

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

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

**Effet inhibiteur de l'extrait de feuilles d'oliviers sauvages sur la corrosion de l'acier
doux : modélisation par les plans d'expériences**

OUALIKEN Amar et MEFTAH Mohamed Smail

Sous la direction de Mme. S. TOUAZI Maître de conférences classe B

Présenté et soutenu publiquement le (06/07/2021)

Composition du Jury :

Président	Mr A.SELATNIA	Professeur	ENP
Promotrice	Mme S. TOUAZI	Maître de conférences classe B	ENP
Examinatrice	Mme O.KITOUS	Maître de conférences classe A	ENP
Examinatrice	Mme Y. TCHOULAK	Maître assistante classe A	ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de projet de fin d'études

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

**Effet inhibiteur de l'extrait de feuilles d'oliviers sauvages sur la corrosion de l'acier
doux : modélisation par les plans d'expériences**

OUALIKEN Amar et MEFTAH Mohamed Smail

Sous la direction de Mme. S. TOUAZI Maître de conférences classe B

Présenté et soutenu publiquement le (06/07/2021)

Composition du Jury :

Président	Mr A.SELATNIA	Professeur	ENP
Promotrice	Mme S. TOUAZI	Maître de conférences classe B	ENP
Examinatrice	Mme O.KITOUS	Maître de conférences classe A	ENP
Examinatrice	Mme Y. TCHOULAK	Maître assistante classe A	ENP

ENP 2021

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier avant tout notre ALLAH, le très miséricordieux, qui grâce à lui nous sommes arrivés à ce stade.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles (LAVALEF) du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Mme S.TOUAZI

Nous remercions vivement notre encadreur Mme S. TOUAZI Maitre de conférences au département génie chimique, pour son encadrement, sa disponibilité, les discussions constructives et pour ses encouragements durant la réalisation de ce mémoire.

Nous souhaitons vivement remercier Mr. SELATNIA AMMAR Professeur au département génie chimique, pour l'honneur qu'il nous fait en présidant ce jury.

Nos sincères remerciements s'adressent également à Mme O. KITOUS et à Mme Y. TCHOULAK, de nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail

Nous remercions chaleureusement Mlle R. Benoughlis, ingénieure de laboratoire au Département Génie Chimique, pour sa grande disponibilité et pour son aide précieuse.

Nos remerciements vont également à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail et qui nous ont témoigné leur soutien

DÉDICACE

A nos parents si chers et précieux, qui ont toujours été là pour nous avec leursoutien, sacrifices et leur amour et qui nous ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance.

A nos très chers frères et sœurs,

Et toute la famille

A nos amis (es)

A tous ceux qui nous sont chers

Amar et Smail

التأثير المثبط لمستخلص أوراق الزيتون البري على تآكل الفولاذ اللين: نمذجة عن طريق تصميم التجارب

ملخص: يعد استخدام المثبطات أحد أكثر الطرق شيوعًا لحماية المعادن من التآكل. ومع ذلك، فإن معظم هذه المثبطات سامة، مسببة للسرطان وضارة بالبيئة. اهتم العديد من الباحثين بإيجاد طرق جديدة لمنع التآكل بناءً على مستخلصات نباتية تحافظ على البيئة. تم تخصيص العمل المقدم لتحسين الكفاءة المثبطة لمستخلص أوراق الزيتون "*olea europa easylvestris*" على تآكل الفولاذ اللين في وسط الهيدروكلوريك بواسطة تصميم Box Behnken باستخدام طريقة قياس الوزن. سمح النموذج الرياضي الذي تم تطويره المتمثل في معادلة من الدرجة الثانية باكتشاف العوامل المؤثرة و الظروف المثلى. في هذه الدراسة، تم الحصول على أقصى فعالية مثبطة بنسبة 96 %.

الكلمات المفتاحية: مانع التآكل ، أوراق الزيتون ، طريقة قياس الجاذبية ، تصميم Box Behnken ، حمض الهيدروكلوريك.

Inhibitory effect of wild olive leaf extract on mild steel corrosion: modelization by experimental design

Abstract: The use of inhibitors is one of the most common methods of protecting metals against corrosion. However, most of these inhibitors are toxic, carcinogenic and harmful to the environment. Several researchers have been interested in finding new corrosion inhibition methods based on plant extracts that are more environmentally friendly.

The present work is devoted to the optimization of the inhibitory efficiency of the olive leaf extract "*olea europa easylvestris*" on the corrosion of mild steel in hydrochloric medium by the Box Behnken design using the gravimetric method. The mathematical model developed led to a second degree equation that allowed us to detect the influential parameters as well as the optimal conditions. For this study, a maximum inhibitory efficiency of 96% was obtained.

Keywords: corrosion inhibitor, olive leaves, gravimetric method, Box Behnken design, hydrochloric acid.

Effet inhibiteur de l'extrait de feuilles d'oliviers sauvages sur la corrosion de l'acier doux : modélisation par les plans d'expériences

Résumé : L'utilisation d'inhibiteurs est l'une des méthodes les plus usuelles pour protéger les métaux contre la corrosion. Or, la plupart de ces inhibiteurs sont toxiques, cancérogènes et nuisibles à l'environnement. Plusieurs chercheurs se sont intéressés à la recherche de nouvelles voies d'inhibition de la corrosion basées sur les extraits de plantes plus respectueuses de l'environnement.

Le présent travail est consacré à l'optimisation de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de feuilles d'olivier «*olea europa easylvestris* » sur la corrosion de l'acier doux dans le milieu chlorhydrique par le plan de Box Behnken en utilisant la méthode gravimétrique. Le modèle mathématique élaboré a conduit à une équation de deuxième degré qui nous a permis de détecter les paramètres influents ainsi que les conditions optimales. Pour cette étude, une efficacité inhibitrice maximale de 96 % a été obtenue.

Mots clés : inhibiteur de corrosion, feuilles d'olivier, méthode gravimétrique, plan de Box Behnken, chlorure d'hydrogène.

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale	13
Chapitre 1 : Revue bibliographique	16
1.1 La corrosion	17
1.1.1 Définition	17
1.1.2 Diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix)	18
1.1.3 Types de corrosion	19
1.1.4 Formes de corrosion	22
1.1.5 Les facteurs de la corrosion	28
1.1.6 Méthodes d'évaluation de la corrosion	29
1.1.7 Moyens de lutte contre la corrosion	32
1.2 Inhibition de la corrosion	35
1.2.1 Inhibition de la corrosion en milieu acide :	35
1.2.2 Propriétés	36
1.2.3 Les classes d'inhibiteurs	36
1.2.4 Domaine d'application	40
1.2.5 Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux	40
1.3 L'olivier sauvage (<i>OLEA EUROPAEA SYLVESTRIS</i>)	43
1.3.1 Historique	43
1.3.2 Description botanique	45
1.3.3 Classification botanique	46
1.3.4 Répartition géographique	47
1.3.5 Composition chimique	48
1.3.6 Utilisation	50
1.4 Généralités sur les techniques d'extraction solide-liquide	51

1.4.1	Paramètres influençant l'extraction Solide – Liquide	52
1.4.2	Différentes méthodes d'extraction	53
	Chapitre 2 : Méthodes et matériels.....	56
2.1	Introduction	57
2.2	Préparation de l'inhibiteur	57
2.2.1	Opérations de prétraitement de la matière végétale	58
2.2.2	Dispositif expérimental de l'extraction	58
2.3	Méthode et mesures de la corrosion	61
2.3.1	Matériau utilisé.....	61
2.3.2	Milieux d'études.....	61
2.3.3	Procédure expérimentale	61
2.3.4	Mesure le taux et la vitesse de corrosion.....	63
2.3.5	L'efficacité inhibitrice.....	63
2.4	les plans d'expériences	64
2.4.1	Vocabulaire	64
2.4.2	Les plans de Box-Behnken.....	67
2.4.3	Modélisation mathématique à priori de la réponse	70
2.4.4	Analyse d'un plan de surface de réponse	71
2.4.5	Analyse graphique des résultats	72
2.4.6	Le diagramme d'optimisation (fonction de désirabilité)	73
	Chapitre 3 : Résultats et Interprétations	74
3.1	Elaboration d'un plan d'expériences	75
3.1.1	Choix des paramètres et des critères d'optimisation.....	75
3.1.2	Choix du plan d'expériences et du modèle mathématique.....	75
3.1.3	Domaine d'étude	76
3.1.4	Construction du plan Box-Behnken	77
3.2	Analyse statistique des résultats	78

3.2.1	Représentation graphique des effets.....	79
3.2.2	Détermination des coefficients significatifs du modèle	81
3.2.3	Analyse de la variance (ANOVA).....	84
3.2.4	Analyse des résidus	85
3.3	L'optimisation	86
	Conclusion générale	92
	Références bibliographique.....	94

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Principaux facteurs de corrosion [4, 6, 16,17].....	28
Tableau 1.2: Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux.....	41
Tableau 1.3: Classification botanique de l'olivier (olea europaea)	46
Tableau 1.4: Composition chimique des feuilles d'oliviers (exprimés en g/100g).....	49
Tableau 2.1: Composition chimique de l'acier utilisé (pourcentage massique).....	61
Tableau 2.2: Représentation des cas possibles du plan box-Behnken.....	68
Tableau 2.3: Nombre d'expériences nécessaires pour la réalisation d'un plan box-behnken.	69
Tableau 3.1: Niveaux inférieurs, supérieurs et le centre des paramètres à optimiser.....	76
Tableau 3.2: Plan Box-Behnken des essais en présence de l'extrait	77
Tableau 3.3: Plan Box-Behnken des essais en absence de l'extrait	78
Tableau 3.4: Estimation des coefficients de régression du modèle polynomiale du deuxième degré avec t critique = 4,3.....	82
Tableau 3.5: Analyse de variance du modèle.....	84

Liste des figures

Figure 1.1: Schéma du phénomène de corrosion [4].....	18
Figure 1.2: Diagramme pourbaix du system fer- H ₂ O [5].....	18
Figure 1.3: Mode de corrosion humide.....	21
Figure 1.4: Exemple et schéma explicatif de la corrosion généralisée.....	22
Figure 1.5: Exemple et schéma explicatif de la corrosion galvanique.....	23
Figure 1.6: Schéma explicatif de la corrosion par piqures.....	24
Figure 1.7: Exemple et schéma explicatif de la corrosion caverneuse.....	24
Figure 1.8: Exemple et schéma explicatif de la corrosion inter-granulaire.....	25
Figure 1.9: Exemple de la corrosion sélective.....	25
Figure 1.10: Schéma explicatif de la corrosion érosion.....	26
Figure 1.11: Exemples de la corrosion-frottement.....	26
Figure 1.12: Exemple de la corrosion sous contrainte.....	27
Figure 1.13: Exemple de la Fragilisation par hydrogène.....	27
Figure 1.14: Organigramme de la méthode statique (Gravimétrie) utilisée dans le cadre de la détection de la corrosion.....	30
Figure 1.15 : Matériel nécessaire pour les essais gravimétriques [22].....	31
Figure 1.16: Organigramme de la méthode électrochimique utilisée dans le cadre de la détection de la corrosion.....	32
Figure 1.17 : Classement des inhibiteurs de corrosion.....	36
Figure 1.18: Formation des couches barrières en milieu acide.....	38
Figure 1.19: Différentes classes des inhibiteurs verts de corrosion.....	42
Figure 1.20: Carte de la répartition des moulins et pressoirs à huile dans l'Afrique romaine.....	44
Figure 1.21: Arbre d'Olea europaea.....	45
Figure 1.22: Aire de répartition de l'olivier sauvage et cultivée dans le bassin méditerranéen.....	47
Figure 1.23: Schéma de l'extracteur de Soxlhet.....	54
Figure 1.24: Montage utilisé lors de l'hydro distillation.....	55
Figure 1.25: Montage utilisé lors de l'entraînement à la vapeur.....	55
Figure 2.1: Schéma des différentes étapes suivies avant l'extraction.....	57
Figure 2.2: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'extraction.....	59
Figure 2.3: Schéma du protocole expérimental de l'extraction utilisé.....	60

Figure 2.4: Une balance électronique.....	62
Figure 2.5: Dispositif expérimental de corrosion.....	62
Figure 2.6: Domaine expérimental.....	65
Figure 2.7: Domaine d'étude.....	65
Figure 2.8: Illustration de l'effet d'un facteur.....	66
Figure 2.9: Illustration d'une interaction.....	67
Figure 2.10: Représentation graphique du plan box-behnken.....	68
Figure 3.1: Diagramme de pareto.....	79
Figure 3.2: Diagramme des effets principaux sur l'efficacité inhibitrice.....	80
Figure 3.3: Comparaison des réponses calculées et celles mesurées.....	84
Figure 3.4: Diagramme des résidus.....	85
Figure 3.5: Diagrammes de contour au niveau bas des facteurs.....	87
Figure 3.6: Diagrammes de contour au niveau moyen des facteurs.....	88
Figure 3.7: Diagrammes de contour au niveau haut des facteurs.....	89
Figure 3.8: Graphe de désirabilité.....	90

Liste des abréviations

BB :	Box-Behnken
Ca :	Calcium
CO₂ :	Dioxyde de carbone
Fe:	Fer
H₂ :	Dihydrogène
H⁺ :	Proton
H₂SO₄ :	Acide sulfurique
HCl :	Chlorure d'hydrogène
O₂ :	Oxygène
OH :	Hydroxyles
P:	Phosphore
Zn :	Zinc

Introduction

Générale

La corrosion est l'altération des métaux provoquée par l'action du milieu environnant qui consiste plus précisément en un processus spontané d'interface de nature chimique ou électrochimique. Ces phénomènes d'altération engendrent une dégradation rapide des ouvrages métalliques. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques [55].

Dans l'industrie, les solutions acides sont largement utilisées dans le décapage ou le nettoyage des métaux, la stimulation des puits de pétrole et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc....) [56]. La nature de l'acide utilisé dans cette opération est fonction du métal et du type de pollution. D'une manière générale, les oxydes métalliques présentent un caractère basique ou amphotère. C'est la raison pour laquelle les solutions de décapage sont essentiellement acides.

Pour enlever les dépôts indésirables présents sur les surfaces des métaux, les pièces métalliques sont immergées dans des bains acides dans lesquels l'attaque acide entraîne la dissolution des dépôts mais aussi partiellement celle de la surface métallique.

Dans le but de réduire la dissolution du métal et la consommation de l'acide, des inhibiteurs de corrosion doivent être ajoutés au bain de traitement. Ces substances doivent répondre à un certain nombre d'exigences : ils doivent limiter la dissolution du métal, ne pas retarder l'action de l'acide sur les impuretés, être efficaces à faibles concentrations et être les moins toxiques possibles [57].

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Les inhibiteurs peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs [58].

Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

Les nouvelles directives mondiales concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise en point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient de nos jours un enjeu important. 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 toxiques comme inhibiteurs de corrosion [59]. L'utilisation d'extraits de plantes, comme inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année.

En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins....) « écologiques », aisément disponibles et renouvelables.

Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donné jusque-là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement lié au fait que les produits naturels peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques condamnées par les directives mondiales car écologiquement inacceptables.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux, qui est un métal particulièrement apprécié dans différents secteurs où ses caractéristiques chimiques et physiques lui permettent d'être associé à de nombreuses applications.

L'additif testé dans notre étude est un extrait de feuilles d'olivier sauvage, du nom scientifique «*olea europaea sylvestris*». Cet arbre est présent dans de nombreuses régions de la Méditerranée (est et ouest) depuis la période glaciaire précédente qui pousse abondamment dans la Kabylie, il présente de nombreuses propriétés médicinales, vanté depuis l'antiquité de nos jours, il entre dans la composition d'un grand nombre de médicaments et fait toujours l'objet de recherches [60].

Introduction générale

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale relative à la corrosion et au moyen de lutte contre ce phénomène néfaste, suivie d'une revue bibliographique liée à l'utilisation des inhibiteurs et l'application des extraits naturels comme inhibiteurs verts.

Le second chapitre présente les conditions expérimentales et les différentes méthodes mises en œuvre au cours de l'étude de l'inhibition ainsi que les outils mathématiques adoptés pour la modélisation.

Le troisième chapitre englobe les résultats des essais sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par l'extrait de feuilles d'« *olea europa easylvestris* », dans le milieu agressif HCl. La méthode des plans d'expériences de type Box-Behnken a été utilisé afin de trouver les valeurs des facteurs qui donnent la réponse optimale, en considérant trois paramètres à savoir : la concentration de l'inhibiteur, la concentration du milieu HCl et le temps d'immersion.

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

Chapitre 1

Revue bibliographique

1.1 La corrosion

Les matériaux métalliques, plus particulièrement les aciers, sont considéré comme matériaux de base à la construction de nombreuses structures. Ils sont fortement exposés à la corrosion qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergé en eau douce ou saline, implanté dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés sont complexes et souvent spécifiques.

1.1.1 Définition

La définition de la corrosion était établie par la norme internationale ISO 8044 comme l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu entraînant des modifications dans les propriétés du métal [1].

La corrosion métallique est le phénomène où les métaux et alliages ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu ambiant [2,3].

C'est pourquoi, la corrosion est définie généralement comme une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement. La réaction produite lors de la corrosion est régie par un phénomène d'oxydoréduction (figure 1.1). L'oxydation anodique du métal s'effectue en parallèle avec la réduction cathodique d'une espèce présente en solution (O_2 , H^+ , OH^-) selon le pH du milieu et la teneur en oxygène. La réaction globale de corrosion peut être représentée comme suit :



D'un point de vue pratique, le couplage d'une ou plusieurs réactions d'oxydation d'un métal ou alliage, avec une ou plusieurs réactions de réduction d'espèces en solution, conduit à l'obtention d'un potentiel « mixte » de corrosion, appelé aussi potentiel libre ou potentiel d'abandon, situé dans un domaine du diagramme potentiel-pH où le métal est actif (diagramme de Pourbaix [5]).

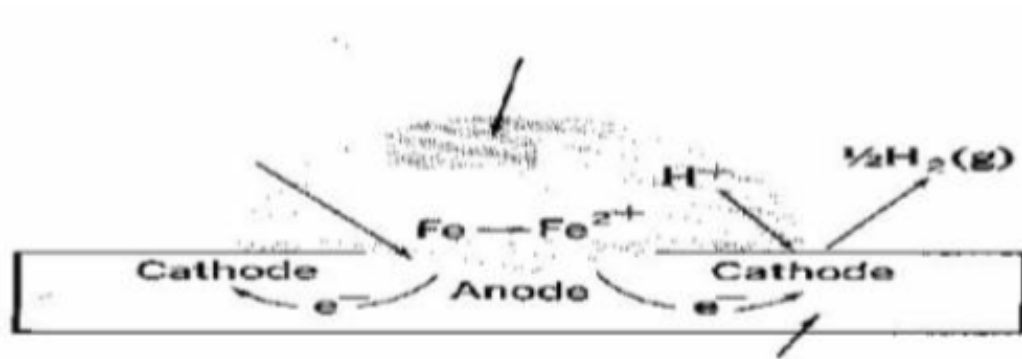


Figure 1.1: Schéma du phénomène de corrosion [4]

1.1.2 Diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix)

Pour déterminer la forme la plus stable d'un métal dans un environnement bien précis, on fait recours au diagramme potentiel-pH, aussi appelé diagramme de Pourbaix. Ce diagramme représente le potentiel réversible, calculé par l'équation de Nernst, en fonction du pH du milieu électrolytique. Ces diagrammes permettent aussi de déterminer les espèces stables, leurs domaines de stabilité et le sens des réactions possibles.

Le diagramme de Pourbaix du fer- H_2O à 25°C est présenté sur la figure 1.2.

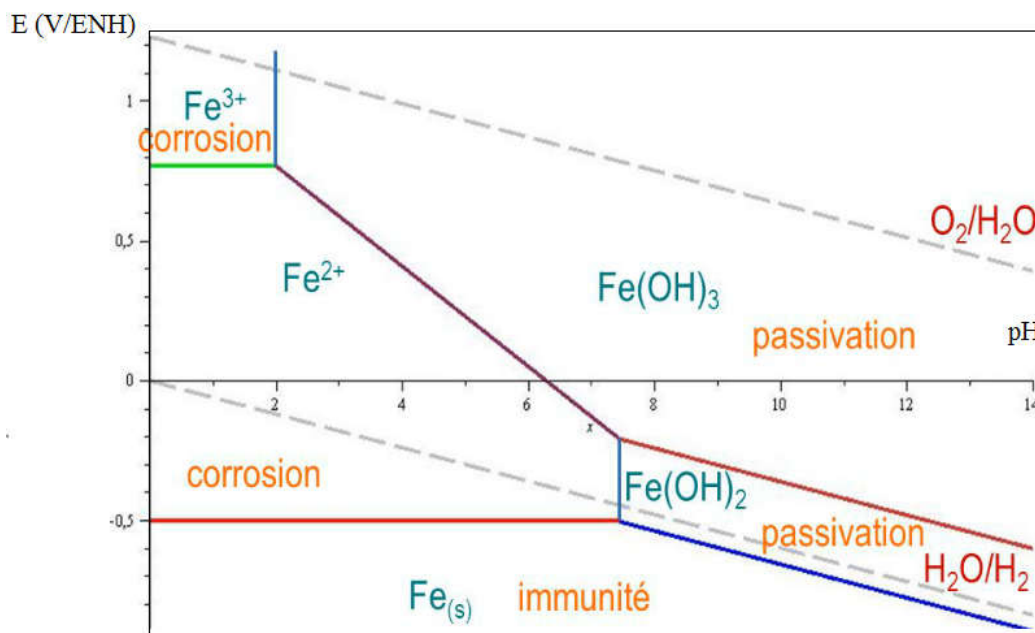


Figure 1.2: Diagramme pourbaix du system fer- H_2O [5]

Ce diagramme présente trois zones :

- Corrosion : le fer est corrodé, le produit de cette zone est riche en Fe^{2+} et Fe^{3+} .
- Passivité : le fer est susceptible de passiver. Le produit de corrosion est un solide insoluble ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ et le $\text{Fe}(\text{OH})_3$) susceptible de protéger le fer. La passivation du métal ne peut pas être observée si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif.
- Immunité : le fer est stable vis-à-vis du réactif (aucune réaction n'est thermodynamiquement possible).

1.1.3 Types de corrosion

En général, la corrosion se développe suivant différents processus et chacun d'eux caractérisant un type de corrosion : corrosion chimique, corrosion bactérienne et corrosion électrochimique.

1.1.3.1 Corrosion chimique (sèche)

La corrosion électrochimique est régie par une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase liquide ou gazeuse [4]. Le processus d'oxydoréduction de la corrosion chimique se déroule dans le domaine atomique en absence d'électrolyte et, le plus souvent, à température élevée. Donc la corrosion purement chimique exclue le passage d'un courant électrique [6].

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal de son environnement. Ce genre de corrosion se produit sous l'action d'un gaz (O_2 , H_2S et CO_2), dans des solutions non aqueuses (Al dans CCl_4) ou en contact d'un autre métal liquide (Hg).

La corrosion sèche des matériaux ne peut pas être évitée. Il faut donc pouvoir la contrôler.

1.1.3.2 Corrosion électrochimique (humide)

En général, les métaux ne sont pas monophasés. Lorsqu'ils sont plongés dans un réactif, ils sont donc le plus souvent le siège d'une corrosion électrochimique [7] qui est produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et la réduction des agents corrosifs existants dans la solution électrolyte [8, 9]. Par ailleurs, elle se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact [10]

(Figure 1.3). L'existence de ces hétérogénéités, soit dans le métal ou dans le réactif, détermine la formation d'une pile et de ce fait, un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Elle nécessite la présence d'un réducteur ; H_2O , H_2 , etc., sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire [8, 9].

La corrosion électrochimique doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher [11] :

- **Une anode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction d'oxydation entraînant une dissolution de cette partie sous forme de cations positifs dans le milieu aqueux ;
- **Une cathode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction de réduction d'une espèce contenue dans l'électrolyte (dégagement d'hydrogène par réduction d'ions H^+ , formation d'eau par réduction de l'oxygène en milieu acide, formation d'ions OH^- par réduction de l'oxygène en milieu basique, dépôt d'un métal par réduction d'un de ses cations, etc.) ;
- **Un conducteur électrique** : qui puisse véhiculer les électrons libérés de l'anode vers la cathode. Ce rôle est assuré par le métal lui-même ;
- **Un conducteur ionique** : qui puisse permettre la migration des cations libérés de l'anode vers les anions libérés à la cathode pour assurer la neutralité électrique et fermer le circuit électrique. Ce rôle est joué par le milieu électrolytique lui-même.

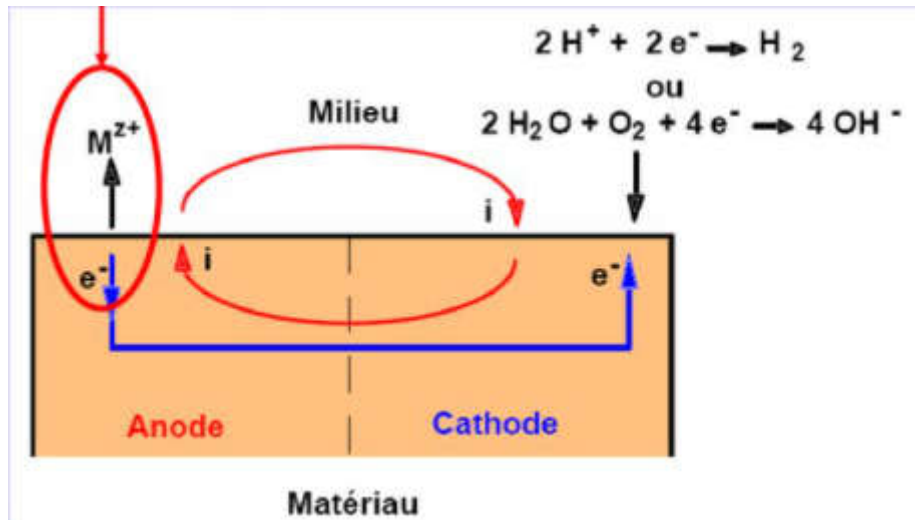


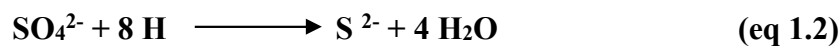
Figure 1.3: Mode de corrosion humide

1.1.3.3 Corrosion biochimique (bactérienne) :

Elle résulte de l'action de bactéries ou de produits provenant de l'activité bactérienne tels que des acides organiques ou des gaz comme CO_2 et SO_2 , sur le matériau métallique [9]. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique et est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs.

Le mécanisme de ce mode de corrosion peut être de plusieurs types :

- a. Chimique par production de substances corrosives telles que CO_2 , H_2S , H_2SO_4 , NH_3 ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrées et déterminé par la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.
- b. Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.



L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.



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

1.1.4 Formes de corrosion

Le processus de corrosion des métaux prend de nombreuses formes, qui sont classées principalement selon la forme qui se manifeste à la surface corrodée [12,13]:

- corrosion généralisée,
- corrosion localisée.

1.1.4.1 Corrosion généralisée

La corrosion générale constitue la forme de corrosion la plus courante. Elle est caractérisée par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit sur la surface exposée. La corrosion généralisée représente la plus grande perte de métal sur une base de tonnage. Ce mode de corrosion ne présente pas de grande menace d'un point de vue technique puisque la durée de vie de l'équipement peut être estimée à partir des vitesses de corrosion obtenues à partir de l'immersion de l'échantillon dans le milieu considéré. (Les données de taux de corrosion peuvent être utilisées dans la conception de l'équipement). La corrosion générale peut être évitée ou réduite par le choix approprié des matériaux ou par l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion ou de protection cathodique (figure 1.4).

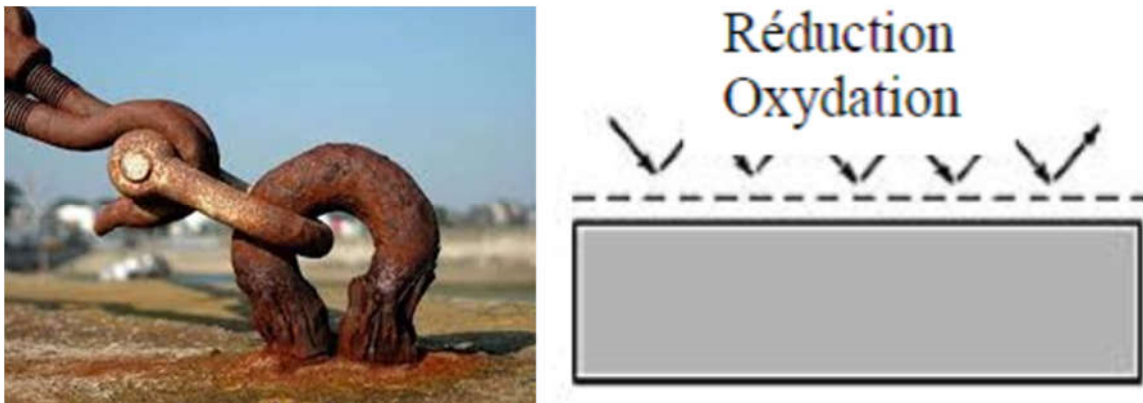


Figure 1.4: Exemple et schéma explicatif de la corrosion généralisée

1.1.4.2 Corrosion localisée

La corrosion localisée survient sur une partie du métal à un taux bien supérieur au reste de la surface, elle peut avoir plusieurs formes [14,15], à savoir :

1.1.4.2.1 La corrosion galvanique

La corrosion galvanique se produit quand une différence de potentiel existe entre deux différents métaux immergés dans une solution corrosive (figure 1.5). La différence de potentiel entraîne le flux d'électrons entre les métaux. Le métal le moins résistant à la corrosion devient l'anode, et le métal le plus résistant à la corrosion c'est la cathode. La corrosion galvanique est généralement plus importante à la jonction de deux métaux dissemblables et la gravité de l'attaque diminue avec l'augmentation de la distance de la jonction. La corrosion galvanique sévère se produit lorsqu'une cathode de grande surface et une anode de petite surface sont impliquées.

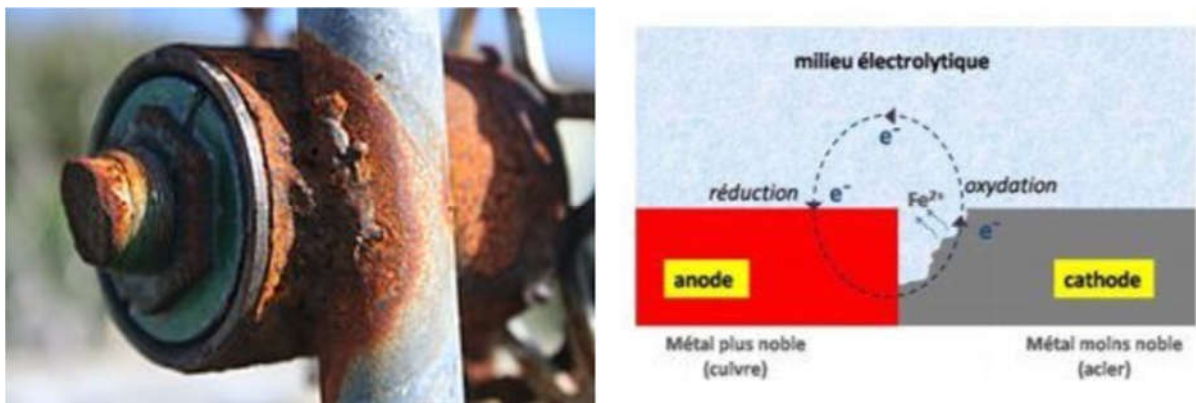


Figure 1.5: Exemple et schéma explicatif de la corrosion galvanique

1.1.4.2.2 La corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres engendre la formation de petites cavités à la surface d'un matériau (figure 1.6). Ces piqûres, bien que généralement décelables en procédant à un examen visuel approfondi, peuvent devenir suffisamment profondes pour perforer la paroi d'un tube. La corrosion par piqûres s'observe le plus souvent à des températures élevées dans des milieux à forte teneur en ions chlorure.

Lorsque la couche protectrice d'oxyde (ou couche d'oxyde inerte) présente sur la surface du métal se dégrade, celui-ci peut alors céder des électrons.

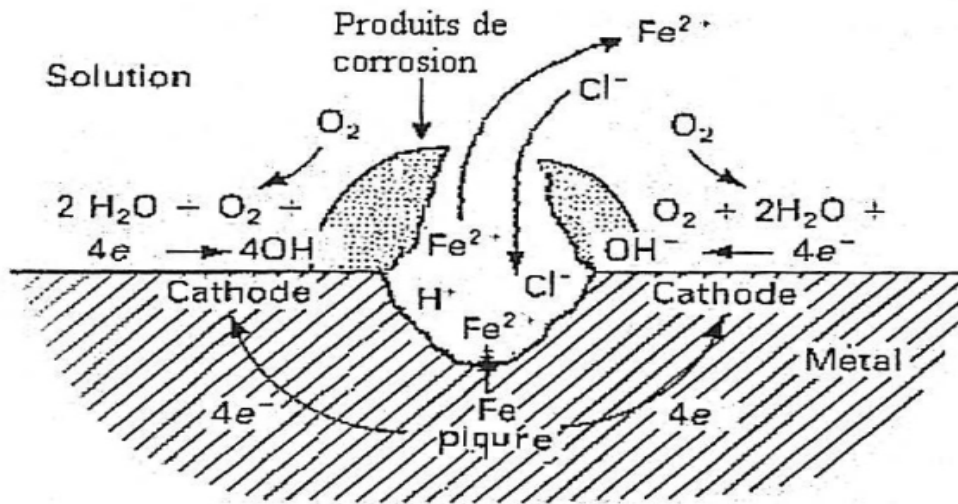


Figure 1.6: Schéma explicatif de la corrosion par piqures

1.1.4.2.3 La corrosion caverneuse

Comme la corrosion par piqûres, la corrosion caverneuse commence par une dégradation de la couche d'oxyde inerte qui protège le métal. Cette dégradation entraîne la formation de petites cavités (figure 1.7). Les cavités gagnent en largeur et en profondeur et finissent par recouvrir entièrement l'anfractuosité.

À certains endroits, cela peut aller jusqu'à perforer le tube. La corrosion caverneuse se produit à des températures beaucoup plus basses que la corrosion par piqûres.

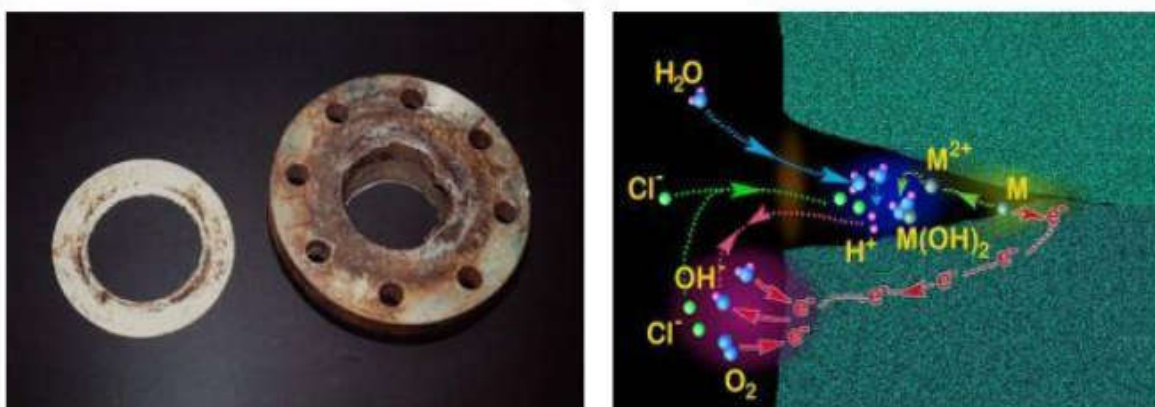


Figure 1.7: Exemple et schéma explicatif de la corrosion caverneuse

1.1.4.2.4 La corrosion inter-granulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains (figure 1.8), par suite d'hétérogénéités locales : appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Il y a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques.

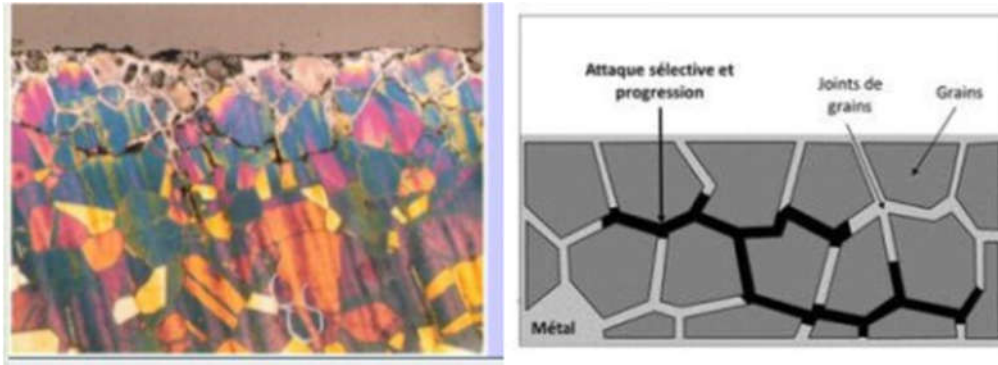


Figure 1.8: Exemple et schéma explicatif de la corrosion inter-granulaire

1.1.4.2.5 La corrosion sélective

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé, conduisant ainsi à la formation d'une structure métallique poreuse (figure 1.9).



Figure 1.9: Exemple de la corrosion sélective

1.1.4.2.6 La corrosion érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...), elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de la matière. Elle est souvent favorisée par l'écoulement fort d'un fluide et se développe progressivement selon trois étapes comme représenté sur la figure 1.10.

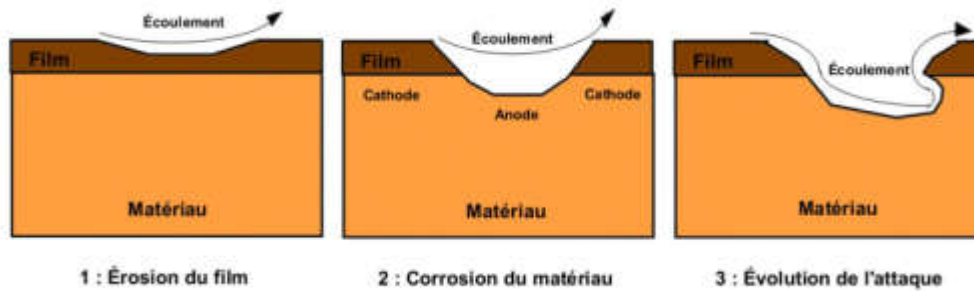


Figure 1.10: Schéma explicatif de la corrosion érosion

1.1.4.2.7 Corrosion-frottement (tribocorrosion)

La corrosion-frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre (figure 1.11). Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression. En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion.

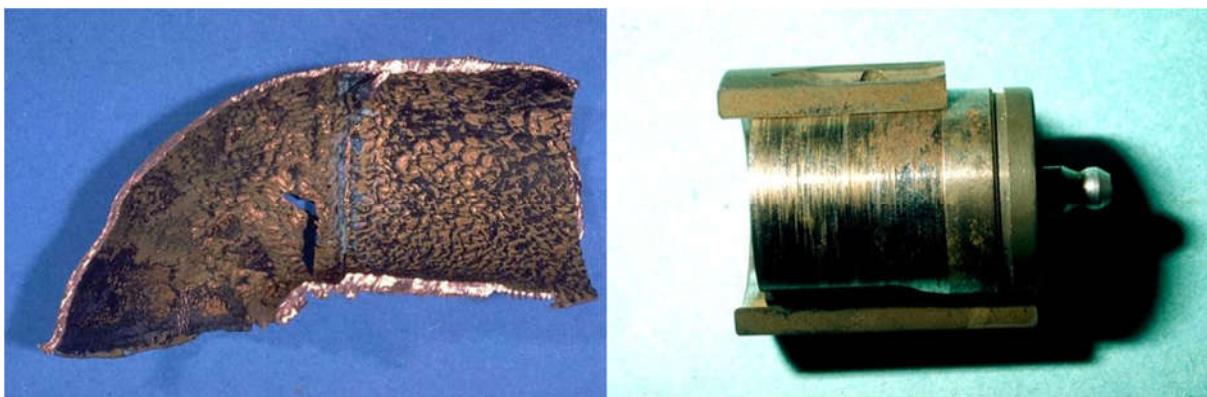


Figure 1.11: Exemples de la corrosion-frottement

1.1.4.2.8 La corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte (SCC) est dangereuse, car elle peut entraîner la destruction d'un composant à des niveaux de contraintes très inférieurs à la limite d'élasticité d'un alliage (figure 1.12). En présence d'ions chlorure, les aciers inoxydables austénitiques sont sujets à ce type de corrosion.



Figure 1.12: Exemple de la corrosion sous contrainte

1.1.4.2.9 Fragilisation par hydrogène

Une fissuration par l'hydrogène peut se produire si le métal est soumis à des contraintes de traction statiques ou cycliques. L'hydrogène peut modifier les propriétés mécaniques et le comportement du métal, ce qui tend à fragiliser ce dernier. Tous les matériaux sujets à cette fragilisation par l'hydrogène sont également très sensibles à la corrosion sous contrainte.

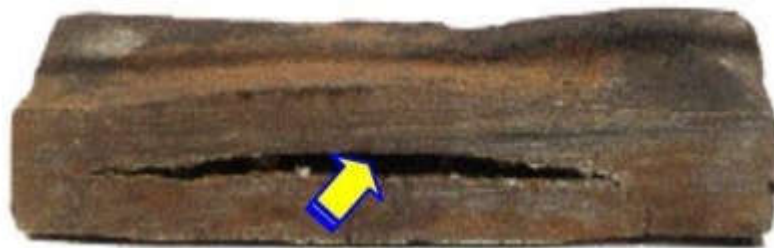


Figure 1.13: Exemple de la Fragilisation par hydrogène

1.1.5 Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs en relation les uns avec les autres de manière complexe pouvant réagir avec un effet de synergie par exemple : composition chimique et microstructure du métal; composition chimique de l'environnement; paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.); contraintes, chocs, frottements.

Ces facteurs sont classés en quatre principaux groupes présentés dans le tableau 1.1 [2]

Tableau 1.1: Les principaux facteurs de corrosion [4, 6, 16,17]

Facteurs définissant les modes d'attaque	Facteurs Métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none"> - Concentration du réactif - Teneur en oxygène - pH du milieu - additions d'inhibiteurs - température - pression 	<ul style="list-style-type: none"> - composition de l'alliage - procédé d'élaboration - impuretés - traitements thermiques - traitements mécaniques - additions protectrices 	<ul style="list-style-type: none"> - état de surface - forme des pièces - sollicitations mécaniques - emploi d'inhibiteurs - procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> - vieillissement - tensions mécaniques - température - modification des revêtements - protecteurs

1.1.6 Méthodes d'évaluation de la corrosion

L'interface métal-solution est un système complexe, chaque méthode de la détermination de la vitesse de corrosion conduira donc à une approche différente de cette grandeur, suivant la nature des hypothèses sur lesquelles est fondée la technique utilisée. Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie, une méthode très ancienne de mesure directe, et les méthodes électrochimiques stationnaires (courbes de polarisation) et les méthodes transitoires (spectroscopie d'impédances électrochimiques).

1.1.6.1 Méthodes d'évaluation de la corrosion par la méthode

Gravimétrie

Parmi les méthodes d'évaluation de la corrosion des aciers, les essais gravimétriques se basant sur les mesures de perte de masse, sont une première approche de l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un métal dans une solution électrolytique afin de déterminer l'efficacité inhibitrice du produit testé [18].

Les mesures gravimétriques sont connues comme moyens de mesure de la corrosion, Elles présentent l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important (une polisseuse, un bain thermostat, balance de haute précision, un séchoir électrique, des béchers, pH mètre) mais ne permettent pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion [19,20].

La figure 1.14 présente l'organigramme des différentes étapes suivies pour la réalisation des mesures gravimétriques.

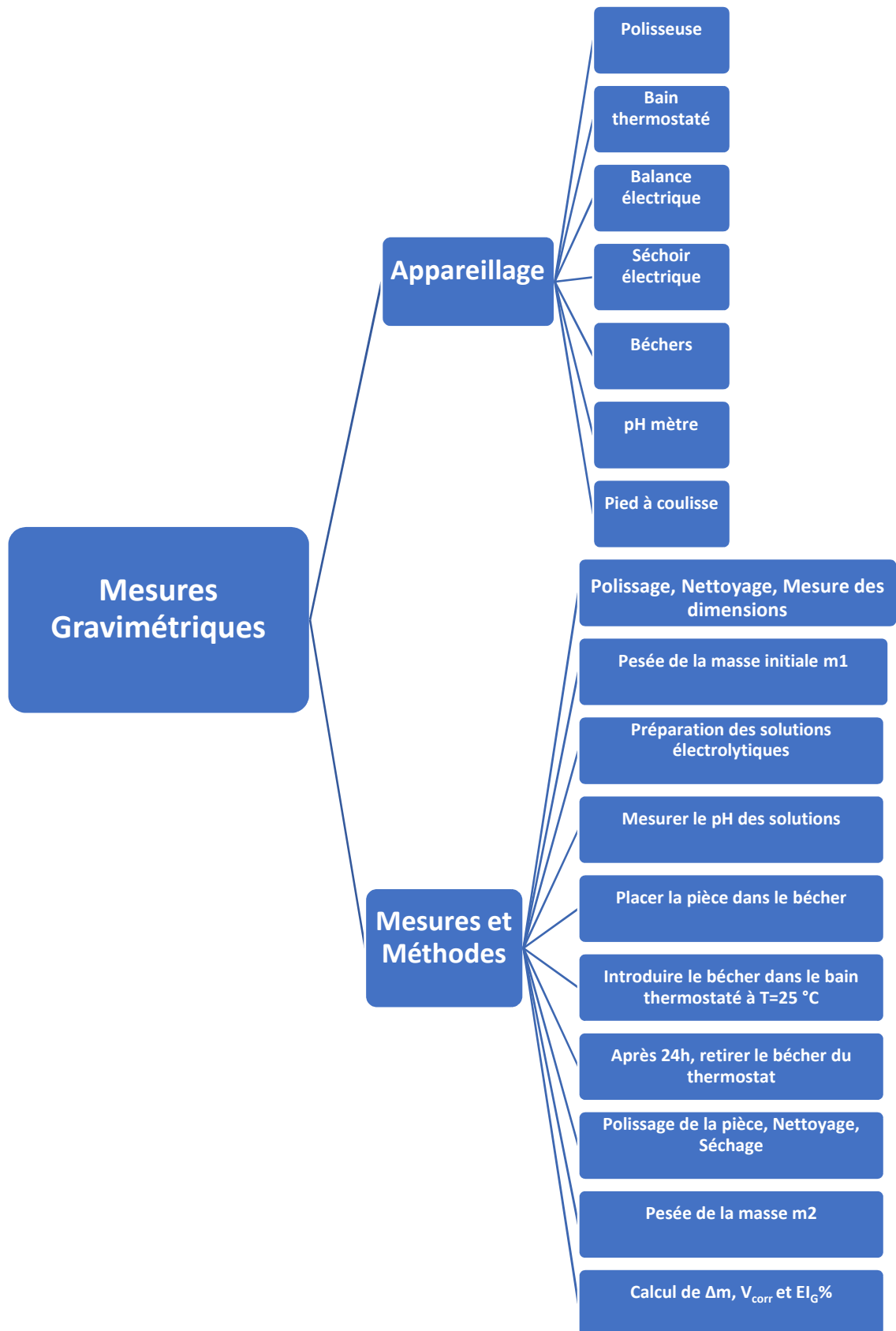


Figure 1.14: Organigramme de la méthode statique (Gravimétrie) utilisée dans le cadre de la détection de la corrosion

La méthode gravimétrique consiste à mesurer la perte de masse " Δm " d'un échantillon de surface d'aire " S " pendant le temps " t " d'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive [21]

Les essais de perte de masse nécessitent l'appareillage illustré dans la figure 1.15.



Figure 1.15 : Matériels nécessaires pour les essais gravimétriques [22]

1.1.6.2 Méthodes d'évaluation de la corrosion par des méthodes électrochimiques

Compte tenu de la nature électrochimique de la corrosion, il n'est pas surprenant que les mesures des propriétés électriques de l'interface de la solution métallique soient si largement utilisées dans l'ensemble du spectre de la science et de l'ingénierie de la corrosion.

Les méthodes d'essais électrochimiques impliquent la détermination des propriétés d'interface spécifiques, L'organigramme présenté dans la figure 1.16 montre les mesures électrochimiques utilisées pour le suivi de l'évolution de la corrosion.



Figure 1.16: Organigramme de la méthode électrochimique utilisée dans le cadre de la détection de la corrosion

1.1.7 Moyens de lutte contre la corrosion

La prévention contre la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement [23].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux et forme adaptée), sur la surface de matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibition de la corrosion) [24].

1.1.7.1 Prévention par un choix judicieux des matériaux

Le choix des matériaux prend en compte les facteurs suivants [25]:

- Domaine d'utilisation,
- Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques,
- Traitements sélectionnés,
- Prix et disponibilité des matériaux.

1.1.7.2 Protection par une forme adaptée des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie [26].

1.1.7.3 Protection cathodique

Elle consiste à placer le métal dans son domaine d'immunité. Elle est réalisable soit par anode sacrificielle (réactive) ou bien par courant imposé. La protection par anode sacrificielle consiste à coupler au métal à protéger un métal moins noble qui joue le rôle de l'anode. Dans la protection par courant imposé, un courant passe entre une cathode constituée du métal à protéger et une anode inerte (graphite, plomb, métal précieux...). L'intensité du courant doit être suffisante pour porter le métal à un potentiel pour lequel la réaction anodique ne peut pas avoir lieu.

1.1.7.4 Protection anodique

Elle est réservée aux métaux passivables dont le potentiel de corrosion se situe dans le domaine actif ($E_{\text{corr}} < E_p$). Une polarisation anodique permet de déplacer le potentiel dans le domaine passif. La densité du courant nécessaire pour maintenir le métal à l'état passif est très faible (équivalente à I_{passif}). Le maintien d'une protection anodique ne nécessite que peu de courant. Par contre, la densité de courant appliquée est nettement plus élevée car elle doit être supérieure à la densité de courant de passivation [27].

1.1.7.5 Protection par revêtements

Naturellement un revêtement doit résister à l'attaque du milieu de contact dans lequel il se trouve, ainsi qu'il doit adhérer parfaitement au métal support et doit faire preuve d'une certaine résistance mécanique. Les revêtements peuvent être organiques, ces derniers forment une barrière plus au moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, ou bien inorganiques qui sont le plus couramment employés pour protéger le métal notamment contre la corrosion atmosphérique, remplissent souvent une fonction décorative. Ils sont utilisés également comme protecteurs contre l'usure [28].

1.1.7.5.1 Protection par inhibiteur de corrosion

Afin de lutter contre la corrosion des métaux, il est commun d'utiliser des inhibiteurs de corrosion. Ce sont des substances destinées à ralentir le phénomène de corrosion. Il s'agit de produits ajoutés en très faible quantité à la solution corrosive, dans le but de ralentir ou d'annuler la vitesse du processus de corrosion.

1.2 Inhibition de la corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif" [29]. La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [30].

1.2.1 Inhibition de la corrosion en milieu acide :

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées. Ils s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Leur efficacité dépend, entre autres, de leur structure moléculaire et de leur concentration. Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-COOH$ (carboxyle), $-PO_3$ (phosphate) et leurs dérivés. La molécule se lie à la surface par son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active. Ce phénomène ne se limite d'ailleurs pas aux solutions acides, il s'applique à tous les inhibiteurs organiques [31].

1.2.2 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. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage,...

1.2.3 Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- la formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux).
- les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

La figure 1.17 regroupe les différentes classes des inhibiteurs de corrosion

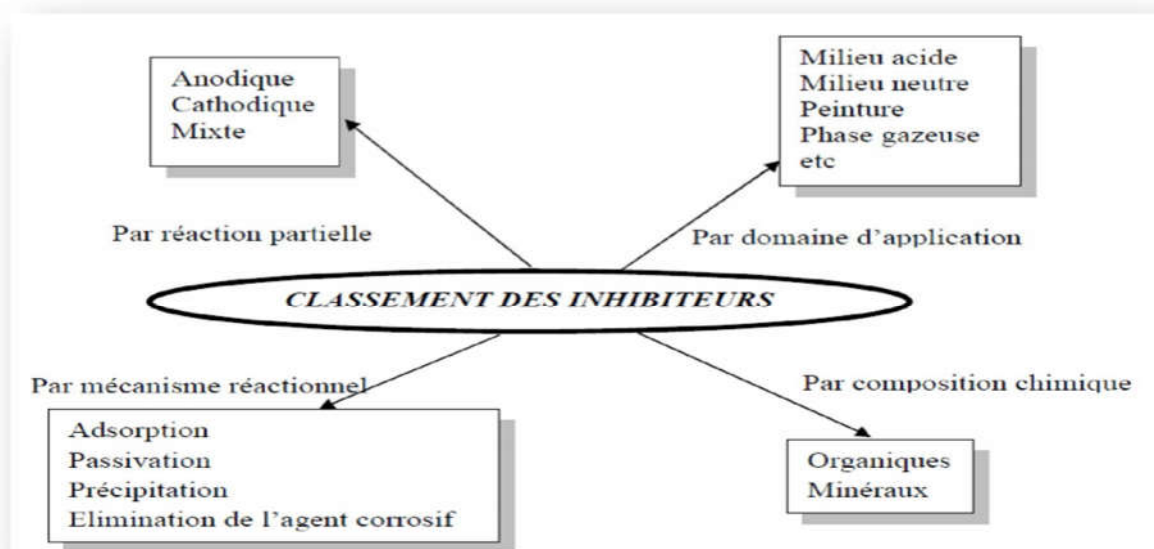


Figure 1.17 : Classement des inhibiteurs de corrosion

1.2.3.1 Composition chimique (nature des molécules de l'inhibiteur)

1.2.3.1.1 Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement [32]. Les inhibiteurs organiques possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- le radical amine (-NH₂),
- le radical mercapto (-SH),
- le radical hydroxyle (-OH),
- le radical carboxyle (-COOH).

1.2.3.1.2 Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voir en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

1.2.3.2 Réaction partielle (Mécanismes d'action électrochimique)

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H⁺ en milieu acide), voir figure 1.18

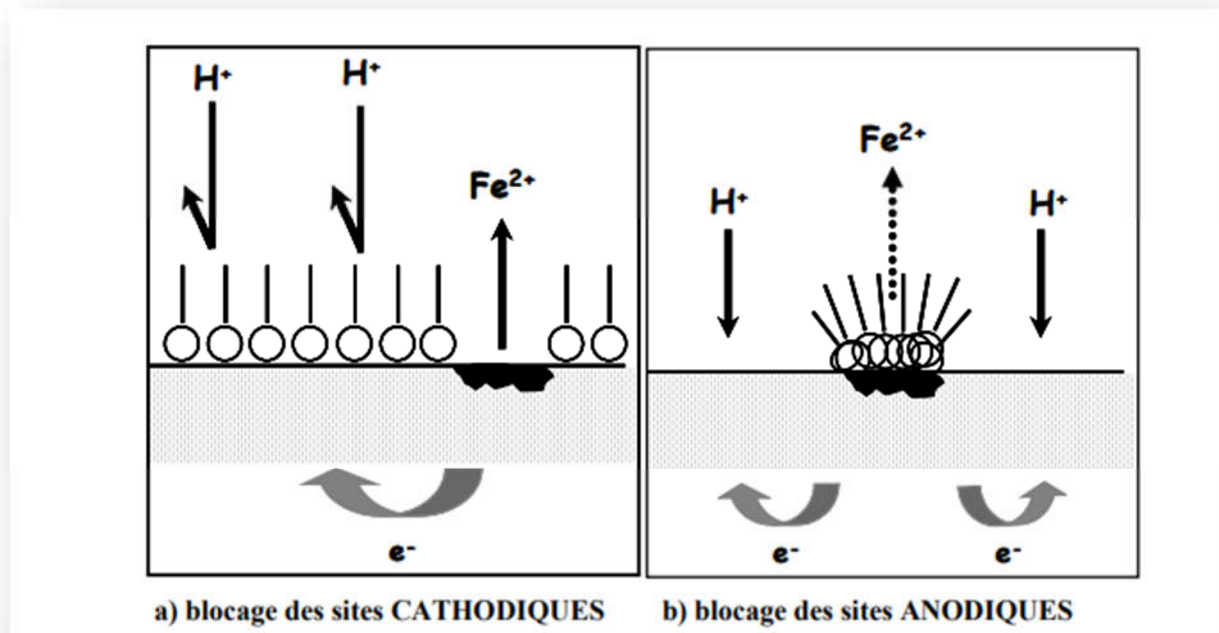


Figure 1.18: Formation des couches barrières en milieu acide

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde.

1.2.3.3 Mécanismes réactionnels

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs notamment ceux qui agissent par adsorption.

1.2.3.3.1 Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

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

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

1.2.3.3.2 Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur [33,34,35]. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent ainsi pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte, mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) ; ainsi ces molécules inhibitrices d'interphase conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

1.2.4 Domaine d'application

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux des procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport, dans cette industrie, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;
- Les peintures où les inhibiteurs de corrosion sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [19].
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;

1.2.5 Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

D'une manière générale, pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion [36]. Pour les études des métaux ferreux, en milieux neutres ou alcalins, les inhibiteurs de corrosion sont divers et variés ; ces derniers sont répertoriés dans le tableau 1.2 .

Tableau 1.2: Inhibiteurs les plus utilisés pour la protection des métaux ferreux

Molécules inhibitrices	Matériaux
amine grasse, polyamines	acier (XC35)
phosphonates et acides phosphoniques	acier (XC35)
Alkylamine	fer (99.99%)
acides phosphoniques / amine grasse ou acides polyacryliques / amine grasse	acier (4340)
alkylimidazole	acier (XC38)
Amines grasses / sels d'acide phosphonocarboxylique	acier (XC35)
Carboxylates	acier
Benzoates	fer
phosphonates	acier
benzimidazole	acier (XC38)
acides phosphoniques	acier (XC28)

Toutes ces molécules inhibitrices permettent d'obtenir de bons rendements en terme d'inhibition de métaux ferreux en milieux neutre et alcalin, qu'elles soient utilisées indépendamment les unes des autres ou de manière synergique.

1.2.5.1 Inhibition de la corrosion des métaux par des substances naturelles (inhibiteurs verts)

Les inhibiteurs verts de corrosion présentent un grand intérêt, car la prise de conscience environnementale a augmenté et une modification de la réglementation limitant les inhibiteurs de corrosion habituels en raison de leur toxicité. Les produits naturels sont une bonne source d'inhibiteurs de corrosion écologiques, la plupart de leurs extraits contenant les éléments nécessaires tels que O, C, N et S, qui sont actifs dans les composés organiques, facilitant l'adsorption de ces composés sur des métaux ou des alliages pour former un film qui protège la surface et empêche la corrosion. Le développement des technologies de la chimie verte offre de nouvelles méthodes de synthèse différentes substances (polymère, extrait de plante, acide aminé, liquide ionique...), considérées comme de nouveaux inhibiteurs de corrosion (figure 1.19).

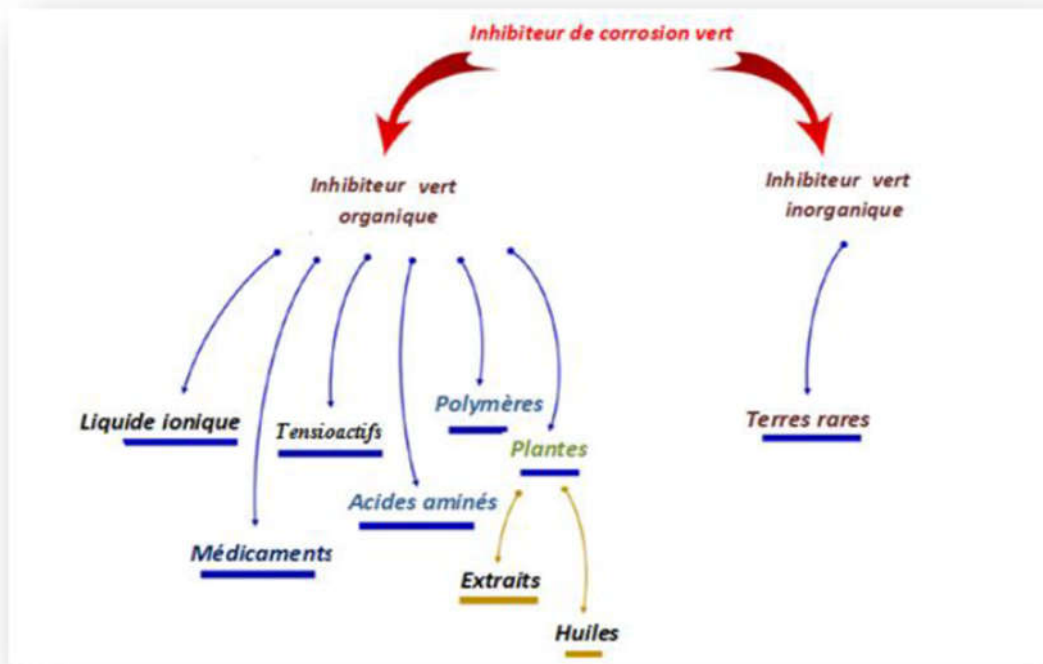


Figure 1.19: Différentes classes des inhibiteurs verts de corrosion

Les inhibiteurs verts agissent lorsqu'ils sont ajoutés à de très faibles concentrations pour traiter la surface de métaux ou d'alliages dans un environnement corrosif. Les extraits de plantes sont réputés être des composés chimiques de synthèse naturelle [37] riches qui affectent le taux de corrosion par adsorption d'espèces efficaces sur des surfaces métalliques lorsqu'ils sont ajoutés à de nombreux systèmes industriels.

1.3 L'olivier sauvage (*OLEA EUROPAEA SYLVESTRIS*)

L'olivier (*Olea europaea*) est l'un des arbres les plus importants dans les pays méditerranéens, il recouvre ainsi environ 8 millions d'hectares ce qui représente environ 98% de la récolte du monde [38].

L'olivier est très répandu en Algérie et largement utilisé par les populations locales. Les propriétés médicinales de l'olivier sont surtout attribuées aux feuilles. Dans le cadre de la valorisation des ressources naturelles, les plantes ont une importance dans la médecine traditionnelle. Les remèdes utilisant les plantes, sont moins chères et sans effets indésirables.

1.3.1 Historique

L'olivier est un arbre de la famille des oléacées, cultivé surtout dans le bassin méditerranéen depuis au moins 3500 ans avant notre ère. Il était dans l'antiquité grecque et romaine, un emblème de fécondité et un symbole de paix et de gloire. Le nom scientifique de l'arbre "*Olea*" vient d'un mot qui signifiait "huile" chez les grecques de l'antiquité (Loussert et Brousse, 1978). En Islam, l'olivier symbolise la présence du prophète. Grâce à cet arbre béni, l'humanité dispose de la lumière que fait naître la lampe à huile, cette lueur divine qui rapproche les hommes d'Allah. On y retrouve cette évocation dans la vingt-quatrième sourate du Coran, verset 35 : «Allah est la lumière des cieux et de la terre. Sa lumière est semblable à celle d'une lampe allumée grâce à un arbre béni, un olivier dont l'huile éclairerait même si nul feu ne le touchait.»

Les plus anciennes astéracées connues ont 60 000 ans. La culture de l'olivier existe depuis longtemps. La première preuve de l'huile d'olive remonte à 5500 avant JC. Dans le sud de Haïfa (Moyen-Orient) et 5000 avant JC dans les Pyrénées gabonaises et en Espagne. L'olivier sauvage ou *oléastre* pousse spontanément à peu près sur tout le pourtour méditerranéen. Le climat de l'Afrique du Nord est particulièrement favorable à la culture de l'olivier et les Romains l'ont bien compris. Ils s'attachent à étendre ce type de culture, comme le confirment les nombreuses ruines d'anciens pressoirs et moulins à huile encore présents dans cette région ou dans d'autres régions où les oliviers sont totalement absents de nos jours.

Sous la domination grecque puis romaine, la culture de l'olivier s'intensifie en Afrique du Nord et dans tout le bassin méditerranéen occidental. Ces civilisations apportent un savoir-faire lié aux techniques agronomiques, de production, de stockage et de commercialisation de l'huile. Ce commerce de l'huile d'olive est florissant - une activité attestée par les très nombreuses amphores à huile retrouvées dans les épaves de navires marchands coulés en Méditerranée. L'olive et son huile ont été des moteurs de l'essor du commerce maritime sur le bassin méditerranéen.

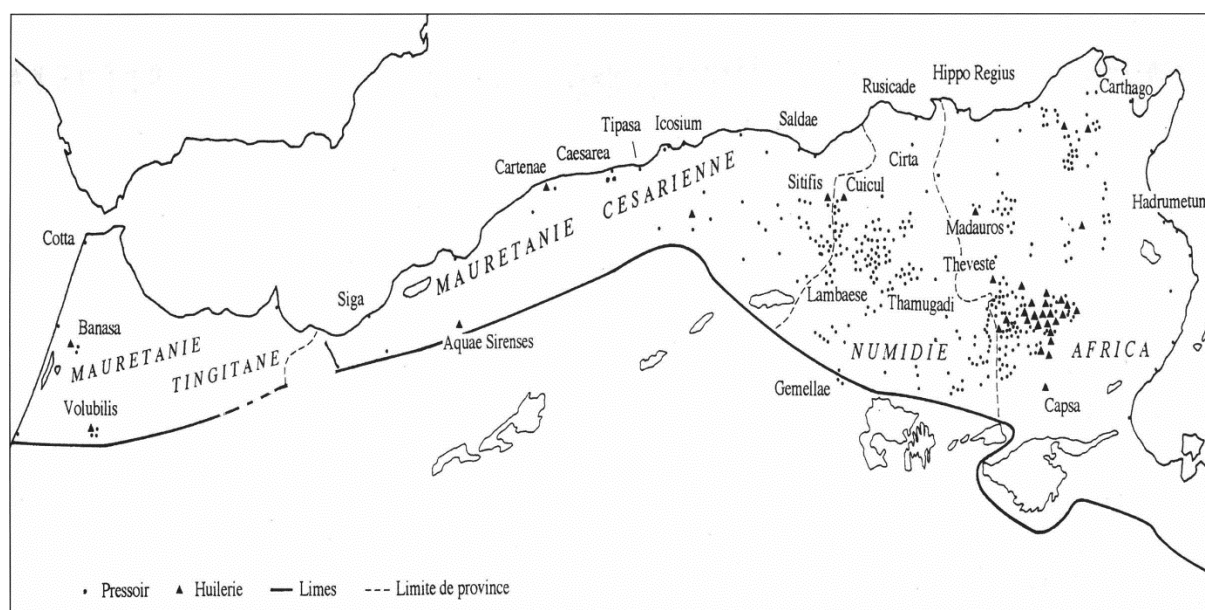


Figure 1.20: Carte de la répartition des moulins et pressoirs à huile dans l'Afrique romaine

Parmi les premiers utilisateurs des belles qualités et caractéristiques de l'olivier figuraient les Phéniciens, les Minoens et les Égyptiens, les Grecs et les Romains. L'huile d'olive est le produit principal et l'épave des navires commerciaux le noyer dans la Méditerranée avec des centaines d'amphores pétrolières le prouve. Au Moyen Âge, les oliviers étaient utilisés dans de nombreux domaines tels que le blanchiment et les soins de la peau, corps et nourriture. Au 19^{ème} siècle, la production d'huile d'olive s'est développée et a été bien accueillie (Australie, Afrique du Sud, Chine, Japon). Mais ce berceau culturel demeure La Méditerranée est à ce jour le premier producteur d'huile d'olive.

1.3.2 Description botanique

L'olivier est un arbre vivace aux feuilles persistantes, dur, gris-vert et ayant une forme allongée (figure 1.21). Le limbe est lancéolé et se termine par un mucron. Les bords du limbe s'enroulent sur eux-mêmes. La face supérieure de la feuille est lisse et brillante. Les fleurs sont déposées en grappes sur une longue tige (l'olivier produit deux sortes de fleurs, une parfaite qui contient les deux sexes mâle et femelle et une staminée) elles s'épanouissent en petites grappes blanches, chaque grappe donnera un seul fruit. Son fruit ovoïde (drupe) a un noyau fusiforme. Son bois très dur est imputrescible et est utilisé en ébénisterie, fleurissent en Mai – Juin, le tronc est gris-vert et lisse jusqu'à sa dixième année, il prend une couleur grise foncée. Le système racinaire s'adapte à la structure des sols, il reste à une profondeur de 500 à 700 cm et se localise principalement sous le tronc.

Pour les botanistes, l'olivier commun est appelé *OLEA EUROPAEA SYLVESTRIS* var *europaea*, et l'oléastre est dérivé de l'espèce *Sylvestris*. Les oliviers poussent lorsque le producteur est à l'état sauvage. Les oliviers peuvent se décomposer à partir des plantes et retourner dans un environnement sauvage. Dans la plupart des pays, certains types de cultures offrent des arbres fruitiers, tels que: «Arbequina» en Espagne, ou « Cailletier» en France.



Figure 1.21: Arbre d'*Olea europaea*

Les cultures récoltées dans leur ensemble ont une valeur pour la consommation, la nourriture ou les affaires. Parmi eux, l'olivier sauvage (*OLEA EUROPAEA SYLVESTRIS*) Les oliviers sauvages est dispersé à différentes altitudes et sols, ce qui peut être une source importante de résistance aux problèmes abiotiques tels que la sécheresse, le sel, le vent et la température.

1.3.3 Classification botanique

La classification botanique de l'*Olea Europaea* L. est la suivante :

Tableau 1.3: la classification botanique de l'olivier (*olea europaea*)

Embranchement	<i>Spermaphytes</i>
Sous embranchement	<i>Angiospermes</i>
Classe	<i>Eu dicotylédones</i>
Sous classe	<i>Astéridées</i>
Ordre	<i>Lamiales</i>
Famille	<i>Oléacées</i>
Genre	<i>Olea</i>
Espèce	<i>Olea europaea</i>

On peut distinguer deux sous-espèces à savoir :

-L'olivier cultivé ou *Olea sativa* : Arbre à rameaux cylindriques, avec de grandes variations dans le feuillage et la taille des fruits suivant les variétés.

-L'olivier sauvage ou *Olea silvestris* (ou *Olea Oleaster* appelé Oléastre), arbrisseau à rameaux quadrangulaires et épineux, à petites feuilles courtes et petits fruits. (Georges et Aillaud, 1985).

1.3.4 Répartition géographique

L'olivier (*OLEA EUROPAEA SYLVESTRIS*) est l'une des plus anciennes cultures d'arbres agricoles dans le bassin méditerranéen avec une importance culturelle et économique remarquable. A ce jour, plusieurs travaux se sont concentrés sur l'évaluation de la distribution et de la variabilité entre les olives cultivées et sauvages.

Pour les botanistes, l'aire de répartition de l'olivier est synonyme de "région méditerranéenne". L'olivier (*Olea europaea* L.) est cultivé depuis très longtemps autour de la méditerranée et surtout en : Espagne, Italie, Grèce, Turquie, France, Tunisie, Algérie et Croatie. Aujourd'hui si l'on trouve des plantations en Californie, Australie, Afrique du Sud, cette répartition géographique est influencée par des facteurs climatiques et pédologiques, où le pollen peut être distribué par le vent et les oiseaux.

1.3.4.1 Dans le monde

La culture d'olivier a une grande importance économique et sociale dans le secteur méditerranéen. En fait, elle est l'une des activités agricoles importantes dans les pays méditerranéens et dans la mer noire.

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 mais aussi au niveau de l'hydrométrie [38].

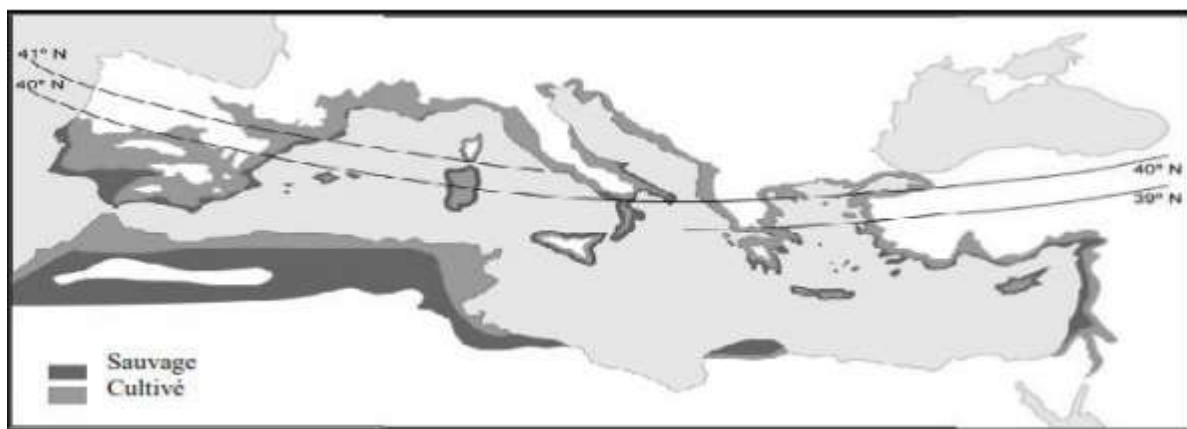


Figure 1.22: Aire de répartition de l'olivier sauvage et cultivée dans le bassin méditerranéen

1.3.4.2 En Algérie

L'Algérie fait partie des principaux pays méditerranéens dont le climat est plus propice à la culture de l'olivier. Le patrimoine oléicole Algérien est estimé à 32 millions d'oliviers, ce qui représente 4,26% du patrimoine mondial. Cette filière se concentre dans certaines wilayas comme Bejaia, Tizi-Ouzou et Bouira qui a produit à eux seules en 2008 ,179180 hectolitres d'huile sur une superficie de 108893 ha, soit 51% de la production nationale et environ 44% du verger national oléicole. Ces trois wilayas sont spécialisées beaucoup plus sur la production d'huile [38].

1.3.5 Composition chimique

La composition chimique des feuilles d'olivier dépend de nombreux facteurs (Variation, conditions météorologiques, période de récolte, âge de plantation, etc.). En général, la matière sèche (Ms) des feuilles vertes est d'environ 50-58% celle des feuilles sèches autour de 90%. La teneur en matières azotées totales (MAT) des feuilles varie de 9 à 13% [39].

Les différents composés chimiques sont regroupés dans le tableau 1.4.

Tableau 1.4: Composition chimique des feuilles d'oliviers (exprimés en g/100g)

Composition en%	Garcia-Gomez <i>et al.</i> , (2003).	Martin-Garcia <i>et al.</i> , (2006).	Boudhrioua <i>et al.</i> , (2009).	Erbayet Icier (2009).
Eau	Nd	41.4	46.2-49.7a	49.8a
Protéines	Nd	Nd	5.0-7.6 a	7.0b
Lipides	6.2b	3.2b	1.3a	6.5a
Minéraux	26.6b	16.2b	2.8-4.4 a	3.6b
Glucides	Nd	Nd	37.1-42.5a	27.5a
Fibres brutes	Nd	Nd	Nd	7.0a
Cellulose	19.3b	Nd	Nd	Nd
Hémicellulose	25.4b	Nd	Nd	Nd
Lignine	30.4b	Nd	Nd	Nd
Polyphénols totaux	Nd	2.5b	1.3-2.3b	Nd
Tanins solubles	Nd	Nd	Nd	Nd
Tanins condensés	Nd	0.8b	Nd	Nd

a : correspond aux valeurs exprimés par rapport à la masse fraîche des feuilles d'oliviers

b : correspond aux valeurs exprimés par rapport à la masse sèche des feuilles d'oliviers

Nd : valeur non déterminée

1.3.6 Utilisation

Les feuilles ont été largement utilisées dans les remèdes traditionnels dans les pays européens et méditerranéens comme des extraits, des tisanes, et des poudres. Ils contiennent plusieurs composés potentiellement bioactifs.

Les feuilles d'olivier sont diurétiques et préconisées dans l'hypertension artérielle modérée. L'extrait de feuilles est utilisé comme adjuvant dans les formes légères de diabète (au cours de la grossesse ou en cas d'obésité)

Les feuilles aussi, ont été largement utilisées en tant que remède pour le traitement de la fièvre et d'autres maladies comme le paludisme. Ils ont été consommés sous forme d'un extrait, d'un ensemble de poudre d'herbor ou tisane. Les feuilles possèdent également des propriétés antimicrobiennes contre certains micro-organismes tels que des bactéries, des champignons et mycoplasmes. Ces composés possèdent, entre autres, des pouvoirs antioxydant, anticancéreux, antimicrobien qui les rendent très importants pour les domaines de la santé et l'industrie agroalimentaire.

En plus de leurs propriétés anti-oxydantes, un autre intérêt est porté aussi à l'utilisation de ces plantes comme source d'inhibiteur de corrosion qui sont utilisés pour empêcher ou retarder la corrosion des métaux [40].

1.4 Généralités sur les techniques d'extraction solide-liquide

L'extraction est une opération qui consiste à séparer certains composés d'un organisme selon diverses techniques. Dans les domaines de la chimie des substances naturelles, la chimie analytique et de la chimie thérapeutique, l'extraction de molécules organiques est une phase primordiale. En effet, si les hommes se soignent, utilisent des colorants, des parfums, des arômes, et des extraits de produits naturels depuis la haute antiquité à l'aide de plantes, c'est tout simplement parce qu'elles contiennent des molécules présentant une activité thérapeutique spécifique.

L'extraction solide - liquide est une opération de transfert de matière entre une phase solide, qui contient la substance à extraire et une phase liquide, le solvant d'extraction (Leybros et Frémeaux, 1990). Suite au contact entre le solvant et le solide hétérogène, les substances ayant une affinité pour le solvant sont solubilisées et passent de la phase solide à la phase liquide. Le transfert de matière se réalise par diffusion moléculaire et par convection. Généralement, l'extraction n'est pas très sélective. En plus des molécules d'intérêt, d'autres substances sont également co-extraites à partir de la phase solide vers le solvant. La source solide épuisée après l'extraction contient très peu ou pas de soluté, elle est appelée raffinat ou résidu et la solution obtenue est appelée extrait. La matière solide obtenue après évaporation du solvant est aussi appelée extrait ou extrait sec. Ce dernier peut être conservé longtemps et utilisé comme ingrédients dans des industries alimentaires, cosmétiques ou pharmaceutiques.

Au cours de l'extraction plusieurs étapes successives peuvent être distinguées :

- Pénétration du solvant dans la matrice solide ;
- Dissolution du soluté dans le solvant ;
- Diffusion du soluté vers l'extérieur de la matrice solide ;
- Transfert du soluté vers le cœur de la phase liquide (par diffusion ou convection).

La durée de l'extraction solide - liquide est déterminée par l'étape la plus lente qui contrôle la vitesse de l'opération. Le plus souvent il s'agit de l'étape de diffusion interne dans la matrice végétale.

1.4.1 Paramètres influençant l'extraction Solide – Liquide

L'extraction solide-liquide peut être influencée par plusieurs facteurs :

1.4.1.1 Nature du solvant

La nature du solvant est très importante pour pouvoir extraire les molécules d'intérêt et, si possible, de façon sélective. Le solvant doit avoir une affinité importante pour les molécules ciblées et possède une grande capacité de dissolution.

Une faible viscosité facilitera la pénétration du solvant dans la matrice solide ainsi que le transfert de matière au sein de la phase liquide. Une température d'ébullition peu élevée permettra de séparer les molécules extraites et le solvant en utilisant moins d'énergie. Il est toujours préférable d'utiliser des solvants ininflammables et non explosifs [41].

1.4.1.2 Taille des particules

La source végétale est souvent découpée ou broyée au préalable pour faciliter l'extraction. La réduction de la taille des particules augmente la surface d'échange et ainsi la vitesse d'extraction [41].

La diffusion interne est aussi plus rapide dans le cas de particules fines. Cependant les particules de taille très fine posent des problèmes technologiques comme, le tassement du lit de solides provoquant une diminution de la perméabilité du lit au solvant et l'établissement de courants préférentiels et d'endroits du lit où le solvant ne circule pas [41]. Les particules très fines sont également plus difficiles à séparer de l'extrait liquide à la fin de l'extraction.

1.4.1.3 Température

L'augmentation de la température accroît la solubilité et la diffusivité dans la solution et réduit sa viscosité. La chaleur facilite l'extraction, car elle augmente la perméabilité des parois cellulaires. Cependant cela peut provoquer une diminution de la sélectivité de l'extraction. Une température excessive peut provoquer une dénaturation des produits à extraire [41].

1.4.1.4 Agitation

L'agitation mécanique des particules dans le solvant permet leur maintien en suspension et l'homogénéisation du milieu. Elle a un effet favorable sur l'opération car elle 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. Si l'agitation est très intense et/ou maintenue durant une longue période, elle peut favoriser des chocs entre les différentes particules et permet ainsi l'éclatement de certaines cellules qui vont libérer leur contenu cellulaire dans le milieu [41].

1.4.1.5 Rapport Solvant – Solide

Le rapport solvant-solide a également un effet sur le rendement d'extraction, lorsque le ratio entre le solvant et le solide est grand, la quantité totale des composés extraits est plus élevée. Cependant, même si les rendements sont plus grands dans les cas du rapport solvant-solide, l'utilisation de grandes quantités de solvant n'est pas souhaitable car les concentrations des molécules d'intérêt dans les extraits sont faibles, d'avantage d'énergie est nécessaire pour éliminer le solvant et obtenir l'extrait sec [41]. Une optimisation de ce paramètre est donc nécessaire.

1.4.1.6 Temps d'extraction

Le temps de contact entre les deux phases est aussi un des paramètres les plus importants à maîtriser. Ce paramètre est étroitement lié à la cinétique de l'extraction. La connaissance de la cinétique permettra d'arrêter l'extraction lorsque le rendement souhaité est atteint et de ne pas continuer l'opération au-delà. Par soucis d'économie d'énergie et de main d'œuvre.

1.4.2 Différentes méthodes d'extraction

1.4.2.1 Extraction discontinue

Elle met en jeu la macération, qui consiste à laisser tremper le solide dans un solvant à température ambiante, à chaud ou à ébullition pour en extraire les constituants solides.

Après filtration, on peut répéter l'opération sur le résidu avec une nouvelle portion de solvant. Cette méthode est rapide mais pas toujours très efficace.

1.4.2.2 Extraction continue

L'extraction continue est une méthode beaucoup plus longue que l'extraction discontinue, mais plus efficace.

Percolation : elle consiste à faire passer lentement un solvant à travers une couche de substance finement pulvérisée, habituellement contenue dans une cartouche de papier poreux et épais ou une pochette de papier filtre. Pour que la durée de contact entre le solvant et l'échantillon soit assez longue, on utilise l'**extracteur de Soxhlet** (figure 1.23) [42].

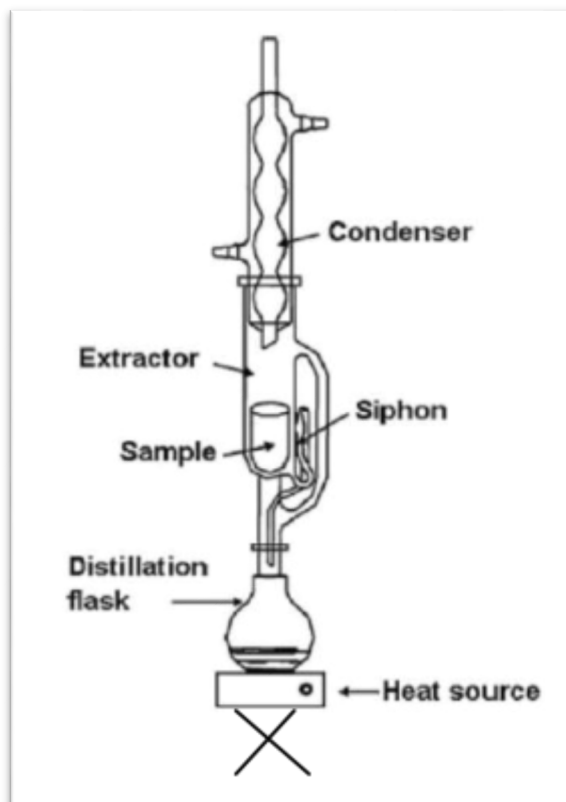


Figure 1.23: Schéma de l'extracteur de Soxhlet

1.4.2.2.1 Entraînement à la vapeur et hydrodistillation

Ce sont deux techniques basées sur la distillation d'un mélange hétérogène eau-composé organique. Elles sont mises en œuvre pour l'isolement des huiles essentielles des plantes ou d'un composé organique situé dans un milieu hétérogène [42].

La figure 1.24 représente le montage utilisé pour l'hydro-distillation

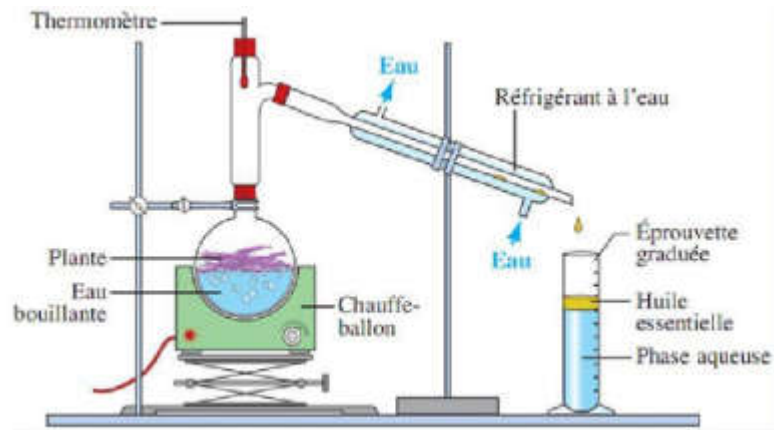


Figure 1.24: Montage utilisé lors de l'hydro distillation

La figure 1.25 représente le montage utilisé pour l'entraînement à la vapeur

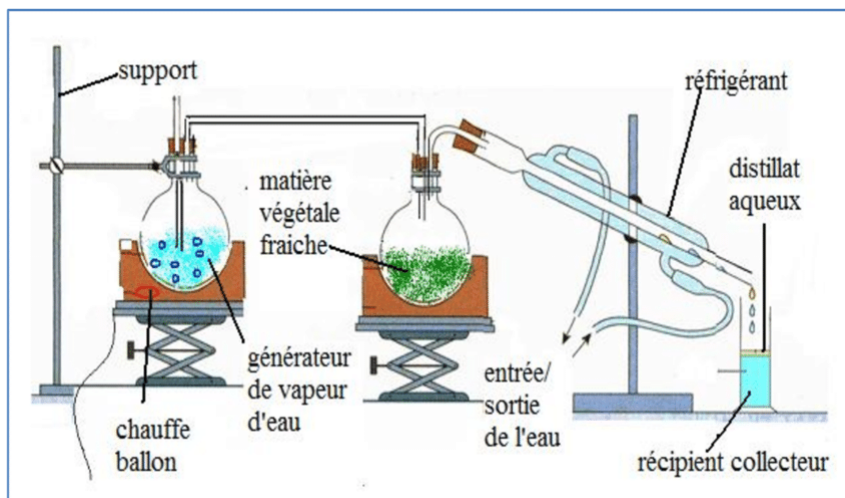


Figure 1.25: Montage utilisé lors de l'entraînement à la vapeur

Chapitre 2

Méthodes et matériels

2.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. La technique de l'extraction à reflux a été utilisée pour la préparation de l'inhibiteur, puis l'extrait obtenu a été testé comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans le milieu HCl par la méthode de perte en masse. Par la suite, nous décrivons la méthode des plans d'expériences ainsi que les outils mathématiques utilisés pour valider un modèle.

2.2 Préparation de l'inhibiteur

Au cours de ce travail, l'extraction solide/liquide a été choisie comme moyen pour la récupération des extraits aqueux à partir d'une matrice végétale constituée de feuilles d'olivier sauvage broyées afin d'être utilisé comme inhibiteur de corrosion.

Le diagramme ci-dessous (figure 2.1) représente les différentes étapes suivies avant l'extraction.

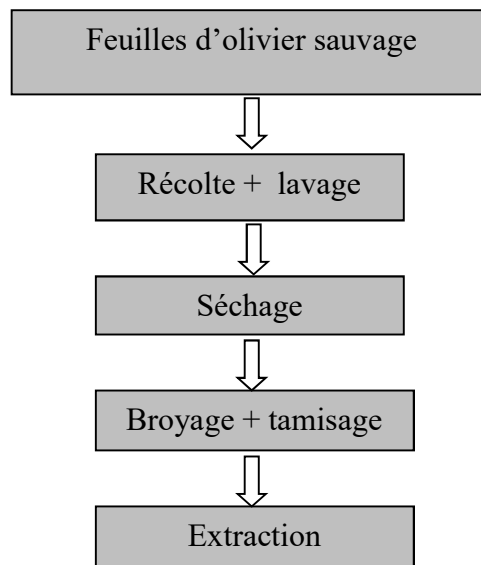


Figure 2.1: schéma des différentes étapes suivies avant l'extraction

2.2.1 Opérations de prétraitement de la matière végétale

L'extraction solide-liquide est précédée généralement par une ou plusieurs opérations de préparations ou de prétraitement de la matrice végétale. Les opérations de prétraitement peuvent, suivant les cas, comprendre plusieurs étapes qui vont du nettoyage au séchage et broyage.

2.2.1.1 Récolte de la matière végétale

La matière végétale utilisée dans cette étude est constituée des feuilles *olea europaea sylvestris*, récoltées le mois de février 2020 dans la région d'Alger. Après récolte, les feuilles étaient intensément nettoyées avec de l'eau du robinet puis avec de l'eau distillée afin d'éliminer toute trace de pollution extérieure.

2.2.1.2 Séchage des feuilles d'olivier

Le séchage des feuilles d'olivier a été effectué en deux étapes ; 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 un temps assez long pour sécher la plante, sans détériorer ses composantes.

2.2.1.3 Broyage des feuilles d'olivier

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.

Les feuilles ont été broyées à l'aide d'un broyeur à lames dans le but d'obtenir une poudre, puis tamisées afin de ne garder que les particules ayant un diamètre inférieur à 1 mm. La poudre ainsi obtenue est conservée dans un récipient fermé et stockée à l'abri de la lumière.

2.2.2 Dispositif expérimental de l'extraction

Le dispositif de l'extraction est composé d'un ballon Bicol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant à reflux, un bain marie, placé au-dessous du ballon, est mis sur une plaque chauffante qui assure aussi l'agitation à l'aide d'un barreau magnétisé plongé dans le mélange réactionnel (figure 2.2). La température est contrôlée tout au long du processus d'extraction à l'aide d'un thermomètre mis en contact avec le mélange.

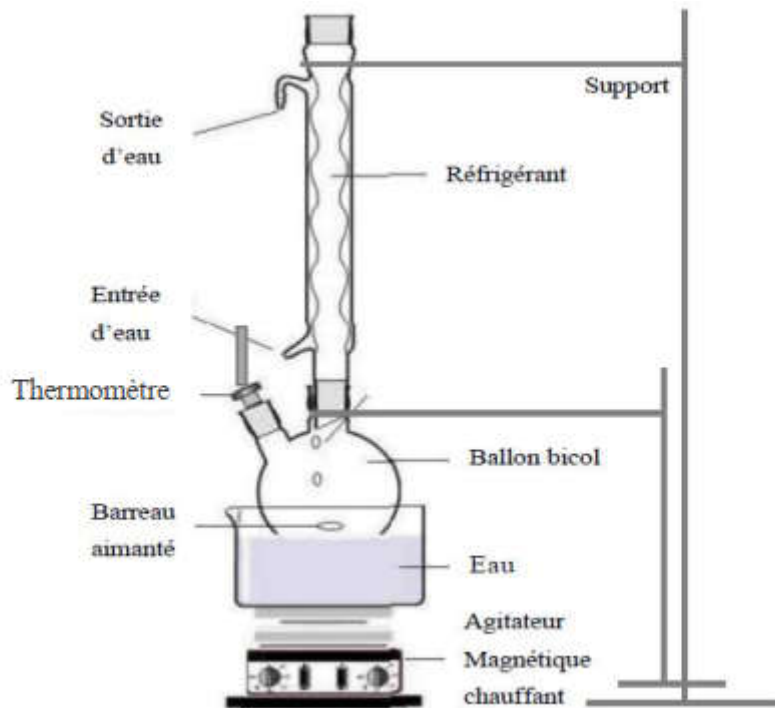


Figure 2.2: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'extraction.

Dans un ballon on place 10 g d'échantillon de matière végétale en poudre et 100 ml d'eau distillée. Cette concentration a été choisie en se basant sur des essais préliminaires montrant une meilleure solubilité de la matière végétale ainsi qu'un rendement maximal. On chauffe le mélange dans un bain-marie à reflux pendant 45min en maintenant une température constante de 80°C, donnée suffisante pour atteindre un taux d'extraction maximum [63].

Ensuite, l'échantillon est refroidi et filtré à l'aide d'un entonnoir Büchner et d'une pompe à eau. Le filtrat est récupéré dans un flacon.

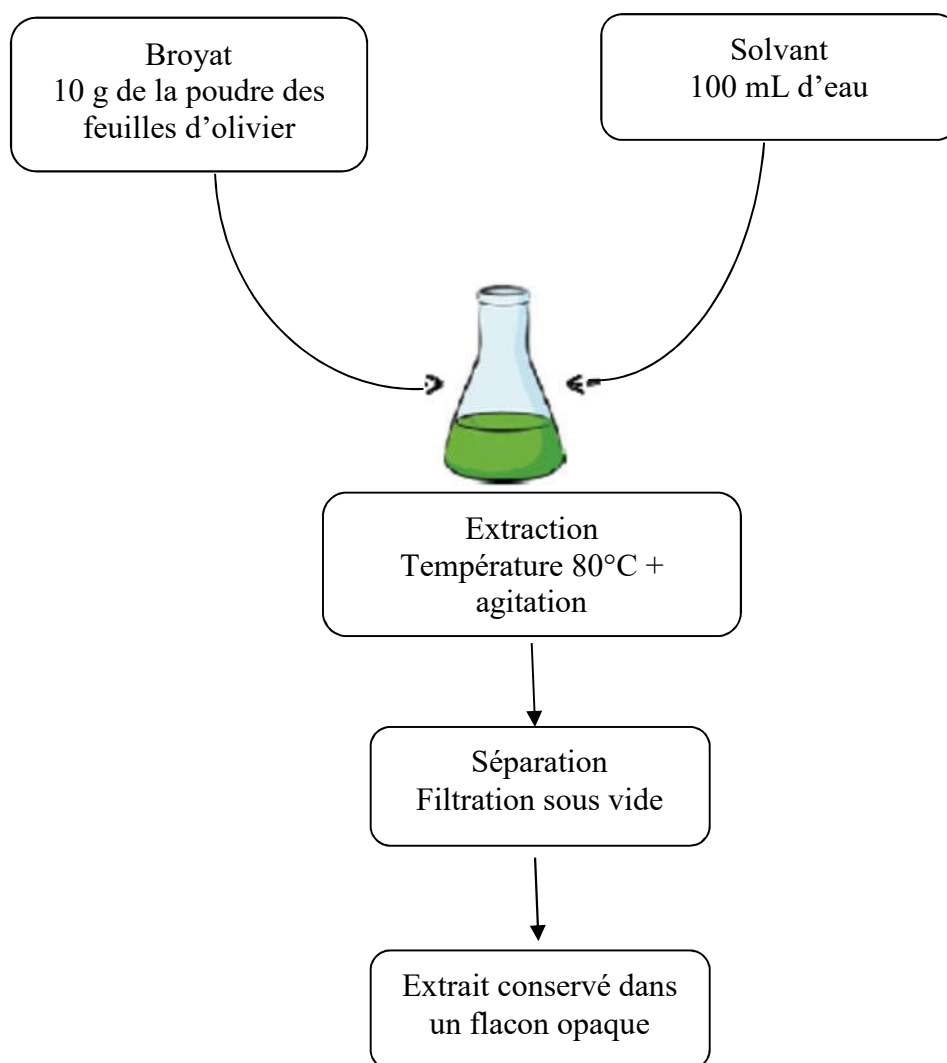


Figure 2.3: schéma du protocole expérimental de l'extraction utilisé

2.3 Méthode et mesures de la corrosion

La Température étant fixe à 25 °C dans tous ce qui suit :

2.3.1 Matériau utilisé

Le matériau utilisé comme électrode de travail est une plaque rectangulaire d'acier doux dont la composition chimique (pourcentage massique) est donnée dans le Tableau 2.1

Tableau 2.1: Composition chimique de l'acier utilisé (pourcentage massique)

C	Si	Mn	P	S	Mo	Fe
0.15 – 0.26	< 0.35	< 1.5	< 0.035	< 0.040	0.4 – 0.6	97-98

Avant que l'électrode de travail soit immergée dans la solution considérée, elle subit le protocole opératoire suivant:

Les plaques d'acier sont préparées, avant immersion dans les solutions, par polissage sous eau au papier abrasif de granulométrie décroissante allant jusqu'à 600. Ces plaques sont ensuite rincées à l'eau distillée, dégraissées par l'acétone et séchées à l'air ambiant avant utilisation.

2.3.2 Milieux d'études

Une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène HCl à différentes concentrations 0,1M, 0,3M et 0,5 M préparées dans l'eau distillée a été utilisée comme milieu corrosif au cours de cette étude. L'inhibiteur vert étudié est composé de l'extrait aqueux des feuilles d'olivier sauvage, préparé précédemment.

2.3.3 Procédure expérimentale

Cette technique présente l'avantage d'être d'une mise en œuvre simple, de ne pas nécessiter un appareillage important. Elle est composée :

- des béchers de 250ml.
- des plaques d'acier
- des papiers abrasifs de granulométrie (200- 600) utilisés pour le polissage des échantillons.
- d'une balance électronique de précision (figure 2.4).



Figure 2.4 : Une balance électronique

Après avoir préparé les plaques d'acier (polissage, rinçage à l'eau distillée, dégraissage à l'acétone, séchage), on procède à la pesée et à la détermination des dimensions des plaques utilisées. Une fois, les solutions de chlorure d'hydrogène sont préparées avec les concentrations d'inhibiteur, on introduit les plaques dans les béchers qui contiennent 100 ml de la solution considérée, (figure 2.5). Le milieu d'essai est laissé à l'air libre.

Après un temps d'immersion bien déterminé, on retire les plaques d'acier, on les rince avec de l'eau distillée, on les sèche et enfin on procède à la pesée des plaques.



Figure 2.5: Dispositif expérimental de corrosion

2.3.4 Mesure le taux et la vitesse de corrosion

Le taux de corrosion, par la méthode de perte de masse, est déterminé par la formule suivante:

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad (\text{éq 2.1})$$

Avec :

- m_0 (mg) : la masse de l'échantillon avant l'essai.
- m_1 (mg) : la masse de l'échantillon après l'essai.
- Δm (mg) : la perte de masse (le taux de corrosion) de l'échantillon.

La vitesse de corrosion C_r (g/cm²) est déterminée par l'équation suivante :

$$C_r = \frac{\Delta m}{S} \quad (\text{éq 2.2})$$

Avec : S : la surface exposée en cm².

2.3.5 L'efficacité inhibitrice

L'efficacité inhibitrice η est calculée en utilisant la relation suivante :

$$\eta = \frac{C_r - C_r'}{C_r} \quad (\text{éq 2.3})$$

Avec :

- C_r : la vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.
- C_r' : la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

2.4 Les plans d'expériences

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :

$$Y = f(x_i) \quad (\text{éq 2.4})$$

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. Les principes fondamentaux de cette science seront indiqués et les principaux plans seront passés en revue. La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées.

2.4.1 Vocabulaire

Les plans d'expériences ont un vocabulaire et une terminologie qu'il est nécessaire de définir.

2.4.1.1 Facteur

Les facteurs sont les variables que l'on désire étudier et qui sont supposées avoir une influence sur le système. Ils peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, continues ou discrets, contrôlables ou non contrôlables. Généralement, on prend en compte les facteurs caractérisés par une seule variable naturelle qualitative ou quantitative que l'on contrôle. Les facteurs sont limités par deux bornes, inférieure (bas) et supérieure (haut). On désigne le niveau bas par le signe (-1) et le niveau haut par le signe (+1).

2.4.1.2 Réponses

Une réponse expérimentale ou variable dépendante, est une manifestation mesurable que l'on observe lorsque l'on fait varier les paramètres étudiés. Un phénomène peut être éventuellement décrit par plusieurs réponses expérimentales

2.4.1.3 Domaine expérimental ou domaine d'étude

Le domaine expérimental (figure 2.6) est l'espace défini par la variation des facteurs quantitatifs et/ ou par les combinaisons des modalités des facteurs qualitatifs. Mais, en général, un expérimentateur limite les variations des facteurs étudiés. On appelle domaine d'étude (figure 2.7); l'ensemble de tous les points de la surface de réponse délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur ; c'est donc un espace m-dimensionnel, dans lequel chaque point représente un "traitement".

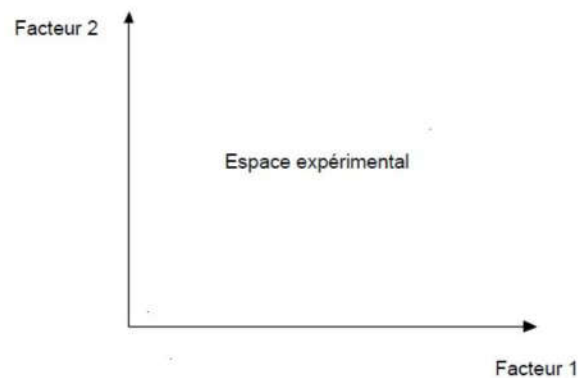


Figure 2.6: Domaine expérimental

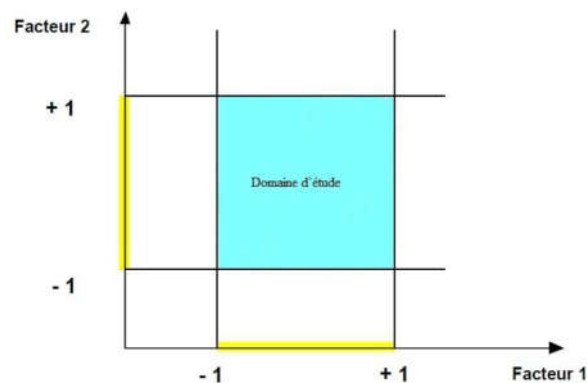


Figure 2.7: Domaine d'étude

2.4.1.4 Traitement

Un traitement est une combinaison spécifique des niveaux de tous les facteurs étudiés.

2.4.1.5 L'unité expérimentale

L'unité expérimentale est l'unité élémentaire qui reçoit un traitement sur laquelle est faite chaque mesure.

2.4.1.6 Bloc

Un bloc est le regroupement selon des critères bien définis des unités expérimentales (supposées ou sont) homogènes.

2.4.1.7 Matrice d'expérience

La matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente, sous forme codée ou non codée, l'ensemble des expériences à réaliser. C'est un tableau constitué de n lignes correspondant aux n expériences à réaliser et de k colonnes, correspondant aux k variables étudiées. L'élément X_{ij} de la matrice ainsi formé correspond à la valeur des niveaux que prend la j ème variable à la i ème expérience.

2.4.1.8 Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur x correspond à la variation de la réponse y lorsque x passe d'une valeur au niveau -1 à une autre valeur au niveau $+1$, comme indiqué sur la (figure 2.8). Graphiquement, plus l'inclinaison est forte, plus l'effet est important, et cela donne déjà des indications

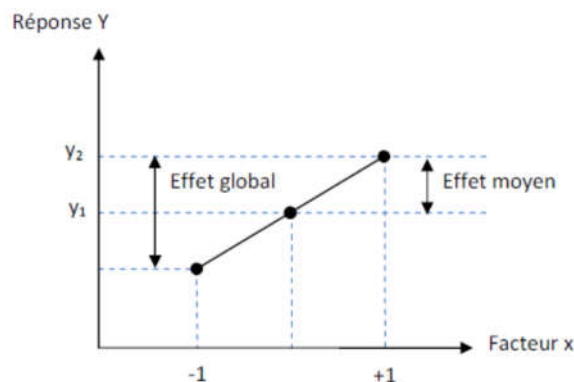


Figure 2.8: Illustration de l'effet d'un facteur

2.4.1.9 Interaction

L'effet d'un facteur dépendant de la valeur prise par un autre facteur est appelé interaction. Cette interaction se traduit sur un diagramme (Figure 2.9) par le fait que les deux droites ne sont pas parallèles. Plus les droites s'écartent de la parallèle, plus le degré d'interaction est élevé.

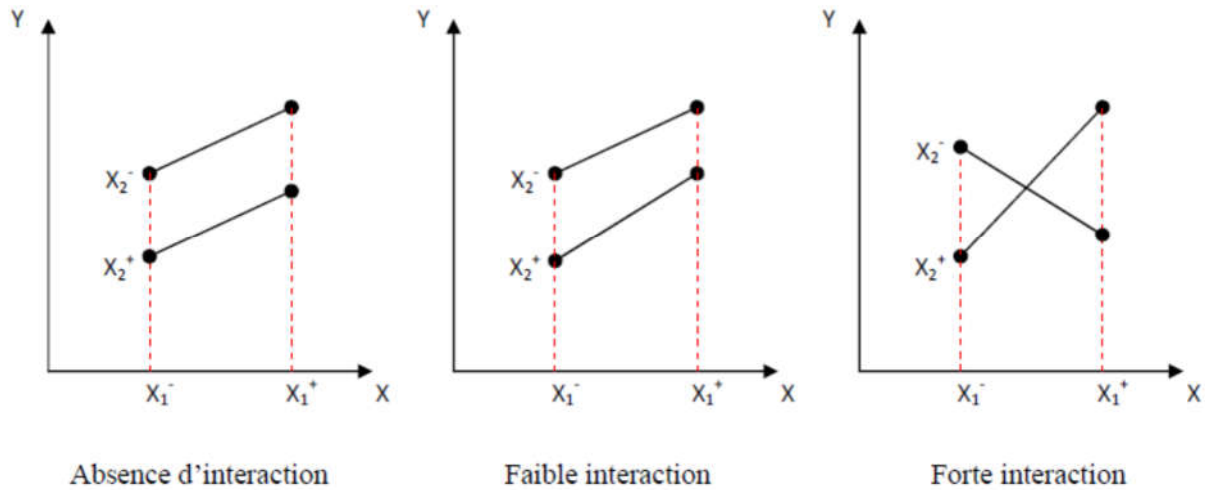


Figure 2.9: illustration d'une interaction

2.4.2 Les plans de Box-Behnken

Box et Behnken ont proposé en 1960 ces plans qui permettent d'établir directement des modèles du second degré. Tous les facteurs ont trois niveaux : -1 , 0 et $+1$. Ces plans sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité.

Un plan de Box-Behnken pour m facteurs est composé d'un plan en blocs incomplets équilibrés suivant un arrangement particulier de m traitements dans b blocs de taille k , et un plan factoriel à deux niveaux, complété par des points au centre. Dans chaque bloc, un certain nombre de facteurs est utilisé dont les combinaisons constituent le plan factoriel, pendant que les autres facteurs sont maintenus à leurs valeurs centrales. Dans ce plan les points expérimentaux ne se trouvent pas aux sommets du cube ou hypercube mais ils sont aux milieux des arêtes ou au centre des faces ou au centre des cubes, donc sur une sphère ou hypersphère de rayon constant R . Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est illustré par la figure 2.10

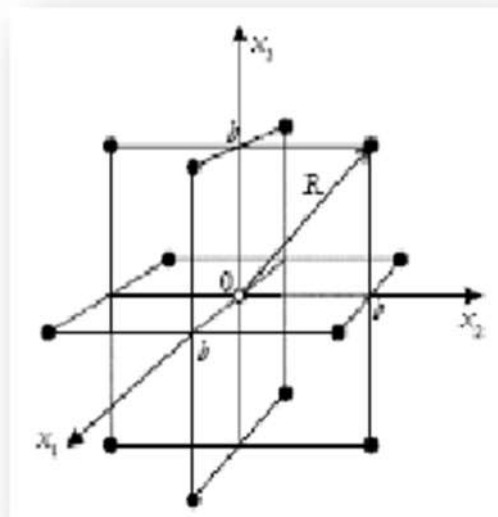


Figure 2.10: Représentation graphique du plan box-behnken

Les plans de Box-Behnken pour 3 facteurs impliquent trois blocs, dans chacun, un plan factoriel 2^2 qui est représenté par chaque paire de traitement pendant que le troisième facteur reste fixé à 0. Donc le plan de Box-Behnken de 3 facteurs possède 15 essais : 12 arêtes et 3 points au centre (tableau 2.2).

Tableau 2.2: Représentation des cas possibles du plan box-Behnken

X1	X2	X3
± 1	± 1	0
± 1	0	± 1
0	± 1	± 1
0	0	0

Il en est de même pour un nombre de facteurs $m = 4$ et $m = 5$. Dans le cas où $m = 6$ et $m = 7$, les BB sont construits à partir d'un plan d'expérience 2^3 avec les $(m - 3)$ autres facteurs fixés à la valeur 0 et répartis suivant un plan en blocs incomplets équilibrés pour $m = 7$ et un plan en blocs incomplets partiellement équilibrés pour $m = 6$, ce qui donne dans ce cas-là, un plan d'expériences qui n'est pas symétrique pour tous les facteurs.

Il est à noter que:

- Il n'existe pas de plan de Box-Behnken à deux facteurs.
- Les plans de Box-Behnken sont disponibles pour les modèles avec 3 – 12 et 16 facteurs.

De manière générale, le nombre d'expériences nécessaires pour la réalisation d'un plan box – behnken est indiqué dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3: le nombre d'expériences nécessaires pour la réalisation d'un plan box-behnken

M	Nombre de facteurs dans chaque bloc	Nombre de bloc	N_f dans le bloc	n avec un point au centre	n avec les points au centre
3	2	3	4	13	15
4	2	6	4	25	27
5	2	10	4	41	46
6	3	6	8	49	54
7	3	7	8	57	62
8	4	14	8	113	120
9	3	15	8	121	130
10	4	10	16	161	170
11	5	11	16	177	188
12	4	12	16	193	204
16	4	24	16	385	396

2.4.3 Modélisation mathématique à priori de la réponse

2.4.3.1 Modélisation mathématique

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne à priori une loi d'évolution dont la formulation la plus générale est la suivante

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, \dots) \quad (\text{eq 2 5})$$

Ce modèle est appelé le modèle à priori ou le modèle postulé. Les modèles établis sont des modèles de prévision valables dans le domaine d'étude, domaine que l'on doit toujours préciser. Ce ne sont donc pas des modèles théoriques basés sur des lois physico-chimiques ou mécaniques [48].

2.4.3.2 Modélisation expérimentale

Deux compléments doivent être apportés au modèle purement mathématique précédemment décrit. Le premier complément est le manque d'ajustement. Cette expression traduit le fait que le modèle choisi par l'expérimentateur avant les expériences est probablement un peu différent du modèle réel qui régit le phénomène étudié. Il y a un écart entre ces deux modèles. Cet écart est le manque d'ajustement (LOF ou *lack of fit* en anglais).

Le second complément est la prise en compte de la nature aléatoire de la réponse. En effet, dans le cas général, si l'on mesure plusieurs fois une réponse en un même point expérimental, on n'obtiendra pas exactement le même résultat. Il y a une dispersion des résultats. Les dispersions ainsi constatées sont appelées erreurs aléatoires ou erreurs expérimentales (*pure error* en anglais) et on les note par la lettre ε [43].

2.4.3.3 Logiciels de planification d'expériences

Les logiciels de planification d'expériences possèdent des bibliothèques de plans classiques et ils permettent aussi de construire des plans particuliers. On peut réaliser le calcul des coefficients avec un tableur, mais cela nécessite de la programmation et du temps. Il est donc préférable d'utiliser un logiciel adapté qui effectue non seulement le calcul des coefficients mais aussi les calculs statistiques permettant d'évaluer la qualité du modèle mathématique. Les logiciels des plans d'expériences sont aussi programmés pour calculer des réponses dans tous les domaines d'étude, pour effectuer les analyses de variance, pour tracer des courbes iso-réponses, pour construire les surfaces de réponses et pour déterminer les zones d'intérêt.

Cet ensemble de possibilités permet d'effectuer de multiples analyses et de regarder ces données sous tous les angles. On arrive ainsi à extraire, en peu de temps, toute l'information présente dans les résultats d'un plan d'expériences. Nous indiquons ci-après les principaux logiciels des plans d'expériences: *Minitab*; *JMP*; *Statgraphics*; *Modde*; *Statistica*... [44,51].

2.4.4 Analyse d'un plan de surface de réponse

Afin de juger de la qualité du modèle ajusté, des analyses statistiques (ANOVA) sont indispensables et sont prises en charge dans la plupart des logiciels du marché [45].

2.4.4.1 Valeur de p - Modèle

La valeur de p (*p-value*) est la probabilité qui mesure le degré de certitude. Pour déterminer les effets qui sont statistiquement significatifs dans le modèle, la valeur de p du modèle est comparée à un seuil de signification. En général, un seuil de signification (noté alpha ou α) de 0,05 fonctionne bien. Un seuil de signification de 0,05 indique 5 % de risques de conclure à tort que le modèle explique la variation dans la réponse [46,47].

- Si la valeur de p est inférieure ou égale au seuil de signification ($p \leq \alpha$), nous pouvons en conclure que le modèle explique la variation dans la réponse.
- Si la valeur de p est supérieure au seuil de signification ($p > \alpha$), nous ne pouvons pas conclure que le modèle explique la variation dans la réponse. Il est sans doute nécessaire d'ajuster un nouveau modèle.

2.4.4.2 Valeur de p - Facteurs, interactions et groupes de termes

L'interprétation dépend du type de terme concerné, et si un terme d'un modèle est statistiquement significatif ou pas. Les interprétations sont les suivantes:

- Si un terme d'interaction est significatif, nous pouvons en conclure que la relation entre un facteur et la réponse dépend des autres facteurs du terme.
- Si un terme quadratique est significatif, nous pouvons en conclure que la surface de réponse présente une courbure.
- Si un groupe de termes est statistiquement significatif, nous pouvons en conclure qu'au moins un des termes dans le groupe a un effet sur la réponse. Lorsque nous nous fondons sur la signification statistique pour choisir les termes à conserver dans un modèle, nous n'enlevons généralement pas des groupes entiers de termes en même temps. La signification statistique de termes individuels peut varier selon les termes du modèle [52].

2.4.4.3 Le coefficient de détermination (R^2)

C'est le pourcentage de la variation de la réponse expliqué par sa relation avec une ou plusieurs variables de prédiction. Cette valeur est calculée comme 1 moins le rapport de la somme des carrés de l'erreur (variation non expliquée par le modèle) sur la somme totale des carrés (variation totale du modèle). Plus la valeur R^2 est élevée, plus le modèle est ajusté aux données. R^2 est toujours compris entre 0 et 100 % et devrait être supérieur à 0,8 pour un modèle raisonnable [45,53,49].

2.4.4.4 Le R^2 ajusté

Le R^2 ajusté est une version modifiée du R^2 , il est ajusté pour tenir compte du nombre de prédicteurs dans le modèle. Le R^2 ajusté est utilisé pour comparer les modèles avec un nombre de prédicteurs différents. Il est toujours inférieur au R^2 . Le R^2 prévu devrait être en accord raisonnable avec le R^2 ajusté [54,47].

2.4.5 Analyse graphique des résultats

Les graphiques sont avant tout un outil d'aide à l'interprétation des résultats mais, ils permettent également de manière plus communicative lors d'une réunion de tirer plus rapidement des conclusions et ainsi d'orienter la poursuite d'une étude [48,49]. Un des avantages des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme graphique.

2.4.5.1 Courbes iso-réponse (graphique de contour)

Un graphique de contour affiche une vue en deux dimensions de la surface, où les points ayant la même réponse sont reliés pour produire des lignes de contour de réponses constantes.

Les graphiques de contour permettent d'établir les valeurs de réponses et les conditions d'exploitation souhaitables [49].

2.4.5.2 Diagramme de surface en 3D

Un diagramme de surface en 3D affiche une vue en trois dimensions de la surface.

Comme les graphiques de contour, ils permettent d'établir les valeurs de réponses et les conditions d'utilisation souhaitables. Les diagrammes de surface en 3D peuvent donner une image plus claire de la surface de réponse que les graphiques de contour [49].

2.4.6 Le diagramme d'optimisation (fonction de désirabilité)

C'est un outil d'optimisation des réponses qui illustre les effets de différents paramètres expérimentaux sur les réponses prévues dans le cadre d'un plan factoriel ou d'un plan de surface de réponse [45].

L'optimisation des réponses permet d'identifier la combinaison des paramètres de variables qui optimisent conjointement une réponse unique ou un ensemble de réponses. Ceci est utile lorsqu'on doit évaluer l'impact de plusieurs variables sur une réponse [44].

Le logiciel Statistica calcule une désirabilité individuelle pour chaque réponse et pondère chacune d'elles en fonction de l'importance attribuée à la réponse. Ces valeurs sont combinées afin que soit déterminée la désirabilité composite ou globale du système multi-réponse. Une solution optimale apparaît lorsque la désirabilité composite atteint son niveau maximum.

La désirabilité individuelle et la désirabilité composite déterminent dans quelle mesure une combinaison de variables satisfait aux objectifs définis pour les réponses. La désirabilité individuelle (d) évalue dans quelle mesure les paramètres optimisent une réponse unique, tandis que la désirabilité composite (D) évalue dans quelle mesure les paramètres optimisent un ensemble de réponses globalement.

La désirabilité est comprise entre zéro et un. Un (1) représente le cas idéal ; zéro (0) indiquent qu'une ou plusieurs réponses se situent en dehors des limites acceptables [44,51].

Chapitre 3

Résultats et Interprétations

3.1 Elaboration d'un plan d'expériences

3.1.1 Choix des paramètres et des critères d'optimisation

La concentration du HCl, la concentration de l'extrait ainsi que le temps d'immersion sont pris en compte comme principaux paramètres expérimentaux dans l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier. Ils sont indépendants, continus, expérimentalement accessibles et quantitativement mesurables. Pour ces raisons ils ont été choisis comme variables d'entrée.

Quant à la réponse, le choix s'est porté sur l'efficacité inhibitrice, exprimé en pourcentage (%), qui nous renseigne sur le pouvoir protecteur de l'inhibiteur tout en demeurant quantitativement mesurable et calculable.

3.1.2 Choix du plan d'expériences et du modèle mathématique

La méthodologie des surfaces de réponses (RSM) permet d'établir un modèle de régression polynomiale du second ordre. Dans ce travail nous avons choisi le plan de Box-Behnken. Ce choix est notamment motivé par le nombre d'expériences qui est faible : 15 expériences doivent être calculées. Ce nombre est faible par rapport à un plan factoriel complet, à 3 niveaux par facteur, qui nécessite 27 expériences.

Toutes les combinaisons des différents niveaux de facteurs sont réalisées au cours de l'expérience. Les trois facteurs choisis ont été étudiés entre un niveau inférieur (-1) et un niveau supérieur (+1) et le point central (0) a été répété trois fois afin de vérifier l'absence de biais.

Le plan de Box-Behnken nous permet d'examiner les trois facteurs (concentration d'inhibiteur, concentration de HCl et le temps) avec plus de détails afin de déterminer les conditions optimales pour une efficacité inhibitrice maximale. Les résultats de ce plan subiront un traitement statistique nécessaire.

3.1.3 Domaine d'étude

En tenant compte des résultats des essais préliminaires et des travaux antérieurs sur l'inhibition de la corrosion de l'acier par les extraits de feuilles d'olivier sauvage, nous avons fixé et réuni dans le tableau 3.1, les niveaux inférieurs, supérieurs et le centre des paramètres à optimiser.

Tableau 3.1: Niveaux inférieurs, supérieurs et le centre des paramètres à optimiser

Paramètres \ Niveau	Symbole	Niveau (-1)	Niveau (0)	Niveau (+1)
Concentration de l'inhibiteur (g/L)	X_1	0,5	1	1,5
Concentration du milieu HCl (M)	X_2	0,1	0,3	0,5
Durée d'immersion (jours)	X_3	2	4	6

3.1.4 Construction du plan Box-Behnken

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs, composé de quinze essais dont trois au centre du domaine (essais 13, 14 et 15) avec la réponse expérimentale est représenté ci-dessous (tableau 3.2).

Tableau 3.2: Plan Box-Behnken des essais en présence de l'extrait

N° d'essai	X ₁	X ₂	X ₃	Vitesse de corrosion (g/cm ²)	L'efficacité Inhibitrice (%)
1	+1	+1	0	0,0051	93,28
2	+1	-1	0	0,0075	82,50
3	-1	+1	0	0,0035	95,42
4	-1	-1	0	0,0065	84,80
5	+1	0	+1	0,0136	86,29
6	+1	0	-1	0,0036	86,48
7	-1	0	+1	0,0138	86,11
8	-1	0	-1	0,0021	92,06
9	0	+1	+1	0,0117	88,40
10	0	+1	-1	0,0029	94,55
11	0	-1	+1	0,0099	69,18
12	0	-1	-1	0,0033	90,21
13	0	0	0	0,0061	93,93
14	0	0	0	0,0045	93,82
15	0	0	0	0,0045	94,93

Pour déterminer l'efficacité inhibitrice, un autre tableau (tableau 3.3) est conçu pour estimer la vitesse de corrosion de l'acier dans la solution sans inhibiteur.

Tableau 3.3: Plan Box-Behnken des essais en absence de l'extrait

N° d'essai	X ₂	X ₃	Vitesse de corrosion (g/cm ²)
1	+1	+1	0,1013
2	+1	-1	0,0530
3	+1	0	0,0756
4	-1	+1	0,0322
5	-1	-1	0,0335
6	-1	0	0,0428
7	0	+1	0,0994
8	0	-1	0,0269
9	0	0	0,0726
10	0	0	0,0891
11	0	0	0,1008

Les données du tableau 3.2 subiront un traitement statistique pour estimer les coefficients du modèle mathématique.

3.2 Analyse statistique des résultats

L'équation de régression polynomiale pour le modèle primaire (avant d'exclure les termes non significatifs), s'écrit comme suit:

$$Y = 93,39667 - 1,23000X_1 - 1,12333X_1^2 + 5,62000X_2 - 3,27333X_2^2 - 4,16500X_3 - 4,53833X_3^2 + 0,04000X_1X_2 + 1,44000X_1X_3 + 3,72000X_2X_3 \quad (\text{eq 3.1})$$

Afin de trouver l'équation polynômiale optimale, un traitement des données expérimentales a été effectué par régression linéaire multiple à l'aide du logiciel STATISTICA 7.

3.2.1 Représentation graphique des effets

3.2.1.1 Pareto diagramme

Le **diagramme de Pareto** affiche chacun des effets estimés dans l'ordre décroissant d'importance. Les effets individuels de divers paramètres ainsi que leurs interactions peuvent être étudié à partir du diagramme de Pareto illustré par la figure (3.1) en utilisant le logiciel STATISTICA 7. La longueur de chaque barre est proportionnelle à l'effet standardisé, qui est égal à l'effet estimé diviser par son erreur-type.

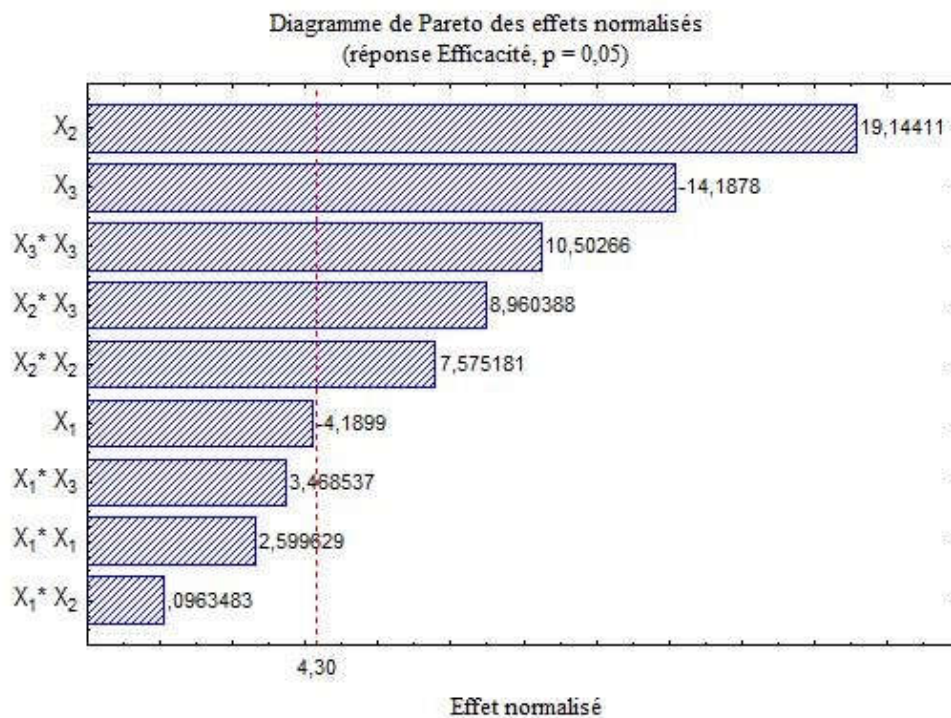


Figure 3.1: Diagramme de pareto

Ce diagramme (figure 3.1) permet d'extraire les paramètres les plus importants. Parmi tous les facteurs étudiés et au niveau de confiance choisi ($\alpha = 0,05$), nous remarquons que les effets très significatifs sont:

Les effets principaux de la concentration du milieu HCl (X_2) et le temps (X_3)

Les effets d'interaction de la concentration du milieu HCl avec le temps ($X_2^*X_3$)

L'effet quadratique de la concentration du milieu HCl (X_2^2) et le temps (X_3^2)

Cependant l'effet d'interaction de la concentration de l'extrait et la concentration du milieu HCl n'a pas influence sur la réponse.

3.2.1.2 Diagramme des effets principaux

Un graphique des effets principaux (Figure 3.2) permet d'examiner les différences entre les moyennes des niveaux d'un ou plusieurs facteurs. On parle d'effet principal lorsque les différents niveaux d'un facteur ont une incidence sur la réponse. Un graphique des effets principaux affiche la moyenne de la réponse pour chaque niveau de facteur connecté par une ligne.

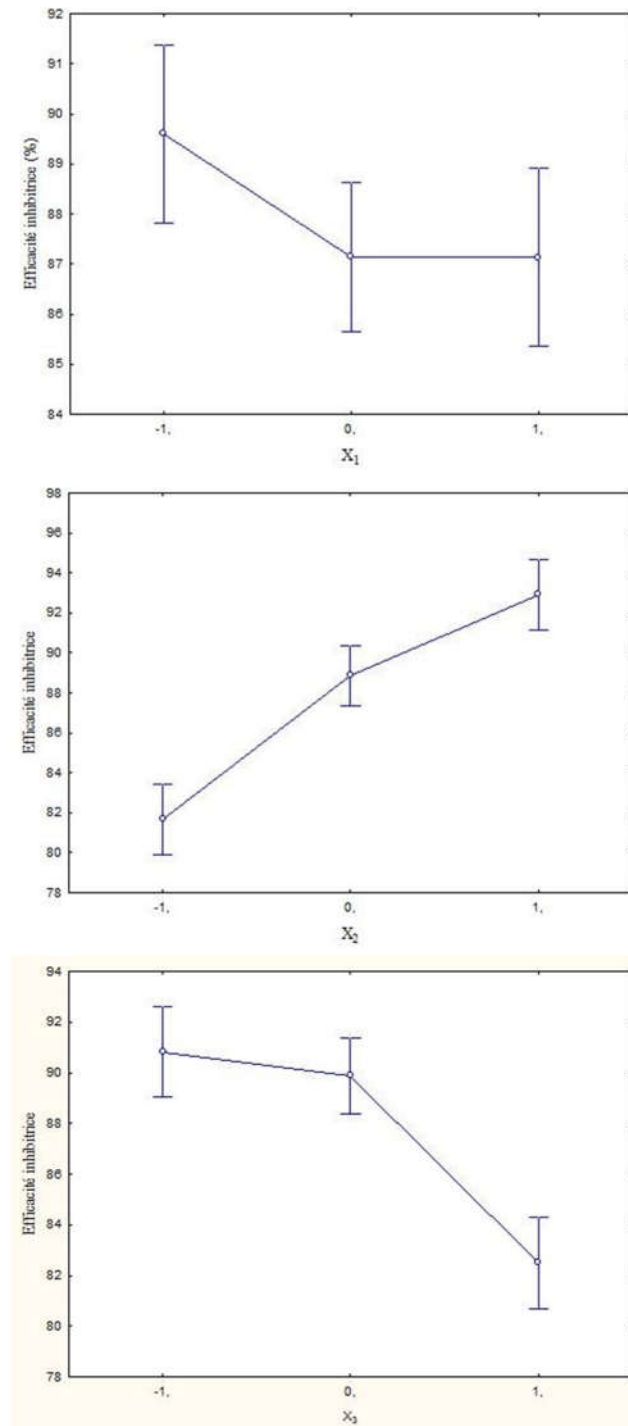


Figure 3.2: Diagramme des effets principaux sur l'efficacité inhibitrice

D'après la figure 3.2, Nous pouvons conclure que la concentration du milieu HCl est le facteur le plus influent sur l'efficacité inhibitrice. Le sens de variation de ce facteur est le même que la réponse, c'est-à-dire, lorsque la concentration du milieu HCl augmente l'efficacité inhibitrice augmente, donc la concentration du milieu HCl a un effet moyen positif. Les deux autres facteurs, la durée d'immersion et la concentration de l'inhibiteur, agissent de manière opposée sur la réponse, donc la durée d'immersion et la concentration de l'inhibiteur ont un effet moyen négatif.

3.2.2 Détermination des coefficients significatifs du modèle

L'analyse de la variance de la régression des coefficients consiste à analyser l'impact des variables (X_1 , X_2 et X_3) à $p < 0.05$, afin de déterminer le degré d'influence des facteurs (la concentration du milieu HCl, la concentration de l'inhibiteur et la durée d'immersion) sur l'efficacité inhibitrice [61].

Les P -value sont utilisés comme un moyen pour vérifier la signification de chaque coefficient, ce qui indique aussi l'intensité d'interaction de chaque paramètre. Les plus petits P -value présentent la plus grande signification du facteur correspondant [62]. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4: Estimation des coefficients de régression du modèle polynomiale du deuxième degré avec t critique = 4,3 (*: valeur significative).

Terme	Estimation	Erreur standard	t_i	Probabilité (P)
constant	93,39667	0,479386	194,8255	0,000026*
linéaire				
X₁	-1,23000	0,293563	-4,1899	0,052516
X₂	5,62000	0,293563	19,1441	0,002717*
X₃	-4,16500	0,293563	-14,1878	0,004931*
interaction				
X₁* X₂	0,04000	0,415161	0,0963	0,932029
X₁* X₃	1,44000	0,415161	3,4685	0,074011
X₂* X₃	3,72000	0,415161	8,9604	0,012227*
quadratique				
X₁* X₁	-1,12333	0,432113	-2,5996	0,121570
X₂* X₂	-3,27333	0,432113	-7,5752	0,016984*
X₃* X₃	-4,53833	0,432113	-10,5027	0,008944*

3.2.2.1 Effet linéaire

Les résultats de la présente étude, montre que le facteur qui possède une influence hautement significative sur l'efficacité inhibitrice est concentration du milieu HCl (X_2) et la durée d'immersion (X_3) avec une probabilité de $P = 0,0027$ et $0,0049$ respectivement, cependant l'impact est non significatif pour le facteur (X_1) à savoir la concentration de l'inhibiteur.

3.2.2.2 Effet d'interaction

Les résultats obtenus indiquent que l'interaction concentration du milieu HCl - durée d'immersion (X_2 - X_3) est significative sur l'efficacité inhibitrice avec une probabilité $P=0,012$. Et que les interactions concentration de l'inhibiteur - concentration du milieu HCl (X_1 - X_2) et concentration de l'inhibiteur - durée d'immersion (X_1 - X_3) sont non significatif avec des probabilités supérieures à 0,05 à savoir 0,932 et 0,074 respectivement.

3.2.2.3 Effet quadratique

Les résultats du tableau 3.4, indique que les effets quadratiques X_2^2 (concentration du milieu HCl - concentration du milieu HCl) et X_3^2 (durée d'immersion – durée d'immersion) sont significatifs sur l'efficacité inhibitrice, avec des probabilités respectives de 0,0169 et 0,0089 contrairement à effet quadratique X_1^2 (concentration de l'inhibiteur - concentration de l'inhibiteur) qui est non significatif avec une probabilité de 0,1215.

D'après les résultats obtenus, l'équation réduite du modèle, en tenant compte juste des paramètres significatifs, s'écrit comme suit :

$$Y = 93,39667 + 5,62000X_2 - 3,27333X_2^2 - 4,16500 X_3 - 4,53833X_3^2 + 3,72000X_2X_3 \quad (\text{eq.3.2})$$

Avec ce modèle, le calcul de toutes les réponses dans le domaine d'étude sera possible. Il suffit d'attribuer des valeurs aux niveaux X_1 , X_2 et X_3 e pour obtenir immédiatement l'efficacité inhibitrice.

3.2.3 Analyse de la variance (ANOVA)

Afin de valider le modèle, l'étude de la variance (ANOVA) a été effectuée. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau 3.5.

Tableau 3.5: Analyse de variance

Source	somme des carrés	degré de liberté	carré moyen	F _{critique}	F _{calculé}
Modèle	576,2137	9	64,0237	3,48	736,68
Résidu	57,4125	7	8,2018		
Total	633,6262	14			
R²	0,90939				
R²_{ajusté}	0,74629				

Les résultats de l'analyse de la variance présentée dans le tableau 3.5 montrent que le modèle trouvé décrit bien la réponse étudiée en fonction des variables d'entrée ($F_{\text{calculé}} > F_{\text{critique}}$). Par ailleurs la valeur du coefficient de détermination $R^2 = 90,94\%$ est bonne et $R^2_{\text{ajusté}} = 74,63\%$, ce qui indique que le modèle est relativement bien ajusté. Donc il existe une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Cette corrélation peut aussi être illustrée en traçant les réponses mesurées, en fonction des réponses estimées (figure 3.3).

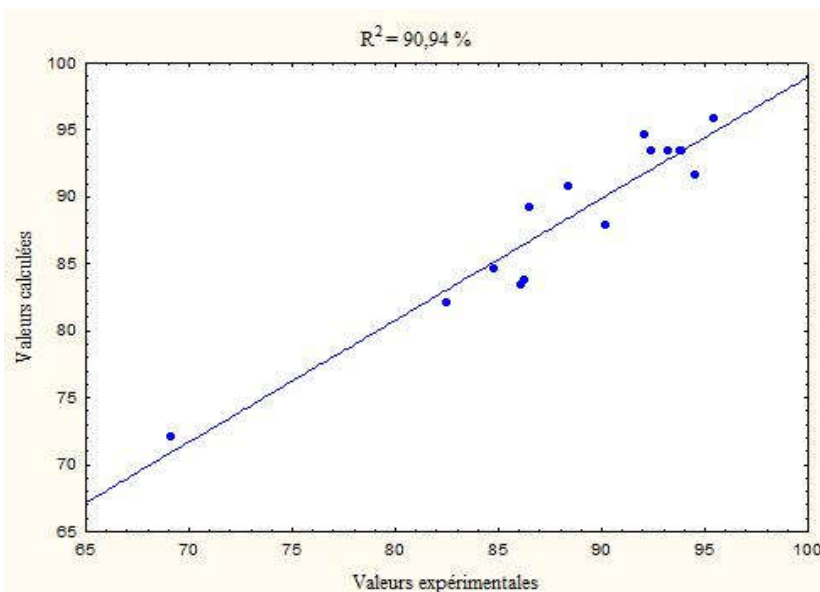


Figure 3.3: Comparaison des réponses calculées et celles mesurées

D'après la figure 3.3, les points sont répartis autour de la droite de régression. Le modèle peut donc être jugé de qualité suffisante, puisqu'il y a 90,94 % de chance qu'il explique effectivement les variations mesurées de la réponse.

3.2.4 Analyse des résidus

La figure 3.4 représente l'évolution des résidus lors de l'estimation de la valeur calculée par le modèle (le résidu est la différence entre la valeur de la réponse calculée et la valeur de la réponse déterminée à partir de l'expérience) .

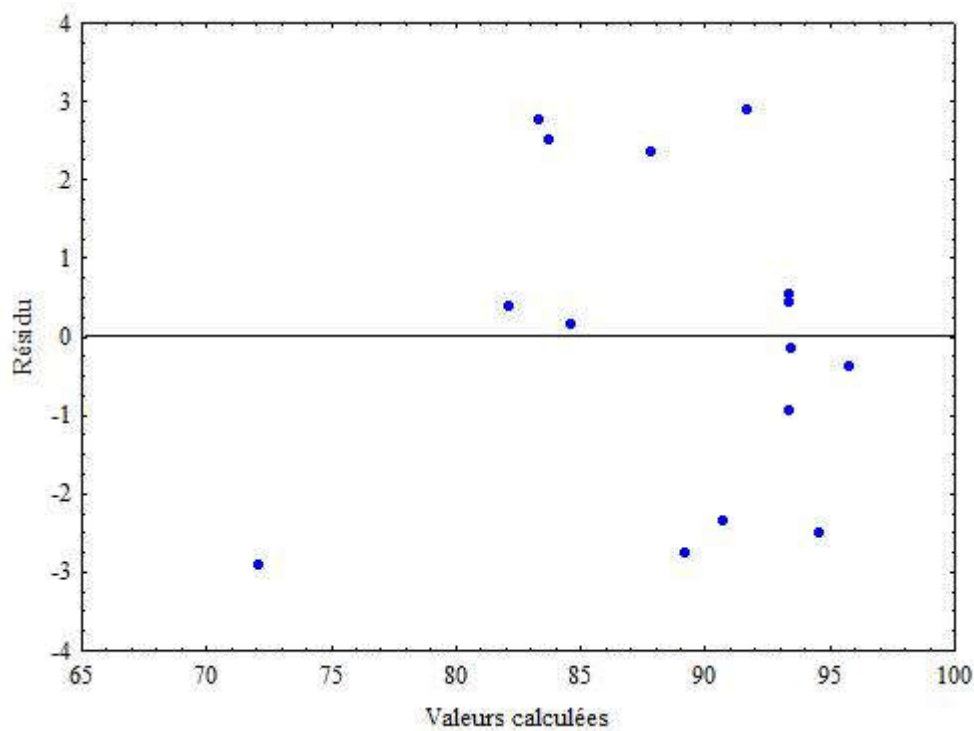


Figure 3.4: Diagramme des résidus

Nous constatons une distribution quasi-isotrope et une évolution stationnaire en moyenne. Ce résultat, confirme en outre une distribution de nos essais et simule bien le phénomène étudié.

3.3 L'optimisation

L'étape finale consiste à trouver les valeurs des facteurs qui donnent la réponse optimale. A partir du modèle mathématique validé et à l'aide du logiciel, on réalise graphiquement les contours 2D. Ces graphiques permettent de rechercher des solutions optimales plus désirables avec une meilleure précision possible. Cela nous permet d'examiner les résultats plus nettement. Les courbes de contour sont générées à l'aide du logiciel STATISTICA 7 par la combinaison des trois facteurs induits. Nous avons choisi à chaque fois un des facteurs fixé aux 3 niveaux, haut, moyen et bas. Les deux autres facteurs étudiés sont représentés sur les axes X et Y. La valeur de la réponse est représentée par une région ombragée dans la courbe de contour 2D.

La figure 3.5 représente les diagrammes de contour des trois facteurs maintenus à leurs niveaux bas. A chaque fois un des facteurs est fixé à son niveau bas, les deux autres nous renseignent sur l'évolution de la réponse.

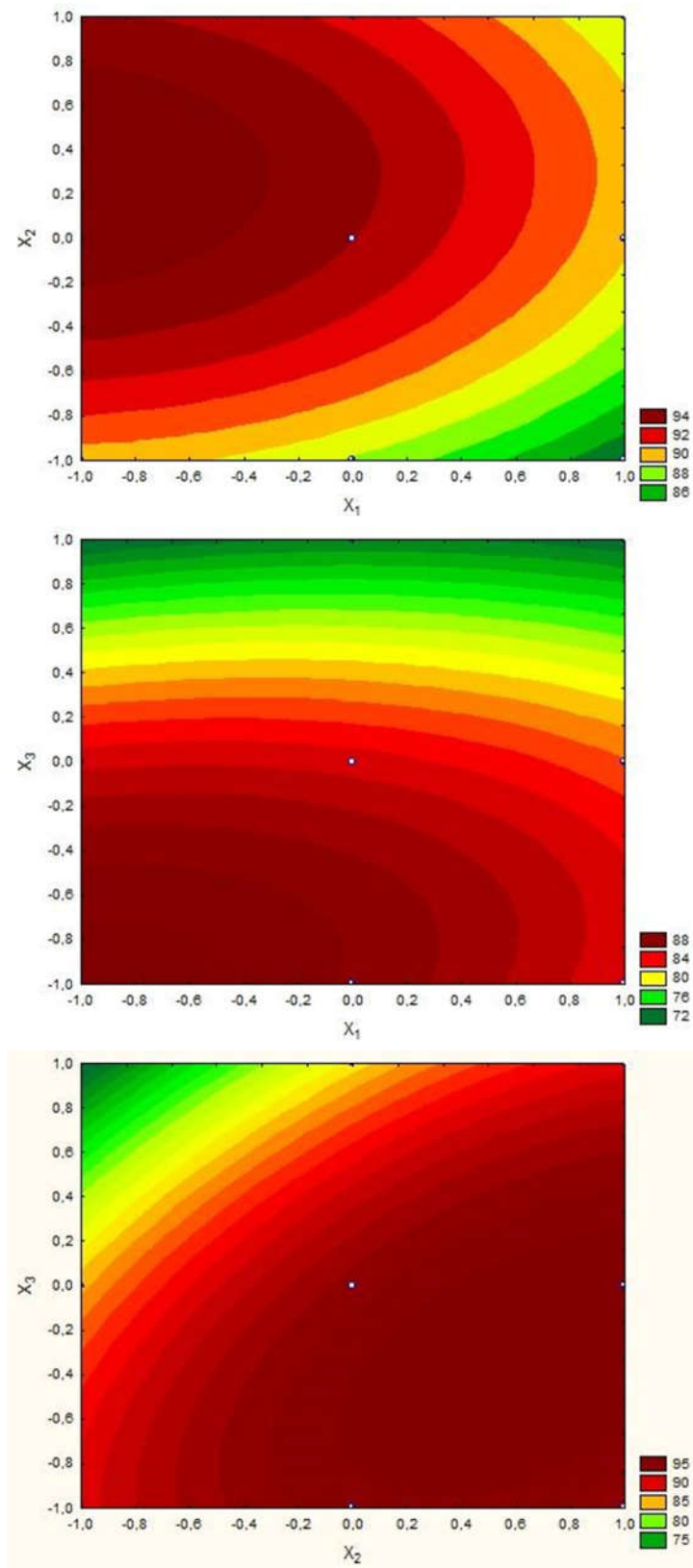


Figure 3.5: Diagrammes de contour au niveau bas des facteurs.

La figure 3.6 représente les diagrammes de contour des trois facteurs maintenus à leurs niveaux moyens. A chaque fois un des facteurs est fixé à son niveau moyen, les deux autres nous renseignent sur l'évolution de la réponse.

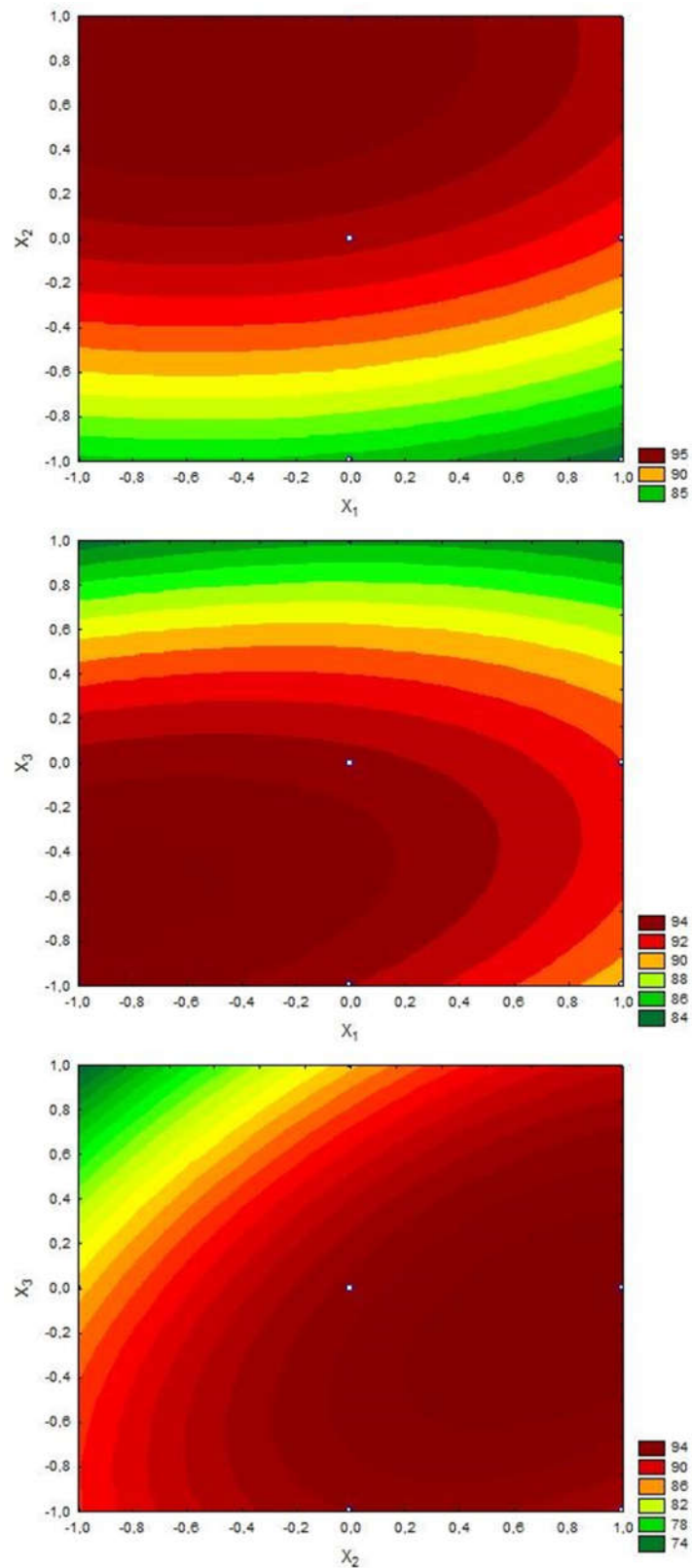


Figure 3.6: Diagrammes de contour au niveau moyen des facteurs.

La figure 3.7 représente les diagrammes de contour des trois facteurs maintenus à leurs niveaux hauts. A chaque fois un des facteurs est fixé à son niveau haut, les deux autres nous renseignent sur l'évolution de la réponse.

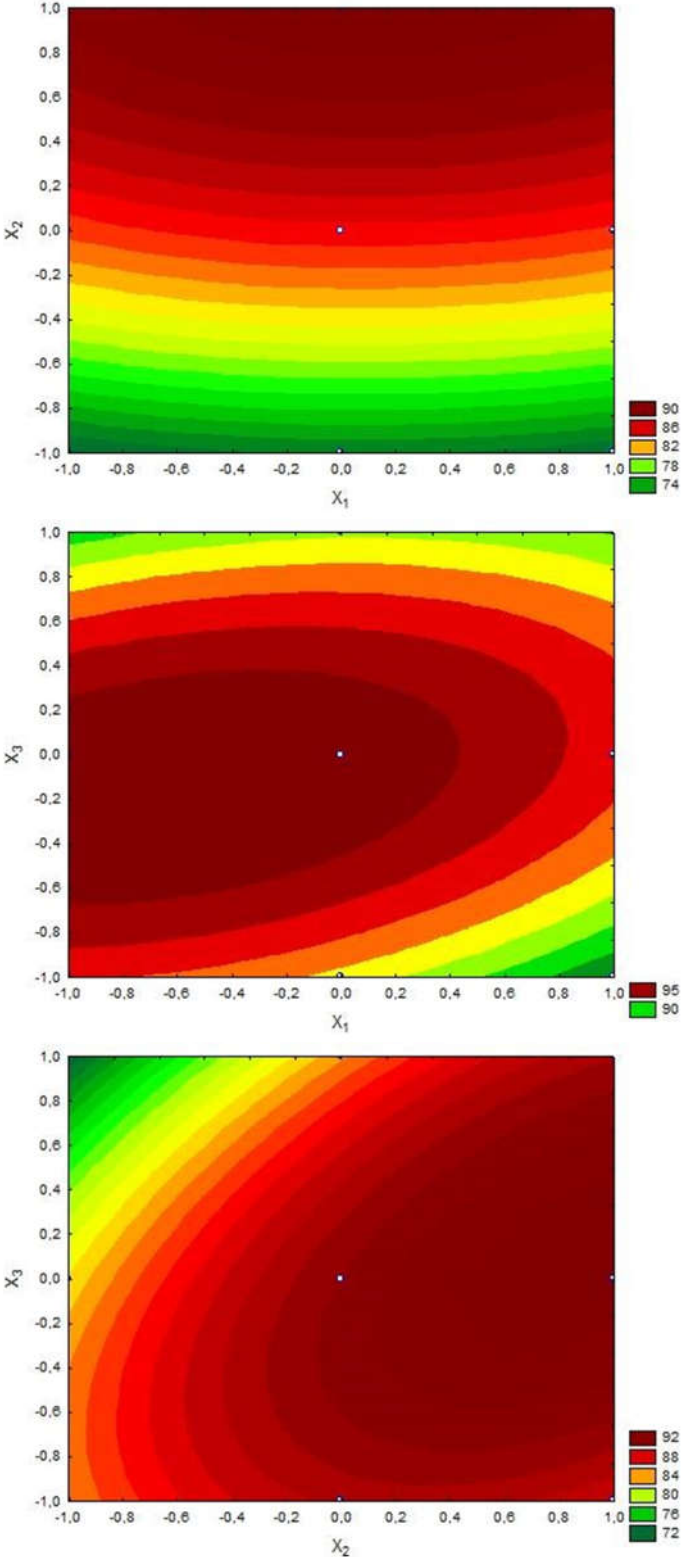


Figure 3.7: Diagrammes de contour au niveau haut des facteurs.

D'après les diagrammes de contour, nous constatons que les plus fortes valeurs de l'efficacité inhibitrice ($> 90\%$) sont obtenues lorsque $-1 < X_1 < 0$, $0 < X_2 < 1$ et $-1 < X_3 < 0$.

L'examen de l'ensemble des graphes a permis la sélection des coordonnées du point optimal, soit : $X_1 = 0$ (concentration en inhibiteur égale à 1 g/L, $X_2 = 1$ (concentration du milieu HCl égale à 0,5 M), $X_3 = 0$ (durée d'immersion égale à 4 jours) et la valeur de l'efficacité inhibitrice en ce point est égale à 95,74 %. Cela a été déterminé à l'aide de la fonction désirabilité du logiciel STATISTICA 7 (figure 3.8).

Une telle valeur pour l'efficacité inhibitrice (95,74 %) n'a jamais été obtenue lors des 15 expériences réalisées. Ce résultat est a priori très intéressant.

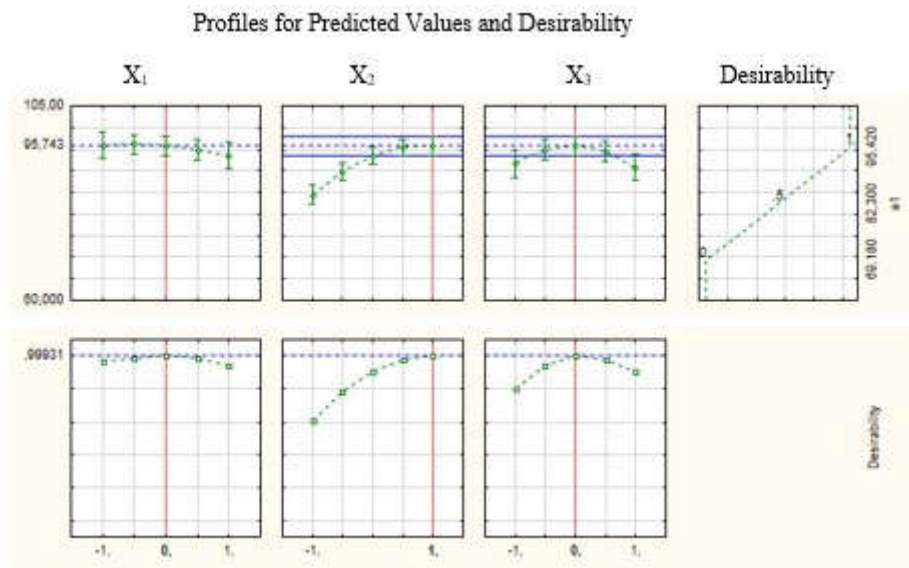


Figure 3.8: Graphe de désirabilité.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans le chlorure d'hydrogène par l'extrait de feuilles *d'olea europaea sylvestris*, biodégradable et respectueuse de l'environnement, par la technique de perte en masse.

En premier lieu, nous nous sommes d'abord intéressés à la préparation de l'inhibiteur par extraction à reflux de feuilles *d'olea europaea sylvestris* dans l'eau ; ensuite, l'extrait obtenu a été utilisé en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier doux en milieu chlorure d'hydrogène. En deuxième lieu, nous avons utilisé un plan d'expériences de type Box-Behnken, afin de trouver les valeurs des facteurs qui donnent l'efficacité inhibitrice maximale (la réponse optimale), en considérant trois paramètres à savoir : la concentration de l'inhibiteur, la concentration du milieu HCl et le temps d'immersion.

L'étude de l'effet de ces paramètres sur l'efficacité inhibitrice, analysé grâce au digramme de Pareto, nous amène à conclure que :

- La concentration du milieu HCl est le facteur le plus influent avec un effet moyen positif. En effet, lorsque la concentration du milieu HCl augmente l'efficacité inhibitrice augmente (même sens de variation),
- La durée d'immersion et la concentration de l'inhibiteur, agissent de manière opposée sur la réponse, donc ces deux facteurs ont un effet moyen négatif.
- L'interaction de la concentration du milieu HCl avec le temps et leur effet quadratique ont des effets positifs.

La méthode des plans d'expériences a été utilisée avec succès pour la modélisation et l'optimisation de l'efficacité inhibitrice. L'équation du modèle mathématique décrivant l'efficacité inhibitrice en fonction des paramètres opératoires (la concentration de l'inhibiteur « X_1 », la concentration du milieu HCl « X_2 » et le temps d'immersion « X_3 ») est la suivante:

$$Y = 93,40 + 5,62x_2 - 3,27x_2^2 - 4,16 x_3 - 4,54x_3^2 + 3,72x_2x_3$$

Conclusion générale

D'après l'étude statistique nous pouvons conclure que :

-Le modèle trouvé décrit bien la réponse étudiée en fonction des facteurs étudiés, Il existe une corrélation satisfaisante entre les valeurs mesurées et les valeurs ajustées,

$R^2 = 90,94 \%$,

-L'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales ne dépassent $\pm 5\%$,

-La valeur optimale de l'efficacité inhibitrice est de 95,74 %. Celle-ci correspond aux valeurs suivantes des facteurs : concentration en inhibiteur égale à 1g/L, concentration du milieu HCl égale à 0,5 M et durée d'immersion égale à 4 jours.

En perspective, Il serait plus judicieux d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier en adoptant d'autres techniques comme la méthode électrochimique afin de pouvoir la comparer à la méthode gravimétrique.

Ce travail pourrait être poursuivi en ciblant certains points qui restent néanmoins à étudier. Il serait donc intéressant d'approfondir cette étude en associant, à ces techniques habituelles, d'autres méthodes de caractérisation de surface, telles la microscopie électronique à balayage. Afin de vérifier l'efficacité de cet extrait vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion de l'acier, quelques paramètres seront également à étudier, tel que la température.

Enfin, nous souhaiterons que cette étude contribue d'une manière ou d'une autre à la valorisation des produits naturels en tant qu'inhibiteurs biodégradables. Ces derniers présentent un intérêt économique important à l'heure où les inhibiteurs organiques synthétisés sont toxiques et très coûteux.

Références bibliographique

- 1- VERVISCH-FORTUNE Isabelle. Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion [En ligne]. Thèse de doctorat : Génie Civil. Toulouse : Université Paul Sabatier, 2008. Disponible sur : <http://thesesups.ups-tlse.fr/666/>.
- 2- ABDULWALI Nada. Inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique par les composés thiazoles et benzimidazoles [En ligne]. Thèse de Doctorat : Sciences des matériaux. Maroc : Université de Rabat, 2006. Disponible sur : <https://toubkal.imist.ma/handle/123456789/10334>.
- 3- ZAABAR Aida. Utilisation de l'extrait de la plante d'ortie (*Urtica dioica* L) comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCl 0.5M et NaCl 3%. Mémoire de Magister : Génie des procédés. Bejaïa, Université de Bejaïa (Algérie), 2010.
- 4- BOUMEGUET Fatima, IABBASSEN, Djohra. L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique. Mémoire de Master : Génie Chimique. Saida : Université de Saida, 2014.
- 5- POURBAIX Marcel, BURBANK Jeanne. Atlas D-equilibre electrochimiques. Journal of the Electrochemical Society. 1964, vol.111, n°1, p. 14C.
- 6- KHELFAOUI Ines. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion organique en milieu HCl. Mémoire de Master : Génie des procédés. Biskra : Université de Biskra, 2019.
- 7- FERNANDES Caio Machado, ALVAREZ Leonardo, DOS SANTOS Nazir Escarpini, MALDONADO BARRIOS Adriana, PONZIO Eduardo Ariel. Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses. Corrosion Science. 2019, vol.149, pp.185-194.
- 8- MEHDIPOUR Milad, RAMEZANZADEH Bahram, ARMAN Yosef. Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1M H₂SO₄, Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015, vol.21, pp. 318-327.
- 9- ALI Ahmed. Inhibition of mild steel corrosion in cooling systems by low- and non- toxic corrosion inhibitors. Thèse de Doctorat : Science and engineering, 2016. Manchester : Université de Manchester. Disponible sur : https://www.research.manchester.ac.uk/portal/files/60828940/FULL_TEXT.PDF.
- 10- EHSANI Ali, GHASSEM Mohammad, SAFARI Rassam, MOSHREFI Hamid, SHIRI Mohammad. Evaluation of *Thymus vulgaris* plant extract as an eco-friendly corrosion inhibitor

for stainless steel 304 in acidic solution by means of electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical noise analysis and density functional theory, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.490, pp.444-451, 2017.

11- CUI Guodong, GUO Jixiang, ZHANG Yu, ZHAO Qing, FU Shunkang, HAN Tong, ZHANG Shiling, WU Yanhua. Chitosan oligosaccharide derivatives as green corrosion inhibitors for P110 steel in a carbon-dioxide-saturated chloride solution, *Carbohydrate Polymers*. 2019, vol.203, pp.386-395.

12- ROY Piale, KARFA Paramita, ADHIKARI Utpal, SUKUL Dipankar. Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by polyacrylamide grafted Guar gum with various grafting percentage: Effect of intramolecular synergism, *Corrosion Science*. 2014, vol.88, pp.246-253.

13- VERMA Chandra Bhan, SINGH Ambrish. 2-Aminobenzene-1,3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, thermodynamic, surface and quantum chemical investigation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2015, vol.49, pp.229-239.

14- BASTIDAS David. Adsorption of benzotriazole on copper surfaces in a hydrochloric acid solution. *Surface and Interface Analysis*. 2006, vol.38, n°7, pp.1146-1152.

15- SAYED Abdelwahed, SALEH Mahmoud, AL-OMAIR Mohammed, ABD AL-LATEEF Hany. Efficient route synthesis of new polythiazoles and their inhibition characteristics of mild-steel corrosion in acidic chloride medium. *Journal of Molecular Structure*. 2019, vol.1184, pp.452-461.

16- SUEDILE Fabienne. Extraction, caractérisation et étude électrochimique de molécules actives issues de la forêt amazonienne pour la protection du zinc contre la corrosion. Thèse de Doctorat : Chimie. Antilles-Guyane : Université des Antilles et de la Guyane Institut d'Enseignement Supérieur de la Guyane, 2014. Disponible sur : <http://www.theses.fr/2014AGUY0745>.

17- MAKHLOUF Abderrahmene. Efficacité inhibitrice de la molécule Benzotriazole sur la corrosion de l'acier X-70 dans un milieu acide. Mémoire de Master : Génie des procédés. Université de Guelma (Algérie), 2016. Disponible sur : <http://dspace.univ-guelma.dz:8080/xmlui/handle/123456789/4707>

18- SAIL Lakhdar, GHOMARI Fatiha, KHELIDJ Ahmed, BEZZAR Asma, BENALI Omar. La perte de masse dans l'inhibition de la corrosion d'un acier. *Lebanese Science Journal*, 2011, vol.14, n°1, pp.87-106.

- 19- OUKSEL-LAHMIDI Louiza. Synthèse, Propriétés spectrales, Efficacité inhibitrice de la corrosion et Activité biologique d'une série d' α -Hydroxyphosphonates : étude expérimentale et théorique [En ligne]. Thèse de doctorat : Génie des procédés. Sétif : Université Farhat Abbas, 2018. Disponible sur : <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/2299>.
- 20- DOUIDI Oussama, BRIXI GORMAT Mehdi. Application du thiocyanate de potassium dans l'inhibition de la corrosion des armatures dans le béton. Thèse de Master : Génie Civil. Tlemcen : Université Abou Bekrbelkaid , 2019.
- 21- LARABI Lahcene, Etude électrochimique du comportement du poly (4-Vinylpyridine) et de quelques composés organiques azotés en tant qu'inhibiteurs de corrosion en milieu acide. Thèse de doctorat : Chimie. Tlemcen : Université Abou Bekrbelkaid , 2004.
- 22- MURALIDHARAN Sivakumar. Competitive role of inhibitive and aggressive ions in the corrosion of steel in concrete. Journal of Applied Electrochemistry. 2000, vol.30, pp.1255-1259.
- 23- WALPERT Gerhard. About the dissolution of metals in acids. Physical Chemistry. 1930, vol.151, n°219.
- 24- PHANI Kanala. Polyamino-Benzoquinone Polymers: A New Class of Corrosion Inhibitors for Mild Steel. Journal of The Electrochemical Society. 1995, vol.142, n°5. pp.142-148.
- 25- BATRAKOV Alexander. Electrochimica Acta. Elsevier. 1964, vol.9, n°12. pp.1551-1692.
- 26- PUTILOVA Lofa, BALEZIN Salvador. Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamon Press. New York. 1960. 196 p.
- 27- BOUMERSBACH Tamey, DUMONT Charles. Electrochemical characterization of a corrosion inhibitor : influence of temperature on the inhibition mechanism. 207th meeting of electrochemical society. Quebec, Canada, 2005.
- 28- CHAOUCHI Mohamed. Etude du pouvoir inhibiteur de L-Valine sur la corrosion d'un acier doux [En ligne]. Thèse de Master : Génie des procédés. Blida : Université de Blida 1, 2017. Disponible sur : di.univ-blida.dz:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/5277/Mémoire%20final..Chaouchi..après%20correction.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- 29- POPOVA Alla. AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. Corrosion Science. 2003, vol.45, n°1. pp.33–58.

- 30- RIGGS Olen, HURD Ray. Temperature Coefficient of Corrosion Inhibition. *Corrosion*. 1967, vol.23, n°8, pp. 252–260.
- 31- LANDOLT Dieter. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes. 1993. 553 p.
- 32- BÉRANGER Gérard, MAZILLE Henri. *Corrosion et anticorrosion : pratique industrielle*. Lavoisier. 2002. 302 p.
- 33- LORBEER Daniel, LORENZ Jean. The kinetics of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen. *Electrochimica Acta*, 1980, vol. 25, pp. 375-381.,
- 34- MANSFELD freudin, KENDIG Martin, LORENZ Jean. Inhibition in Neutral, Aerated Media. *Journal of Electrochemical Society*. 1985, vol 32, pp. 290-296.,
- 35- KARMAN Howarth, KALMAN Emil, KOVER Lstvan.. The role of oxide layer formation during the corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media. *Electrochimica Acta*. 1998, vol. 43, pp. 69-75.
- 36- ASSOULI Badr. Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin [En ligne]. Thèse de doctorat : Génie des Matériaux : Microstructure, Comportement Mécanique, Durabilité. Lyon : INSA de Lyon, 2002. Disponible sur : <http://theses.insa-lyon.fr/publication/2002ISAL0103/these.pdf>
- 37- KRISHNAVENI Kadirvelu, RAVICHANDRAN Jegannathan. Effect of aqueous extract of leaves of *Morinda tinctoria* on corrosion inhibition of aluminium surface in HCl medium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2014, vol.24, pp. 2704-2712.
- 38- GUINDA Albi, CAMINO Lanzón, Supplémentation d'huiles en acide oléanique de feuille d'olivier (*Olea europaea*). *EUR. J.LipidSci.Technol.* , 106 , p 22-26, 2004.
- 39- CIVANTOS Louis. Valorisation des sous-produits de l'olivier. Réunion du comité technique, 1983.
- 40- GHEDIRA Kojic. L'olivier phytothérapie.6. p 83-89 springer, 2008.
- 41- KHELFAOUI Islam, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion organique en milieu HCl. Mémoire de Master. Université de Biskra, Algérie, 2019.
- 42- ABBAS AMANI Farida, BENARDAI Lise, BLANQUET Aurélie, COMBAUD Florian, CORRE Tatiana, FON Adeline, GIBERT Lætitia, LUCAS Charlène, LOPEZ Laurent, MINC Freddy, NEIGE Mathilde, ROUX Mélanie, *Chimie et développement durable en 1ère STL*[En ligne].

- 43- CHATTORAJ Soumya, MONDAL, NABA Kumar, SADHUKBAN Bikash. Biosorption of carbaryl from aqueous solution onto Pistia stratiotes biomass. Applied Water Science. 2014, vol.4, pp.79-88.
- 44- GOUPY Jacques, CREIGHTON Lee. Introduction aux plans d'expériences. DUNOD. 2006. 324 p.
- 45- GHAFARI Shahin, HAMIDI Abdul Aziz, HASNAIN Isa, ZINATIZADEH Mohamed, AKBAR Ali. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum, Journal of Hazardous Materials. 2009, vol.163, n°2–3, pp.650-656.
- 46- VIVIER Stéphane. Stratégies d'optimisation par la méthode des Plans d'Expériences, et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par Eléments Finis. Modélisation et simulation. 309p. Thèse de doctorat: Génie électrique. Lille, Université des Sciences et Technologie, 2002.
- 47- TRINH Thuy Khanh, KANG Lim Seok. Response surface methodological approach to optimize the coagulation–flocculation process in drinking water treatment. Chemical Engineering Research and Design. 2011, vol.89, n°7, pp.1126-1135.
- 48- KARAM Sandrine. Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. 234p. Thèse de doctorat : électronique. Limoges : Université de Limoges, 2004
- 49- SMAONI Yasmine, CHAABOUNI Mohamed. Coagulation Flocculation Process for Leachate Pretreatment and Optimization with Response Surface Methodology. Desalin Water Treatment. 2016, vol.57, n°31, pp.14488-14495.
- 50- GOUPY Jacques. Les plans d'expérience. Revue Modulad. 2006, vol.34, pp.74-116.
- 51- BOUZAOUIT Nadia. Optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par la méthodologie des plans d'expériences. 145p. Thèse de doctorat : Chimie organique. Annaba: Université Annaba, 2016.
- 52- MHERDAD Farrokhi. Optimization of Coagulation–Flocculation Process for Mature Landfill Leachate Treatment Using Response Surface Methodology (RSM). Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2015, vol.6, n°, pp. 128-138.
- 53- ABU AMR Salem, HAMIDI Abdul Aziz, BASHIR Mohammed. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of semi-aerobic landfill leachate treatment using ozone. Applied Water Science. 2014, vol.4, pp.231-239.

- 54- LONG Jing, SHENG Dong, YAO Shen, FENG Huajun. Effective removal of contaminants in landfill leachate membrane concentrates by coagulation. *Chemosphere*, 2017, vol.167, pp.512-519.
- 55- WINSTION revie, HERBERT Ubling. *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, 4th Edition. Wiley. 2008. 512.
- 56 - KHENADEKI Amine. Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique [En ligne]. Mémoire de magister : Génie des procédés. Tlemcen : Université de Tlemcen, 2013. Disponible sur : <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/6993>
- 57- BOULKROUNE Mohamed. Inhibition de la corrosion de zinc en milieu acide [En ligne]. Thèse de doctorat : Génie des procédés. Constantine : Université de Constantine 1, 2014. Disponible sur : <https://bu.umc.edu.dz/theses/chimie/BOU6455.pdf>.
- 58- KHOUKHI Farid, Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasique (eau, huile et gaz) [En ligne]. Mémoire de magister : Sciences chimiques. Boumerdes : Université de Boumerdes, 2008. Disponible sur : <http://dlibrary.univ-boumerdes.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/160/1/Khoukhi%2C%20Faiza.pdf>
- 59- ABDALLAH Mohamed. Antibacterial Drugs as Corrosion Inhibitors for Corrosion of Aluminum in Hydrochloric Acid Solution. *Corrosion Science*. 1981, vol.46, n°8,
- 60- MOCETTI Tania, BUSJAHN Andreas, SCHMIDLIN Caesar, Food supplementation with an olive (*Olea europaea* L.) leaf extract reduces blood pressure in borderline hypertensive monozygotic twins. *Phytotherapy Research*, 2008, vol.22, no 9, pp. 56-80.
- 61- UMA Dap, WAN Aida. Optimization of extraction parameters of total phenolic compounds from Henna (*Lawsonia inermis*) leaves. *Sains Malaysiana*. 2010, vol.39, pp.119-128.
- 62- LIU Qu, YANG Xao, ZHANG Lang, MAJETICH George. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of chlorogenic acid from *Folium eucommiae* and evaluation of its antioxidant activity. *Journal of Medicinal Plants Research*. 2010, vol.4, pp.2503-2511.
- 63- AMAOUZ Linda, KAKACHI Zoubir. Optimisation de l'extraction des antioxydants hydrosolubles [en ligne]. Thèse de projet de fin d'études : Génie chimique. Alger : Ecole nationale polytechnique d'Alger, 2019.