	0	75,73
0	0	-1	0	56,61
0	0	0	0	66,17
Effet de l'Hydromodule et du rapport eau-éthanol				
x_1	x_2	x_3	x_4	%PP
1	0	1	0	75,88
-1	0	-1	0	59,52
1	0	1	0	53,7
-1	0	-1	0	75,58
0	0	0	0	56,61
0	0	0	0	75,73
1	0	1	0	64,79
-1	0	-1	0	67,55
0	0	0	0	66,17
Effet de l'Hydromodule et de la durée d'extraction				
x_1	x_2	x_3	x_4	%PP
0	0	1	1	58,09
0	0	-1	-1	72,21
0	0	1	-1	71,49
0	0	-1	1	62,89
0	0	0	-1	71,85
0	0	0	1	60,49
0	0	1	0	64,79
0	0	-1	0	67,55
0	0	0	0	66,17

Annexe 4 : Surfaces de réponses

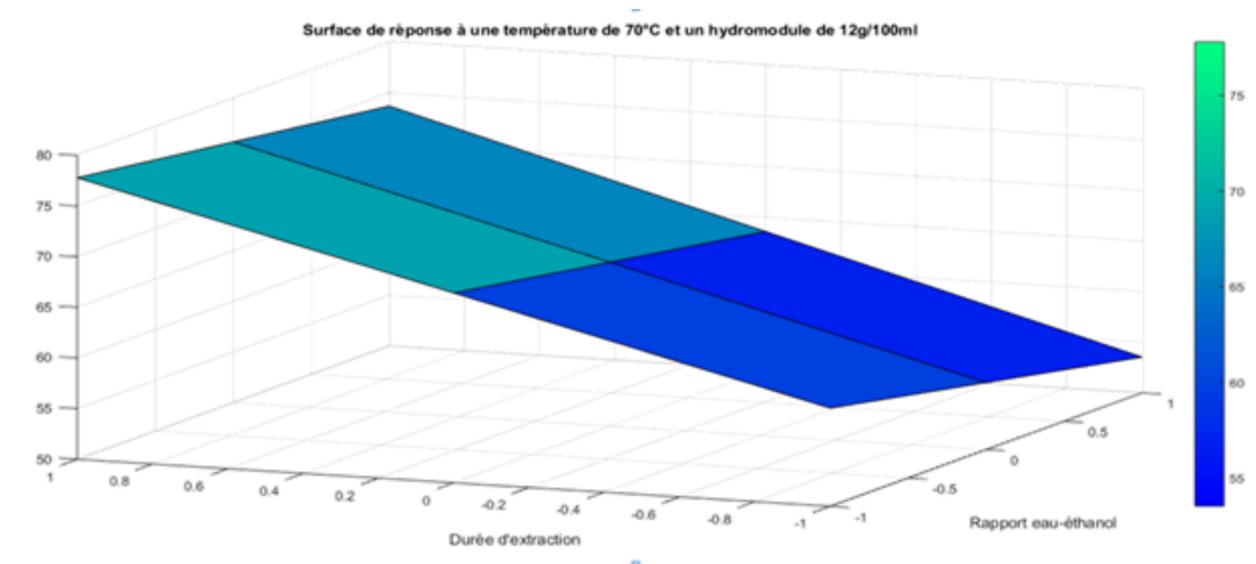


Figure 4.1 : Effet du rapport eau-éthanol et de la durée d'extraction

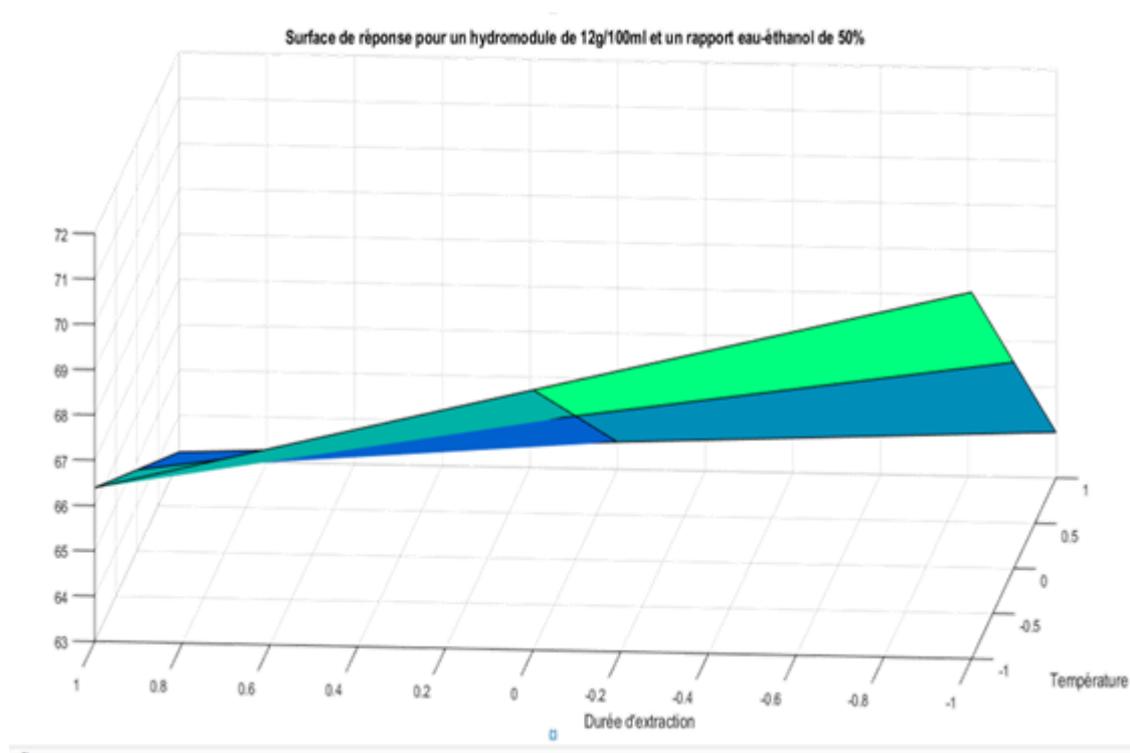


Figure 4.2 : Effet de la température et du rapport eau-éthanol

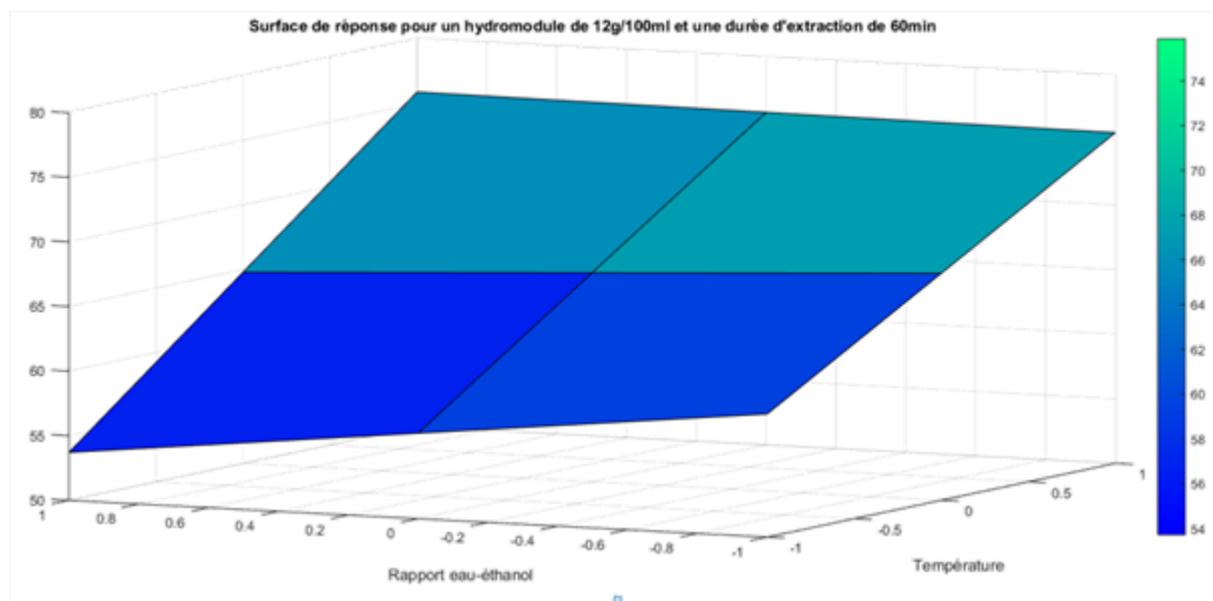


Figure 4.3 : Effet de la température et du rapport eau-éthanol