

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département de 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

L'inhibition de la corrosion de l'acier par les extraits aqueux de feuilles d'olivier

Proposé et dirigé par :

Dr S.Touazi

Etudié par :

ADJOUATI Bachir Abderaouf

ZIANE Aymene

Présenté et soutenu le 04 novembre 2020

Composition du jury :

Présidente	M ^{me} F. MOHELLEBI	Professeur	ENP
Encadreur	M ^{me} S.TOUAZI	Maitre de conférence B	ENP
Examineur	M ^r A.SELATNIA	Professeur	ENP
Examinatrice	M ^{me} O.REBAS	Maitre de conférence B	ENP

ENP 2020

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département de 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

L'inhibition de la corrosion de l'acier par les extraits aqueux de feuilles d'olivier

Proposé et dirigé par :

Dr S.Touazi

Etudié par :

ADJOUATI Bachir Abderaouf

ZIANE Aymene

Présenté et soutenu le 04 novembre 2020

Composition du jury :

Présidente	M ^{me} F. MOHELLEBI	Professeur	ENP
Encadreur	M ^{me} S.TOUAZI	Maitre de conférence B	ENP
Examineur	M ^r A.SELATNIA	Professeur	ENP
Examinatrice	M ^{me} O.REBAS	Maitre de conférence B	ENP

ملخص

يركز هذا العمل على دراسة تثبيط تآكل الفولاذ المنخفض الكربون في وسط حمض الهيدروكلوريك (0.1 و 5.0 مول) بواسطة المستخلص المائي لأوراق الزيتون، القابل للتحلل البيولوجي وغير مضر بالبيئة. يتم هذا بتطوير طريقة لاستخراج المركبات من النبات، واستخدامها كمثبط للتآكل في الوسط الحمضي ومعرفة مدى تأثيرها. منهجية دراسة الخصائص المثبطة لمستخلص أوراق الزيتون تتم بواسطة الطرق الكهروكيميائية وهي Chronopotentiométrie ومنحنيات الاستقطاب. حيث أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن هذا المستخلص يعتبر مثبط جيد حيث أنه يؤثر على سرعة انحلال الفولاذ كما أنه أيضا يستعمل كمثبط مختلط .

كلمات المفتاحية: التآكل، الفولاذ المنخفض الكربون، المانع الأخضر، أوراق الزيتون، حمض الهيدروكلوريك.

Abstract

This work focuses on the corrosion inhibition of mild steel in a hydrochloric acid medium (0.1 and 0.5M) by the aqueous extract of olive leaves, biodegradable and environmentally friendly. It treats the development of a method for extracting compounds from the plant, and use it as a corrosion inhibitor in acidic environment and their mode of operation. The approach to study the inhibitory properties of olive leaf extract is based on the use of electrochemical methods namely: Chronopotentiometry and polarization curves. The results obtained showed that this extract satisfactorily inhibits the rate of dissolution of the steel and acts as a mixed inhibitor.

Keywords: corrosion, mild steel, green inhibitor, olive leaves, hydrochloric acid.

Résumé

Ce travail porte sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide chlorhydrique (0.1 et 0.5M) par l'extrait aqueux des feuilles d'olivier sauvage, biodégradables et respectueux de l'environnement. Il traite de la mise au point d'une méthode d'extraction des composés de la plante, de leur utilisation comme inhibiteur de corrosion en milieu acide et leur mode de fonctionnement. La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'extrait des feuilles d'olivier est basée sur l'utilisation des méthodes électrochimiques à savoir : la Chronopotentiométrie et les courbes de polarisation. Les résultats obtenus ont montré que cet extrait inhibe de manière satisfaisante la vitesse de dissolution de l'acier et agit comme inhibiteur mixte.

Mots clés : corrosion, acier doux, Inhibiteur vert, feuilles d'olivier, acide chlorhydrique.

Remerciements

En premier, nous souhaitons remercier dieu le tout puissant qui nous a aidé et donné la force d'en arriver jusqu'ici et de finir ce travail. Pour cela nous utilisons un seul mot qui est El Hamdoulillah.

*Nos plus grands remerciements vont à notre encadreur de ce projet de fin d'études Madame **S. TOUAZI**, Maitre de conférence (B) à l'Ecole Nationale Polytechnique, qui a été notre guide sur le sentier de la recherche et qui nous a toujours soutenus et encouragés durant la durée de notre projet, et aussi pour ses conseils qui ont été très précieux lors des explications et interprétations des différents phénomènes et problèmes que nous avons rencontrés tout au long de ce projet.*

*Que Madame **F. MOHELLEBI**, Professeure à l'Ecole Nationale Polytechnique, trouve l'expression de nos remerciements pour nous avoir honorés en acceptant de présider le jury.*

*Nous remercions Pr. **A. SELATNIA** et Dr. **O. Rebas** d'avoir pris le temps et la patience d'examiner le présent travail et pour toutes leurs remarques qui aideront à améliorer notre modeste contribution à la bibliothèque scientifique de l'école nationale polytechnique. Nous tenons à remercier vivement l'ensemble des enseignants du département de Génie Chimique, pour leur disponibilité et leurs judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion et surtout sur la qualité des enseignements qui nous ont été dispensés. Nous devons remercier également toutes les personnes qui ont exprimé à un moment ou à un autre leurs encouragements, nos amis avec qui nous avons partagé les plus beaux moments de ce cursus universitaire, ainsi que l'ensemble des étudiants de notre promotion.*

Dédicaces

*Je dédie ce travail à mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur soutien et leurs prières
tout au long de mes années d'études
Ainsi à ma famille et mes amis leur encouragement.*

« Aymene »

*A Mes Très chers parents, Aucune dédicace ne saurait exprimer leur amour qui m'ont
toujours encouragé et soutenue durant tout mon cursus et qui ont tant sacrifié pour m'offrir
un climat de travail agréable.*

*A mes Très chers frères et sœur et l'ensemble de ma famille. A tous mes amis et à toute ma
promotion du Génie Chimique.*

« Bachir »

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles

Introduction générale.....	14
Partie I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	16
Chapitre 1 : Notions de corrosion des aciers	17
I-1-1. Définition :.....	17
I-1-2. Types de corrosion :	18
I-1-3. Aspect morphologique de la corrosion :.....	19
I-1-4. Facteurs influençant la corrosion :.....	24
I-1-5. Méthodes de protection contre la corrosion	25
Chapitre 2 : Inhibiteur de corrosion	27
I-2-1. Définition :.....	27
I-2-2. Propriétés des inhibiteurs :	27
I-2-3. Conditions d'utilisations :.....	27
I-2-4. Classement des inhibiteurs :	28
I-2-5. Les inhibiteurs verts :	33
Chapitre 3 : Extraction solide-liquide	36
I-3-1. Définition de l'extraction :.....	36
I-3-2. Mécanisme de l'extraction solide-liquide :	36
I-3-3. Facteurs influençant l'extraction solide-liquide :.....	36
I-3-4. Méthode d'extraction :	37
Chapitre 4 : L'olivier sauvage (<i>OLEA EUROPAEA SYLVESTRIS</i>).....	42
I-4-1. Introduction.....	42
I-4-2. Historique	42
I-4-3. Classification botanique	43
I-4-4. Description botanique.....	44
I-4-5. Répartition géographique	45
I-4-6. Composition chimique.....	46
I-4-7. Utilisations.....	47
PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE.....	48
Chapitre 1 : : MATERIELS ET METHODES.....	49
II-1-1. Dispositif expérimental	49
A) Potentiostat-galvanostat.....	49
B) Cellule électrochimique à trois électrodes.....	49

II-1-2. Milieu d'étude	50
A) L'électrolyte.....	50
B) L'inhibiteur vert utilisé	50
C) Méthodes électrochimiques :	52
D) Mesure du potentiel libre en fonction du temps :.....	53
E) Tracé des courbes intensité-potentiel (courbes de polarisation) :.....	53
CHAPITRE 2 : RESULTATS ET DISCUSSION	56
II-2-1. Chronopotentiométrie :	56
II-2-2. Courbes de polarisation :	59
Conclusion générale	65
Références bibliographiques	67

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Etudes de l'efficacité des inhibiteurs verts	33
Tableau II-1 : Composition chimique de l'acier utilisé.	49
Tableau II-2 : Résultats obtenus à partir des courbes de polarisation dans 0,1M de HCl..	61
Tableau II-3 : Résultats obtenus à partir des courbes de polarisation dans 0,5M de HCl..	61

Liste des figures

Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix du système fer-eau (10).	17
Figure I-2 : Exemple de corrosion généralisée.	22
Figure I-3 : Exemple et schéma explicatif de la corrosion galvanique.	20
Figure I-4 : Exemple et schéma explicatif de la corrosion cavernueuse.	20
Figure I-5 : Exemple et schéma explicatif de la corrosion par piqûres.	21
Figure I-6 : Exemple et schéma explicatif de la corrosion intergranulaire.	21
Figure I-7 : Exemple et schéma explicatif de la corrosion sélective.	22
Figure I-8 : Exemple pratique et schéma explicatif de l'érosion.	22
Figure I-9 : Exemple de la tribocorrosion.	23
Figure I-10 : Aspect de la corrosion sous contrainte.	23
Figure I-11 : Fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique.	23
Figure I-12 : Schéma regroupant la différente classification des inhibiteurs.	29
Figure I-13 : Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide.	31
Figure I-14 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.	32
Figure I-15 : Schéma du montage d'extraction à reflux.	38
Figure I-16 : Schéma du montage de l'extraction par entrainement à la vapeur d'eau.	39
Figure I-17 : Schéma du montage de l'extraction par du CO ₂ supercritique.	40
Figure I-18 : Schéma du montage de l'extraction assistée par micro-onde.	40
Figure I-19 : Schéma de la taxonomie du genre <i>Olea</i> (<i>Oleaceae</i>).	44
Figure I-20 : Feuille et fruit de l'olivier sauvage <i>Olea europea var. sylvestris</i>	45
Figure I-21 : Répartition de l'olivier dans la méditerranée : (A) olivier sauvage et (B) olivier en général.	46
Figure I-22 : Les différentes classes de molécules présentes dans les feuilles d'olivier.	47
Figure II-1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques. .	49
Figure II-2 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'extraction.	51
Figure II-3 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la filtration.	52
Figure II-4 : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion(64).	53
Figure II-5 : Courbe de polarisation $i=f(E)$	54
Figure II-6 : Courbe courant-tension donnant les droites de Tafel.	55
Figure II-7 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier doux immergé dans 0.1M HCl à différentes concentrations de l'extrait des feuilles d'olivier.	57
Figure II-8 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier doux immergé dans 0.5M HCl à différentes concentrations de l'extrait des feuilles d'olivier.	58
Figure II-9 : Evolution du potentiel libre en fonction de la concentration de l'extrait des feuilles d'olivier après 10 minutes d'immersion à la température ambiante.	59
Figure II-10 : Courbe de polarisation cathodique et anodique de l'acier dans 0,1M de HCl à différentes concentrations en inhibiteur.	60
Figure II-11 : Courbe de polarisation cathodique et anodique de l'acier dans 0,5M de HCl à différentes concentrations en inhibiteur.	60
Figure II-12 : Evaluation de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'extrait dans les deux milieux étudiés (0.1 et 0.5 M HCl).	63

Liste des abréviations

PIB	Produit intérieur brut.
ISO	Organisation internationale de normalisation.
Ph	Potentiel hydrogène.
M	Métal.
NACE	National Association of Corrosion Engineers.
Ppm	Partie par million.
MPM	Mesures de perte de masse.
VC	Voltamétrie cyclique.
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance.
ET	Electrode de travail.
ER	Electrode de référence.
CE	Contre électrode.
Corr	Corrosion
Ads	Adsorption
Dés	Désorption
ESS	Electrode en Sulfate Saturé
Fe₂O₃	Oxyde de fer
Fe₃O₄	Tétra-oxyde de tri-fer
Fe	Fer
NaCl	Chlorure de sodium

HCl	Acide chlorhydrique
H₂SO₄	Acide sulfurique
CrO₄²⁻	Ion Chromate
PO₄³⁻	Ion Phosphate
H₂	Dihydrogène
H⁺	Proton
MAT	Matières azoté totale.

Liste des symboles

Symbole	Définition	Unité
θ	Taux de recouvrement.	%
μ	Nombre de sites bloqués par l'espèce inhibitrice.	-
μ_s	Nombre total de sites de surface disponibles (recouvrement à saturation).	-
X	Taux d'humidité.	%
M_i	Masse de la matière végétale.	g
M_s	Masse de la matière végétale après séchage.	g
i_{corr}	Densité de courant de corrosion.	$A \cdot m^{-2}$
E_{corr}	Potentiel de corrosion.	V
R_p	Résistance de polarisation.	$\Omega \cdot cm^2$
V_{ads}	Vitesse d'adsorption.	$g \cdot L^{-1} \cdot S^{-1}$
V_{des}	Vitesse de désorption	$g \cdot L^{-1} \cdot S^{-1}$
C_{inh}	Concentration en inhibiteur.	$g \cdot L^{-1}$
β_a	Coefficient de Tafel anodique.	$V \cdot dec^{-1}$
β_c	Coefficient de Tafel cathodique.	$V \cdot dec^{-1}$
K_{ads}	<i>Constante de vitesse de la réaction d'adsorption.</i>	S^{-1}
K_{des}	<i>Constante de vitesse de la réaction de désorption.</i>	S^{-1}
K	Constante d'équilibre d'adsorption	-
R^2	Coefficient de corrélation.	-
α	Constante d'interaction entre particules adsorbées	-
b	Coefficient d'adsorption	-
R	Constante des gaz parfaits	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
T	Température	C°
I_{corr}^{inh}	Densité de courant de corrosion en présence	$A \cdot m^{-2}$

	d'inhibiteur.	
EI	Efficacité inhibitrice	%

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La corrosion est un phénomène où les métaux et alliages métalliques subissent une attaque de leur environnement, ce qui leur cause une dégradation qui entraîne beaucoup de pertes. Ces dernières sont estimées à 2,5 billions de dollars, ce qui équivaut à 3.4% du PIB mondial (2013)(1). En utilisant les pratiques de contrôle de la corrosion disponibles, on estime que des économies de 15 à 35% des pertes causés par la corrosion pourraient être réalisées ; soit entre 375 et 875 milliards de dollars par an à l'échelle mondiale. Ces coûts n'incluent généralement pas la sécurité individuelle ou les conséquences environnementales (1) .

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres, la nature et la structure du matériau, la température, les contraintes qui lui sont imposées et l'environnement avec ses caractéristiques chimiques. Cette étude intervient dans le cas des caractéristiques du milieu corrodant, et plus précisément les milieux acides. Car plusieurs industries utilisent les solutions acides à différentes échelles, cela peut aller de la stimulation des puits de pétrole jusqu'au nettoyage et décapage des installations. La présence de ces solutions acides en absence de gestion de la corrosion peut être très coûteuse et pourra diminuer significativement la durée de vie des installations. Il est donc primordial pour les entreprises d'établir un système approprié de gestion de la corrosion. Pour cela plusieurs méthodes de protection contre la corrosion ont été développées, comme l'isolation par revêtements (métallique ou non métallique), protection électrochimique ou bien l'utilisation des inhibiteurs de corrosion.

En pratique ce dernier est souvent utilisé lorsqu'il s'agit de protection contre les solutions acides car ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif).

Le principal inconvénient que présentent ces inhibiteurs, c'est leur toxicité et leur effet nocif sur l'environnement, ce qui a incité la recherche d'inhibiteurs de corrosion verts, biodégradables et non toxiques. En plus d'être respectueux de l'environnement et écologiquement acceptables, les produits végétaux sont renouvelables et facilement disponibles et peuvent être obtenus par simple extraction à faible coût. Récemment de nombreuses études ont été effectuées pour déterminer les effets de certaines substances naturelles sur la corrosion de divers métaux, dans différents milieux corrosifs (2, 3).

Dans la zone côtière méditerranéenne, les feuilles d'olivier sont des sous-produits de l'agriculture de l'oliveraie ; ils existent en grandes quantités dans l'industrie de l'huile d'olive (10% du poids total des olives) (2). Ils s'accumulent également pendant la taille des oliviers(3) . Les feuilles d'olivier sont une matière première bon marché qui présente une grande teneur en polyphénol liés aux effets antioxydants (6, 7). C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés à l'effet inhibiteur de l'extrait des feuilles d'olivier sauvage (*Olea europaea subsp. europaea var. sylvestris*) sur la corrosion de l'acier dans un milieu acide (acide chlorhydrique) à base des techniques électrochimiques (courbes de polarisation et chronopotentiométrie).

Le présent mémoire comporte trois parties qui sont divisées comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à une présentation bibliographique générale de tout ce qui est relatif à notre sujet à savoir : la corrosion de l'acier, les inhibiteurs traditionnels et les inhibiteurs verts, le processus d'extraction et l'arbre de l'olivier et ses propriétés.
- Le second chapitre a pour but de présenter le matériel et les méthodes utilisées dans le cadre de cette étude. Une description des matériaux, de la méthode d'extraction de l'inhibiteur vert et du montage électrochimique utilisé a été effectuée. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l'étude des inhibiteurs.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude électrochimique de l'inhibiteur en utilisant la chronopotentiométrie ainsi que les courbes de polarisation.

Partie I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. Chapitre 1 : Notions de corrosion des aciers

I-1-1. Définition :

La corrosion est définie comme l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie, selon la norme internationale ISO 8044.

Comme tous autres phénomènes, les phénomènes de corrosion obéissent à des lois thermodynamiques où le métal a tendance à retourner à son état d'origine, c'est-à-dire le retour du métal aux formes plus stables sous lesquelles il existe dans la nature (4). Ceci provient de fait qu'à l'exception des métaux nobles (or et platine) qui se trouvent à l'état natif, la majorité des métaux se trouvent sur terre à l'état minérale : des oxydes, sulfures, carbonates et silicates (5).

Afin de prévoir la forme la plus stable d'un métal dans un environnement bien déterminé, on fait recours au diagramme potentiel-pH, aussi appelé diagramme de pourbaix. Ce dernier représente le potentiel réversible, calculé par l'équation de Nernst, en fonction du pH du milieu électrolytique. Ce sont des diagrammes d'équilibre qui permettent de définir les espèces stables, leurs domaines de stabilité et le sens des réactions possibles. Cependant, ils ne permettent en aucun cas de prévoir la vitesse de corrosion éventuelle.

Le diagramme de Pourbaix (figure I-1) du fer-H₂O à 25°C est comme suit :

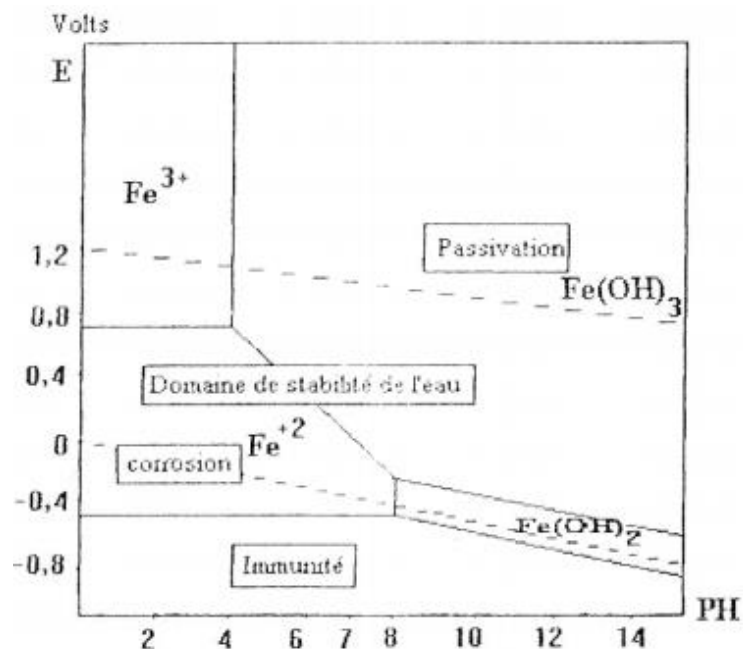


Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix du système fer-eau (5).

Ce diagramme délimite trois zones :

- Corrosion : le fer est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble (Fe^{2+} et Fe^{3+}).
- Passivité : le fer est susceptible de passiver. Le produit de corrosion est un solide insoluble (Fe_2O_3 et le Fe_3O_4) 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).

I-1-2. Types de corrosion :

Selon la nature de l'environnement et le comportement du métal, nous pouvons définir le type de corrosion. En général, nous pouvons résumer les différents processus de la corrosion comme suit :

A) Corrosion chimique (sèche) :

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action de gaz (O_2 , H_2S et CO_2). Lorsque le réactif est gazeux ou que cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : corrosion sèche ou corrosion à haute température(6).

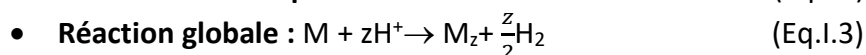
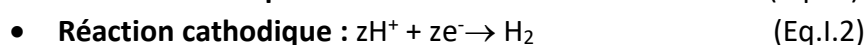
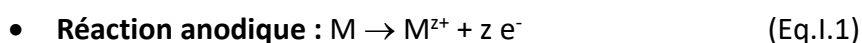
L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl_4) peut être considérée comme une corrosion chimique.

B) Corrosion électrochimique (humide) :

Si le réactif est liquide, il est en général accompagné d'une corrosion électrochimique 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(6). Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique). L'existence de ces hétérogénéités, soit dans le métal ou dans le réactif, détermine la formation d'une pile. 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 ...) qui va participer à la réaction d'oxydo-réduction avec le métal :



L'exemple ci-dessous montre la réaction qui se produit pour un métal **M** plongé dans un milieu acide :



C) Corrosion biochimique (bactérienne) :

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries, dites anaérobiques, qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. 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.

I-1-3. Aspect morphologique de la corrosion :

La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, la corrosion peut être divisée, d'un point de vue aspect morphologique, en deux grandes classes : corrosion généralisée et corrosion localisée ou « zonale ».

A) Corrosion généralisée

La corrosion généralisée ou uniforme est une corrosion progressant approximativement à la même vitesse sur la totalité de la surface d'un métal donné en contact avec un milieu environnant corrosif (figure I-2). C'est la forme de corrosion la plus simple.



Figure I-2 : Exemple de corrosion généralisée.

B) Corrosion localisée

Ce mode de corrosion est le mode le plus fréquent et le plus dangereux car il vise uniquement certaines zones bien distinguées du matériau, on distingue plusieurs types, à savoir :

a) La corrosion galvanique :

La corrosion galvanique ou bimétallique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur. Ce contact conduit à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliages (figure I-3). Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps (7).

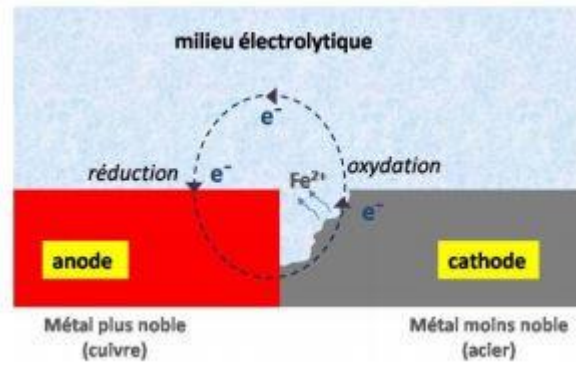


Figure I-3 : Exemple et schéma explicatif de la corrosion galvanique.

b) La corrosion caverneuse :

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution électrolytique stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints (figure I-4), ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé(8).

Ce phénomène concerne tous les matériaux. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, etc.).

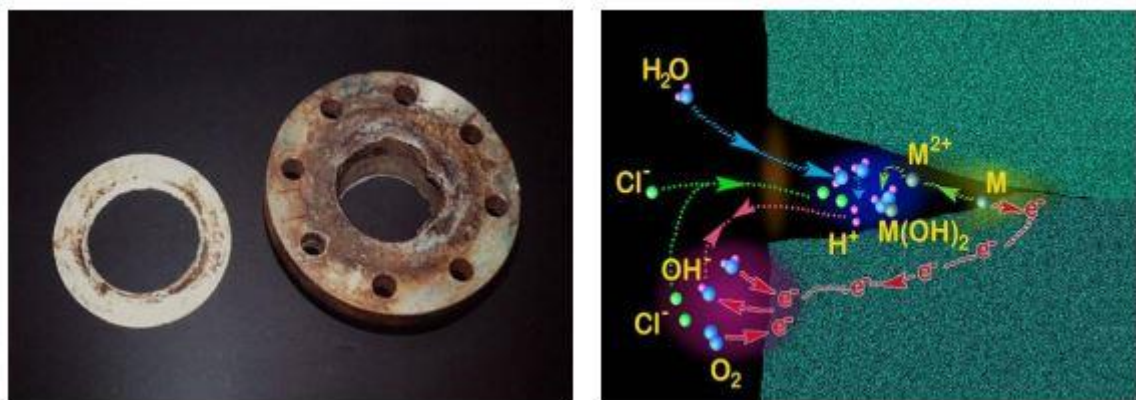


Figure I-4 : Exemple et schéma explicatif de la corrosion caverneuse.

c) La corrosion par piqûres :

C'est une forme de corrosion qui se produit par certains anions, notamment les ions chlorures, sur les métaux dit « passivables » (aluminium, chrome, cobalt, cuivre, acier inoxydable, acier dans le béton, etc.) qui sont protégés par un film d'oxyde passif (figure I-5). Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse, l'attaque se limite à des piqûres, très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste indemne. L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse (8).

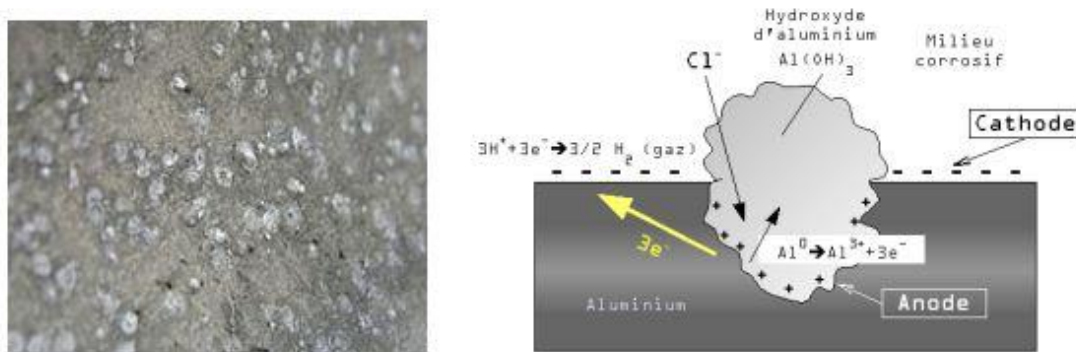


Figure I-5 : Exemple et schéma explicatif de la corrosion par piqûres.

d) La corrosion intergranulaire :

La corrosion intergranulaire est une attaque sélective aux joints de grains ou à leur voisinage immédiat, alors que le reste du matériau n'est pas attaqué (figure I-6). L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques. Cette forme de corrosion est due soit à la présence d'impuretés dans le joint, soit à l'enrichissement (ou l'appauvrissement) local en l'un des constituants ou bien à la précipitation des phases et combinaisons chimiques lors d'un traitement thermique (martensite, nitrures, carbures, etc.) (9).

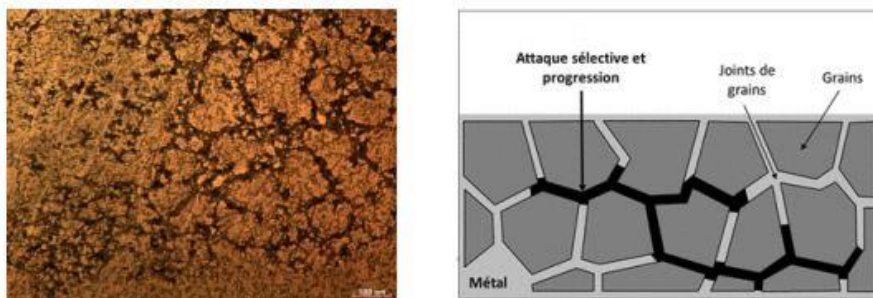


Figure I-6 : Exemple et schéma explicatif de la corrosion intergranulaire.

e) 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. La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton est l'exemple le plus connu (figure I-7) (7).

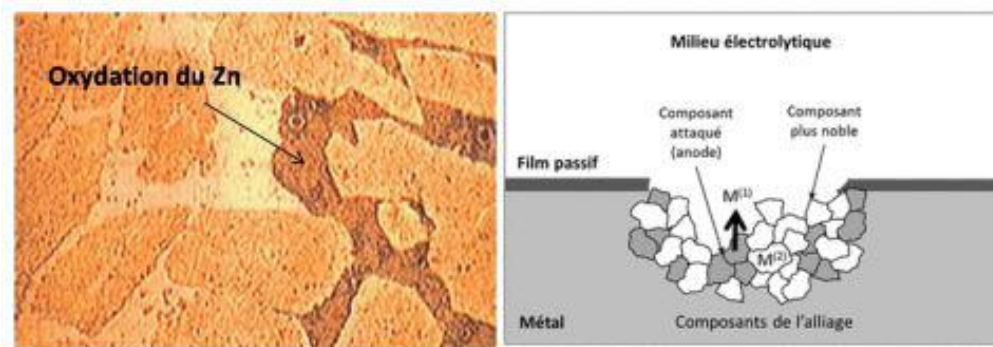


Figure I-7 : Exemple et schéma explicatif de la corrosion sélective.

f) La corrosion érosion :

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a lieu, souvent, sur des métaux exposés à un écoulement rapide d'un fluide (air, eau, etc.)(figure I-8). La plupart des métaux et alliages y sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb, etc.) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables) (7).

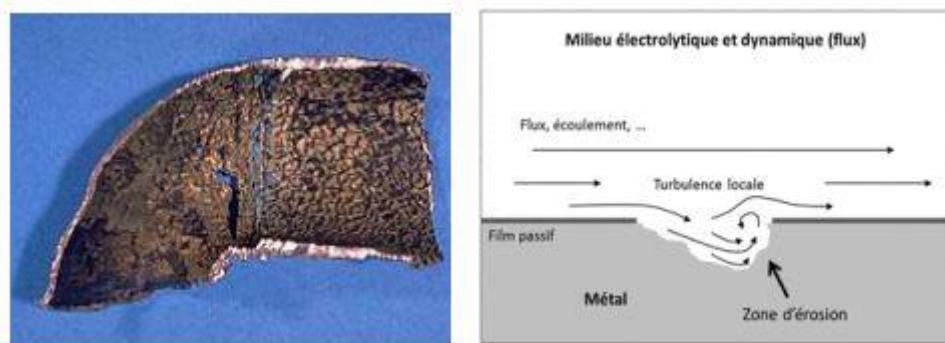


Figure I-8 : Exemple pratique et schéma explicatif de l'érosion.

g) 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 I-9). 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 (7).

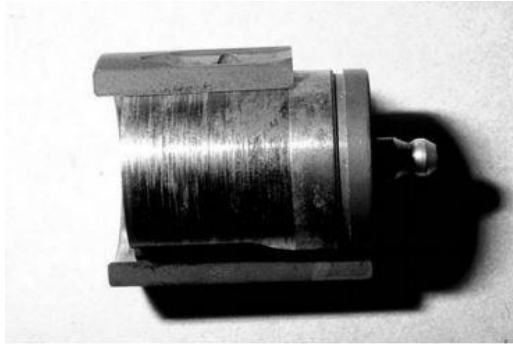


Figure I-9 : Exemple de la tribocorrosion.

h) La corrosion sous contrainte :

Ce type de corrosion correspond à une fissuration du métal qui résulte d'une action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique (figure I-10). Elle se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif (8).

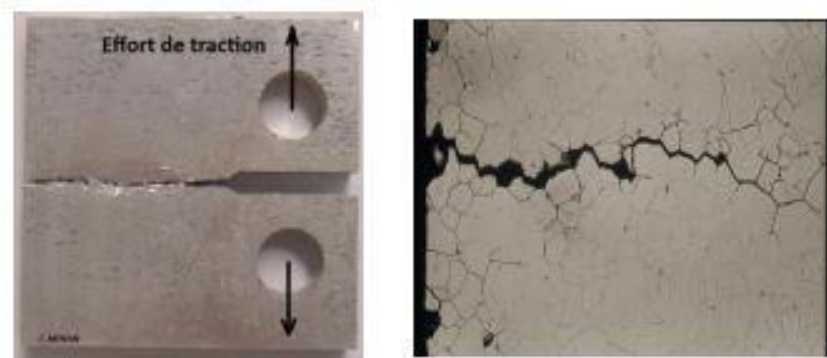


Figure I-10 : Aspect de la corrosion sous contrainte.

i) Fragilisation par hydrogène :

La présence d'hydrogène dans un réseau métallique génère de très fortes pressions à l'intérieur du métal pouvant aboutir à une rupture différée (figure I-11). Ces atomes d'hydrogène ont pour origine : l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique (10).

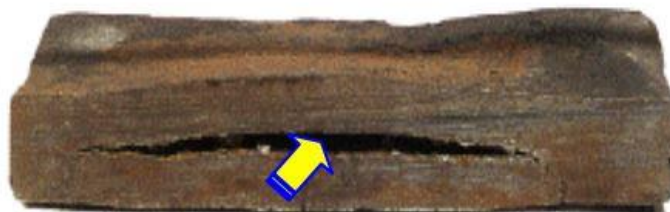


Figure I-11 : Fragilisation par hydrogène d'une pièce métallique.

I-1-4. Facteurs influençant la corrosion :

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent le processus en deux grandes catégories : **les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal :**

A) Influence de l'oxygène

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion des métaux et de leurs alliages en milieu aéré(6). Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants :

- Echanges à l'interface air/océan,
- Diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau,
- Phénomènes de photo-oxydation,
- Réactions d'oxydation chimique, etc.

La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau.

B) Influence du pH

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif. L'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons à tendance à déstabiliser ce film. Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé.

C) Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires : d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et d'autre part, le film passif en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux (11). La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins telle que l'eau de mer (0.5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion.

D) Température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif(6).

E) Facteurs métallurgiques

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. Nous ne citerons sommairement que les plus importants:

- Composition de l'alliage ;
- Procédé d'élaboration ;
- Impuretés ;
- Traitements thermiques et mécaniques ;
- Additions protectrices ;
- Caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains) (11).

I-1-5. Méthodes de protection contre la corrosion

La corrosion étant le résultat de l'action entre deux partenaires, le métal ou l'alliage d'une part, et la solution (réactif), d'autre part. Il est donc nécessaire d'agir sur l'une de ces deux parties pour lutter contre ce phénomène. En ce qui concerne la solution il est, la plupart du temps, impossible de modifier sa nature. Seule l'addition de faibles quantités d'inhibiteur de corrosion pourra être faite. Généralement, il est plus simple d'agir sur la nature du métal, par exemple, en utilisant un métal noble ou un alliage inerte chimiquement passif dans le milieu considéré mais cela n'est pas toujours pratique d'un point de vue économique.

Donc la protection contre la corrosion a pour but de garantir une certaine durée de vie à un matériau pour un coût minimal. Les méthodes essentielles de protection et de prévention contre la corrosion sont les suivantes :

- Protection électrochimique.
- Prévention par une forme adaptée des pièces.
- Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- Protection par revêtements.
- Protection par inhibiteurs de corrosion.

A) Protection électrochimique

Cette méthode repose sur la variation des propriétés électrochimiques du métal sous l'effet du courant polarisant, et se résume dans la protection cathodique ; cette méthode consiste à abaisser le potentiel électrochimique du métal à une valeur de telle façon qu'aucune réaction d'oxydation ne puisse se développer. Le courant de protection peut être délivré, soit par un générateur de courant continu (courant imposé), soit correspondre au courant de dissolution anodique d'un métal plus électronégatif court-circuité avec l'ouvrage métallique à protéger (anodes sacrificielles) (12).

B) Prévention par une forme adaptée des pièces

En donnant une forme adaptée aux objets, on peut diminuer les risques de corrosion car la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante. Il est donc nécessaire de réaliser des designs en prenant en compte les risques de corrosion, par exemple la stagnation des solutions pour éviter la corrosion cavernueuse, et le contact entre matériaux différents qui provoque la corrosion galvanique (13).

C) Prévention par le choix du matériau

Le choix du matériau doit principalement tenir en compte de l'influence défavorable et des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas de métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît uniquement des matériaux résistants à la corrosion dans certains milieux agressifs. Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres dans le choix des matériaux, bien qu'il s'avère souvent déterminant. La résistance à la corrosion est une propriété du système métal-milieu et non du métal seul (13).

D) Protection par revêtements

Il existe deux types de revêtements, ils sont de nature différente mais qui nécessitent tous les deux une préparation de la surface du métal de base de façon à ce que le revêtement soit adhérent.

- Protection par revêtements non métalliques

Il s'agit principalement des peintures et matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités telles que l'imperméabilité à l'eau et aux gaz, la grande adhérence, la stabilité chimique, l'élasticité élevées et la bonne résistance à l'usure (14).

- Protection par revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Les revêtements métalliques, outre leur effet anti-corrosion, remplissent souvent une fonction décorative. On les utilise aussi comme protection contre l'usure. Il existe deux types de revêtements métalliques ceux plus nobles que le substrat cathodique et ceux moins nobles que le substrat anodique (15).

E) Protection par inhibiteurs de corrosion

L'inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui permet de diminuer la vitesse de corrosion une fois ajouté au milieu corrosif. Cet ajout ne modifie ni la nature ni la concentration du milieu. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif. Ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature.

I-2. Chapitre 2 : Inhibiteur de corrosion

I-2-1. Définition :

La National Association of Corrosion Engineers (**NACE**) a défini l'inhibiteur de corrosion comme suit : « un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » (16).

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, 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 ».

I-2-2. Propriétés des inhibiteurs :

Partant de la définition d'un inhibiteur de corrosion, ce dernier doit donc vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales (17):

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants;
- Être stable aux températures d'utilisation ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Peu onéreux par rapport aux économies ;
- Être compatible avec les normes en vigueur de non-toxicité et de protection de l'environnement.

I-2-3. Conditions d'utilisations :

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection soit comme (18):

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

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

I-2-4. Classement des inhibiteurs :

Généralement, les inhibiteurs de corrosion sont classés en fonction du domaine d'application, de la composition chimique (inhibiteur organique ou minéral), de la réaction partielle (inhibiteur cathodique, anodique ou mixte) ou du mécanisme réactionnel mis en jeu (adsorption et/ou formation d'un film), le diagramme de la (figure I-12) regroupe les différentes classes (17; 18).

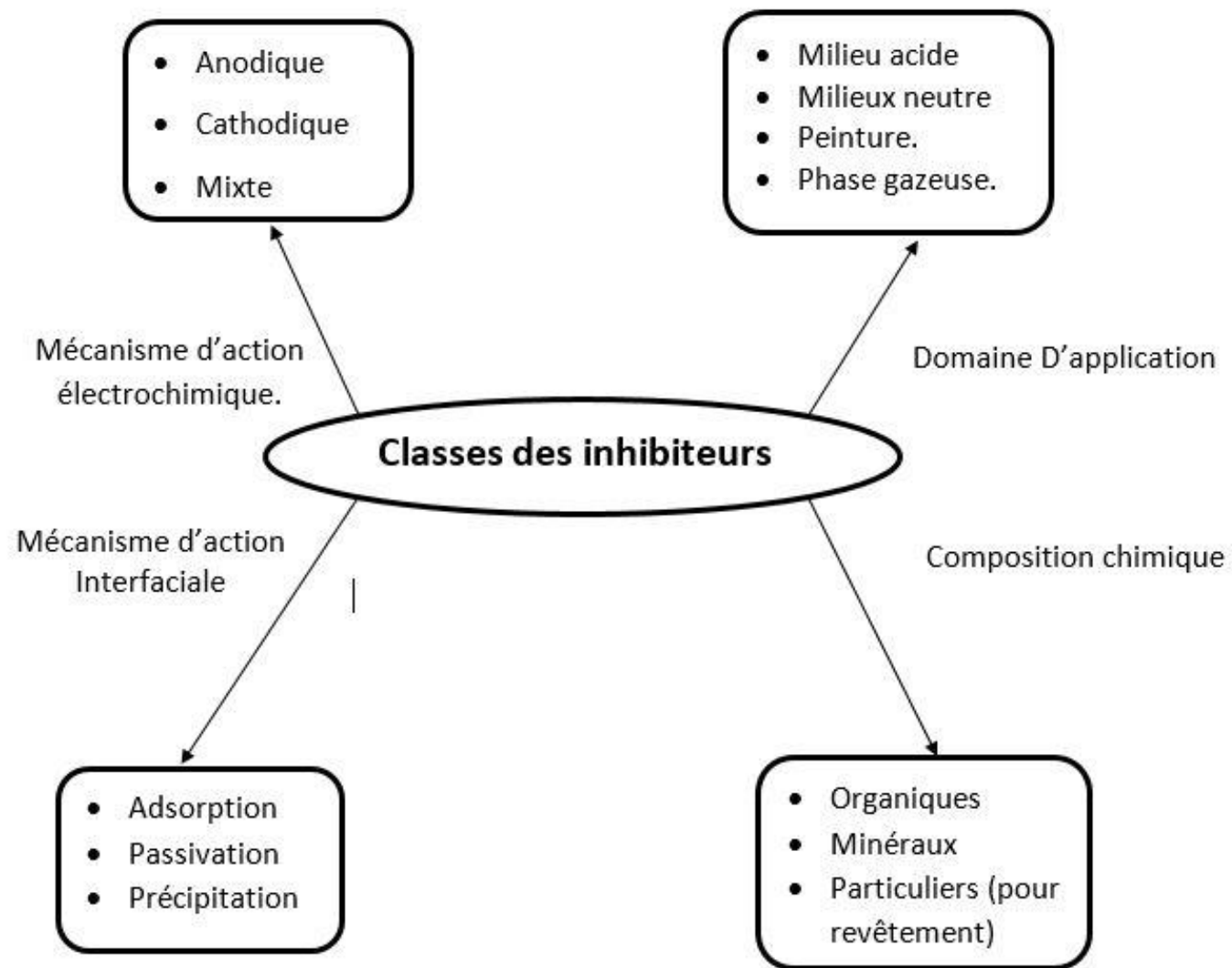


Figure I-12 : Schéma regroupant la différente classification des inhibiteurs

A) Par domaine d'application

Dans la pratique, les inhibiteurs sont souvent définis en fonction de leur domaine d'application. Ceux utilisés en milieux aqueux sont choisis en fonction du pH du milieu : en milieu acide, ils sont utilisés afin d'éviter l'attaque chimique de l'acier lors d'une opération de décapage ou de détartrage et en milieu neutre/alcalin, ils sont souvent utilisés pour protéger les conduites des circuits de refroidissement. Les inhibiteurs utilisés en milieu organique sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. Les inhibiteurs en phase gazeuse sont employés pour protéger les objets métalliques pendant leur transport et stockage (19).

B) Par composition chimique

Dans la classification relative à la composition chimique des produits, on peut distinguer les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs minéraux :

a) Les inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion, leur efficacité est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée, leur action réside dans le résultat de leur adsorption à la surface du matériau qui ralentit les processus anodiques et/ou cathodiques. Leur utilisation est préférable pour des raisons d'écotoxicité.

b) Les inhibiteurs minéraux :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Parmi les inhibiteurs anioniques, nous trouvons les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, etc.... et parmi, les inhibiteurs cationiques nous trouvons essentiellement les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} . Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé (19).

C) Par mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, Nous pouvons distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs de corrosion forment 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) (figure I-13).

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

- Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



-Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution (Réaction de réduction) :



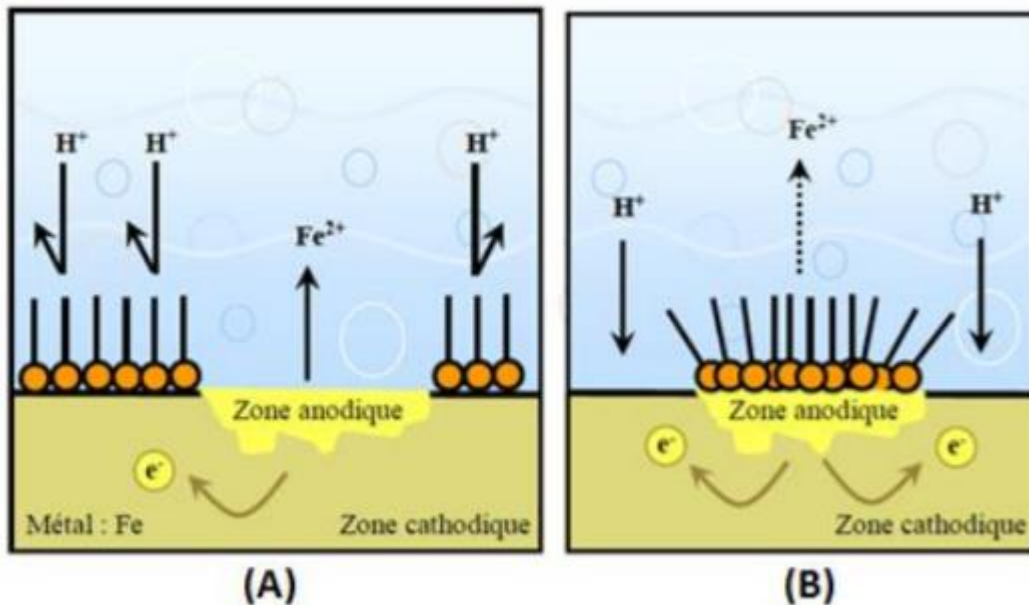


Figure I-13 : Formation des couches barrières cathodiques (A) et anodiques (B), en milieu acide pour le Fer.

-Si l'inhibiteur diminue la vitesse de la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé **inhibiteur anodique**.

-S'il ralentit par contre la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H⁺ en milieu acide), il est appelé **inhibiteur cathodique**.

-Si l'inhibiteur diminue à la fois la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique, il est appelé **inhibiteur mixte**.

-Le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs moins nobles avec l'utilisation des inhibiteurs cathodiques et vers des valeurs plus grandes lors de l'utilisation des inhibiteurs anodiques ce qui provoque la formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Les inhibiteurs mixtes, quant à eux, modifient peu le potentiel (figure I-14).

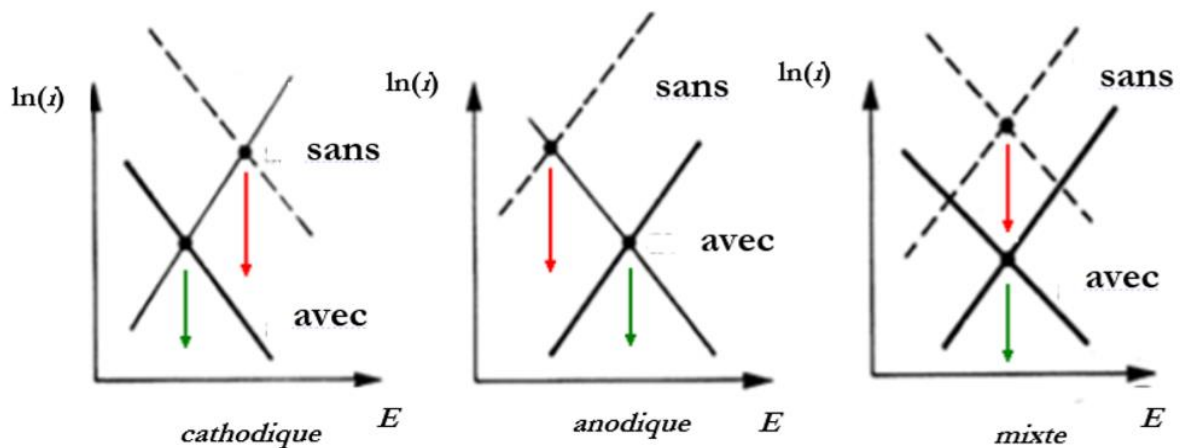


Figure I-14 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.

D) Par mécanisme d'action :

Selon le mécanisme d'action interfaciale, nous pouvons distinguer :

a) Les inhibiteurs agissant par adsorption

Ils se basent sur deux types de liaisons : liaison électrostatique (physisorption) et liaison chimique (chimisorption). Le blocage de la surface est réalisé sans modifier l'énergie d'activation et les réactions élémentaires (anodique et cathodique) sur les parties non recouvertes. Un recouvrement neutre de la surface représente un recouvrement purement géométrique, sans préférence de l'adsorbant pour des sites particuliers de la surface. Dans ce cas le taux de recouvrement θ est :

$$\theta = \frac{\mu}{\mu_s} \quad (\text{Eq I-6})$$

Où :

μ : est le nombre de sites bloqués par l'espèce inhibitrice

μ_s : est le nombre total de sites disponibles à la surface (recouvrement à saturation).

b) Les inhibiteurs agissant par passivation

Ils forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface du métal et les molécules inhibitrices. Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité.

Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants :

-Les ions oxydants comme (CrO_4^{2-}) qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène,

-Les ions non oxydants (PO_4^{3-}) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal.

I-2-5. Les inhibiteurs verts :

Les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés pour la lutte contre la corrosion des métaux et des équipements. La majorité de ces inhibiteurs sont des composés synthétiques qui présentent un moyen pratique et économique. Cependant, la plupart d'entre eux sont hautement toxiques pour les êtres humains et l'environnement (25, 26).


Ces dernières années il y a une croissance de conscience pour utiliser des formulations peu toxiques et écologiquement amicales, à travers les principes de « la chimie verte ». Cette dernière, ou la prévention contre la pollution au niveau moléculaire, est la chimie conçue pour réduire ou éliminer la production de matière dangereuse associée à la fabrication et l'application des produits chimiques. En conséquence des réglementations environnementales strictes ont été introduites dans beaucoup de parties du monde(20).




C'est pour cela des efforts ont été dirigés vers le développement d'inhibiteurs de corrosion rentables et non toxiques, à travers les principes de « la chimie verte » (20). La biodégradabilité, la bioaccumulation et la toxicité sont des critères à satisfaire par un inhibiteur pour qu'il soit un inhibiteur vert (21).



A ce jour, un grand nombre d'articles ont traité des extraits naturels de différentes parties de plantes (tiges, feuilles et graines), comme inhibiteurs de corrosion, des métaux et leurs alliages, dans différents milieux corrosifs (tableau I-1).

Le tableau I-1 regroupe quelques études faites dernièrement sur l'effet anti corrosion des inhibiteurs verts.

Tableau I-2 : Etudes de l'efficacité des inhibiteurs verts

Réf	Plante utilisée	Milieu	Métal	Techniques	Efficacité	Année
(22)	<p><i>OLEA EUROPAEA</i></p> 	2M HCl	Acier au carbone	Gravimétrie , PPD, VC	93% à 900ppm	2007

(23)	<p><i>PHOENIX DACTYLIFERA</i></p> 	1M HCl	Acier au carbone	Gravimétrie , PPD, SIE, MEB.	88.08% à 2 g.L ⁻¹	2015
(24)	<p><i>ROLLINIA OCCIDENTALIS</i></p> 	1M HCl	Acier	Gravimétrie , PPD, SIE, MEB.	79.7% à 1 g.L ⁻¹	2018
(25)	<p><i>TABERNAEMONTANA DIVARICAT</i></p> 	1M HCl	Acier au carbone	Gravimétrie , SIE, PPD, MEB, EDX	95% à 500ppm	2016

(26)	<p><i>ALOE VERA</i></p> 	1M H ₂ SO ₄	Acier inoxydable	BE,SIE, PPD MEB , HPLC	98% à 30%v/v	2015
(27)	<p><i>ROSEMARY</i></p> 	2M H ₃ PO ₄	Acier	Gravimétrie , PPD, SIE	73% à10 g.L ⁻¹	2006

Les résultats obtenus dans le (tableau I-1) montrent que les extraits de plantes sont des substances efficaces pour remplacer les produits organiques synthétisés et d'autres inorganiques coûteux et toxiques. Les extraits de plantes contiennent plusieurs constituants et substances qui peuvent facilement être adsorbés et inhibent la corrosion des aciers ordinaires. Plusieurs parties des plantes, telles que les feuilles, les racines, les tiges...etc., ont été examinées en tant qu'inhibiteurs verts contre la corrosion des aciers ordinaires, des aciers au carbone, des métaux et leurs alliages dans des milieux acides différents (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄).

Ces recherches ont montré que ces inhibiteurs ne sont pas seulement des produits respectueux de l'environnement (non-toxique, biodégradables, minimisation des déchets) mais aussi une méthode rentable et efficace pour lutter contre la corrosion.

I-3. Chapitre 3 : Extraction solide-liquide

L'extraction solide liquide est l'opération fondamentale qui a pour but d'extraire, de séparer ou de dissoudre par immersion dans un liquide ou par arrosage par un liquide un ou plusieurs composants (solide ou liquide) mélangés à un solide. C'est une opération très ancienne, utilisée pour retirer des plantes et de certains organes d'animaux des produits alimentaires, pharmaceutiques, colorants ou odoriférants, en vue de la production de breuvages, drogues, teintures ou parfums (28).

I-3-1. Définition de l'extraction :

L'extraction solide-liquide est une opération de transfert ou d'échange de matière entre une phase solide, la matière à extraire, et une phase liquide, le solvant d'extraction, les constituants recherchés pouvant être soit le soluté, soit le résidu.

On peut donc considérer que l'opération a pour but d'enlever par dissolution un corps utile d'un solide sans valeur ou d'éliminer un produit indésirable, soluble, qui souille un solide intéressant. Le champ d'application de l'extraction solide-liquide étant très vaste, on peut citer :

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

I-3-2. Mécanisme de l'extraction solide-liquide :

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

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

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

I-3-3. Facteurs influençant l'extraction solide-liquide :

L'extraction par solvant peut être influencée par plusieurs facteurs :

A) Nature et état du solide et du soluté :

La nature et l'état physique du soluté ont une importance primordiale et déterminent le mécanisme de transfert de matière. Les solides à traiter se présentent sous forme de

particules compactes de diverses grosseurs (cas d'un minerai), de fines particules précipitées lors d'une réaction chimique ou de fragments de consistance et de taille variées pour les matières premières d'origine végétale (graines, racines, feuilles). Le soluté contenu dans ces corps est soit un solide, soit un liquide, stable ou non à la chaleur ou à l'atmosphère, réparti plus ou moins régulièrement à des teneurs variables dans le solide.

Plus la matière est divisée finement et plus la surface d'échange (ou interface) est grande et plus le parcours moyen du soluté est petit.

B) Nature du solvant

Le solvant doit être sélectif, posséder une grande capacité de dissolution, une température d'ébullition peu élevée, une faible viscosité et être, si possible, non toxique, inflammable et non explosif. Un bon solvant, sélectif et volatil, fournit des solutions riches en soluté désiré tout en réduisant les opérations d'évaporation et de purification (raffinage).

Le choix d'un solvant à faible viscosité et de masse volumique peu élevée est recommandé pour faciliter la diffusion du solvant, l'agitation et la séparation mécanique. Les principaux solvants utilisés sont l'eau, les alcools (méthanol, éthanol), les hydrocarbures (hexane) et les solvants halogénés.

C) Température

L'élévation de la température permet généralement l'accroissement de la solubilité et de la diffusivité du soluté et la diminution de la viscosité de la solution. La température opératoire est limitée par les risques d'extraire des composés nuisibles, par les risques de dégradation thermique du soluté et par la sécurité de l'installation (risque d'incendie) (29).

D) Degré d'agitation

L'agitation mécanique des particules dans le solvant, qui permet leur maintien en suspension et l'homogénéisation du milieu, a un effet toujours favorable sur l'opération. Dans le cas de l'extraction aqueuse, l'agitation permet de réduire la résistance au transfert de solutés au niveau de l'interface solide liquide (couche limite) et d'augmenter le coefficient de transfert (30).

E) La durée d'extraction

La quantité de substances extraites dépend du temps de séjour du soluté au sein du solvant (temps nécessaire à la pénétration du solvant à l'intérieur des vacuoles, dissolution du composé etc...), Si l'objectif est d'extraire toutes les substances chimiques présentes dans la matière végétale l'extraction doit être poussée vers des temps longs. Et si on s'intéresse au rendement tout en tenant compte de la consommation énergétique, la durée d'extraction est un optimum à déterminer (29).

I-3-4. Méthode d'extraction :

Il existe plusieurs méthodes d'extraction solide-liquide à haute valeur ajoutée. Ces méthodes peuvent être conventionnelles (utilisées depuis longtemps) ou nouvelles (développées plus récemment).

A) Extraction à reflux :

Il s'agit de la méthode la plus simple et la plus anciennement utilisée. Le procédé consiste à immerger la matière première végétale dans un ballon lors d'une extraction au laboratoire ou dans un alambic industriel rempli d'eau placé sur une source de chaleur. Le tout est ensuite porté à l'ébullition. Ce qui va causer l'évaporation de certaines espèces chimiques du fait de l'augmentation de la température. Ces espèces chimiques montent alors dans le réfrigérant. De l'eau froide s'écoule en permanence dans le réfrigérant, au contact des parois, les gaz refroidissent et se condensent sous formes de gouttelettes sur les parois du réfrigérant et finissent par retomber dans le vase à réaction (figure I -15).

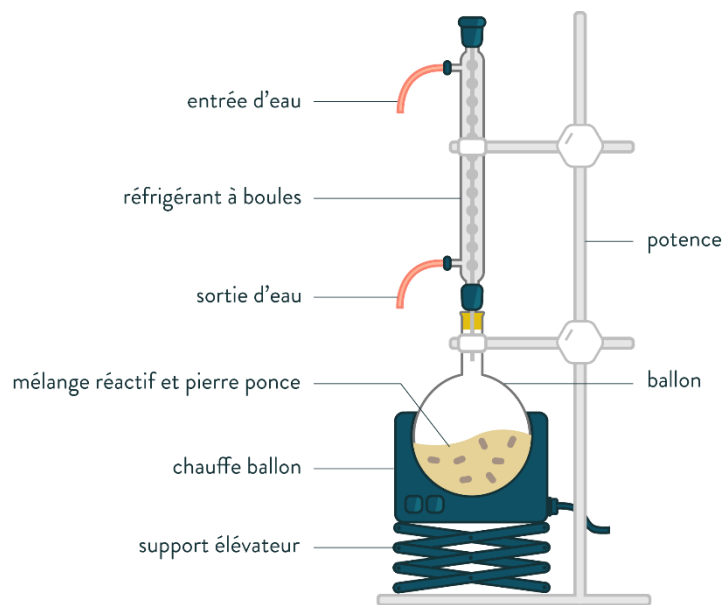


Figure I-15 : Schéma du montage de l'extraction à reflux.

B) Extraction par entraînement à la vapeur d'eau :

Dans ce système d'extraction, la matière végétale est soumise à l'action d'un courant de vapeur sans macération préalable. Les vapeurs saturées en composés volatils sont condensées puis décantées (figure I-16). L'injection de vapeur se fait à la base de l'alambic, au niveau du laboratoire, la vapeur est générée dans un premier ballon et acheminée verticalement entraînant avec elle l'huile essentielle contenue dans la matière végétale. Cette méthode a pour avantage d'éviter le contact prolongé de la matière végétale avec l'eau en ébullition et évite donc la formation de certains artefacts(31).

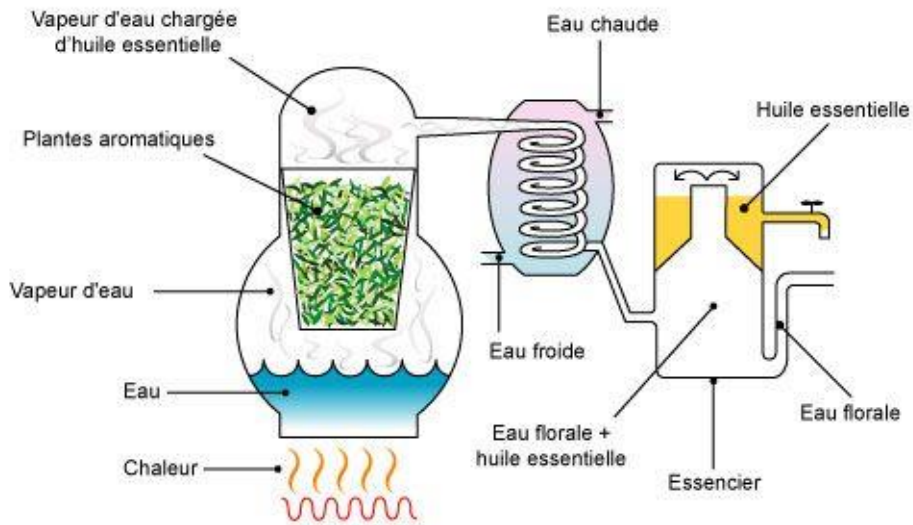


Figure I-16 : Schéma du montage de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau.

C) Infusion

Elle consiste à verser de l'eau bouillante sur la matière végétale (ou encore à jeter la matière végétale dans le récipient contenant de l'eau bouillante) au moment précis où l'eau entre en ébullition. On couvre le récipient et on le laisse infuser pendant le temps nécessaire. Le temps d'infusion est variable suivant la nature de la plante. C'est par l'infusion que sont traitées les plantes médicinales les plus couramment utilisées : Camomille, Menthe, Thé, Tilleul, verveine, etc.

D) Décoction

Cette préparation s'opère en faisant bouillir les plantes, le plus souvent dans de l'eau, parfois dans l'alcool. Elle convient surtout aux écorces, aux racines, tiges et fruits. On laisse bouillir pendant un temps plus ou moins long selon les espèces. Pour extraire le plus possible de principes actifs, il faut avoir soin de couper les plantes en plusieurs morceaux, puis de passer la tisane en exprimant. La différence entre décoction et infusion, c'est la température à laquelle les substances sont extraites d'une matrice naturelle (feuille, fleur, écorce...).

E) Extraction par du CO₂ supercritique :

La technique est fondée sur la solubilité des constituants dans le dioxyde de carbone à l'état supercritique. Grâce à cette propriété, le dioxyde de carbone permet l'extraction dans le domaine liquide (supercritique) et la séparation dans le domaine gazeux. Le dioxyde de carbone est liquéfié par refroidissement et comprimé à la pression d'extraction choisie. Il est ensuite injecté dans l'extracteur contenant le matériel végétal, puis le liquide se détend pour se convertir à l'état gazeux pour être conduit vers un séparateur où il sera séparé en extrait et solvant (figure I-17).

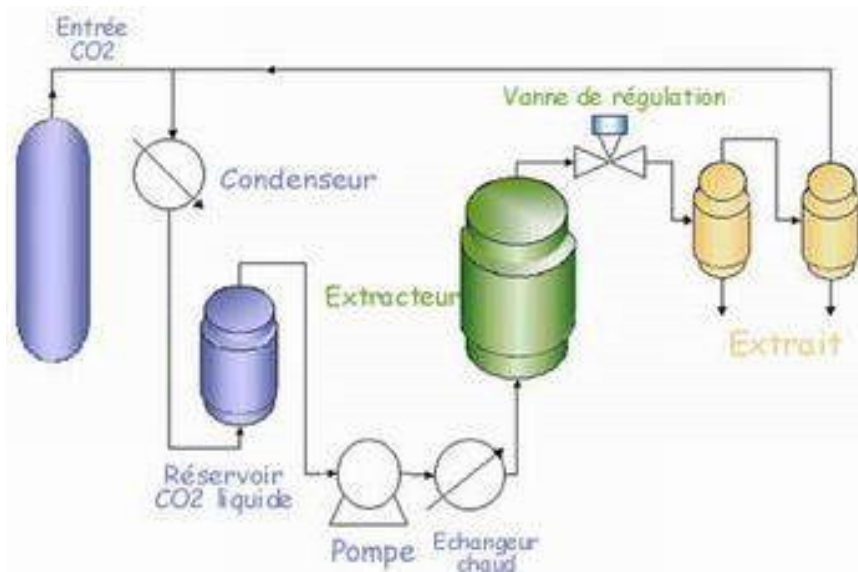


Figure I-17 : Schéma du montage de l'extraction par du CO₂ supercritique.

L'avantage de cette méthode est la possibilité d'éliminer et de recycler le solvant par simple compression détente. De plus les températures d'extraction sont basses dans le cas de dioxyde de carbone et non agressives pour les constituants les plus fragiles (32).

F) Extraction assistée par micro-onde :

Cette technique d'extraction a été développée au cours des dernières décennies à des fins analytiques présentée dans la (figure I-18). Le procédé consiste à irradier par micro-ondes de la matière végétale broyée en présence d'un solvant absorbant fortement les micro-ondes (33).

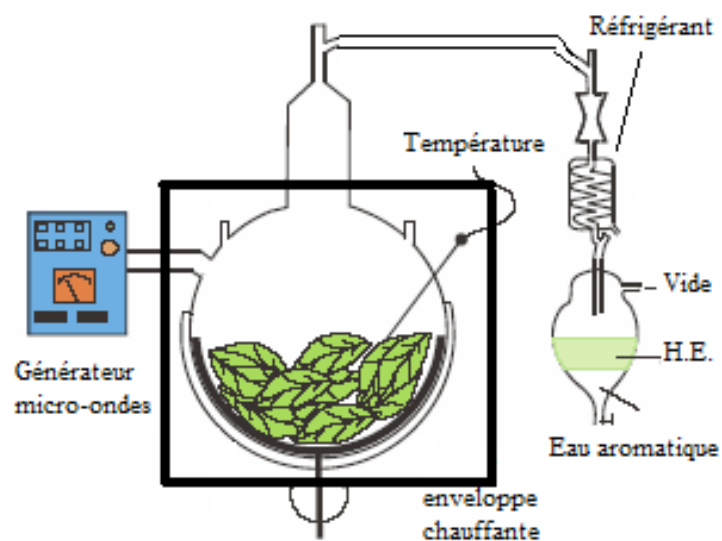


Figure I-18 : Schéma du montage de l'extraction assistée par micro-onde.

Pour l'extraction de composés polaires ou bien en présence d'un solvant n'absorbant pas les micro-ondes. Pour l'extraction de composés apolaires, l'ensemble est chauffé sans jamais atteindre l'ébullition durant de courtes périodes entrecoupées par des étapes de refroidissement.

L'avantage essentiel de ce procédé est de réduire considérablement la durée de distillation et d'obtenir un bon rendement d'extrait.

I-4. Chapitre 4 : L'olivier sauvage (*OLEA EUROPAEA SYLVESTRIS*)

I-4-1. Introduction

Les produits végétaux sauvages récoltés ont généralement une valeur soit de consommation, de subsistance ou commerciale. Parmi eux, nous retrouvons les arbres d'oliviers sauvages, connus sous le nom oléastres (*Olea europaea subsp europaea var sylvestris*)(34).

Les populations d'oliviers sauvages sont distribuées dans différents environnements, avec des altitudes différentes et des sols qui peuvent être une source très importante de sa résistance aux stress abiotiques tels que la sécheresse, le sel, le vent et la baisse de température.

Pour les botanistes, l'olivier normal est appelé *Olea europaea subsp europaea var europaea*, alors que l'oléastre est de variété *sylvestris*. L'olivier est cultivé tandis que l'oléastre est sauvage. L'olivier peut s'échapper des cultures et revenir à un état apparemment sauvage. Dans la plupart des pays, certains cultivars portent des fruits de petite taille, comme, «*Arbequina*» en Espagne, ou «*Cailletier*» en France (35).

Depuis l'antiquité, l'olivier a façonné le paysage méditerranéen. Il est connu chez les phéniciens depuis la haute antiquité. L'olivier sauvage est désigné par le mot «*zebbouj, berb* ». Cette appellation est celle utilisée dans notre langage. L'olivier cultivé (*O. europaea L. var. Sativa*) a été dérivé de la domestication de l'olivier sauvage ou l'oléastre (*O. europaea L. subsp. sylvestris*), car ils sont semblables à la forme sauvage (36).

L'olivier sauvage africain *Olea europaea ssp. Cuspidata* est un arbre précieux de la forêt afromontagnarde sec, capable de se régénérer naturellement. Les formes sauvages de l'olivier (*oléastres*), sont toujours membres du maquis naturel. L'utilisation de la population d'oliviers sauvages peut être également une autre alternative pour la reproduction d'olive (37).

I-4-2. Historique

L'olivier sauvage, appelé *oléastre*, est présent dans de nombreuses régions du pourtour méditerranéen (oriental et occidental) depuis les dernières glaciations. Les premières traces de l'oléastre datent de 60 000 ans. La culture de l'olivier est beaucoup plus tardive. Les premières traces concluantes de domestication de l'olivier sont datées de 5 500 ans avant J-C au sud d'Haïfa (Proche-Orient) et 5 000 ans avant J-C dans les Pyrénées-Orientales et en Espagne. Parmi les premiers utilisateurs des nombreuses vertus et qualités de l'olivier, on peut compter les Phéniciens, les Minois et les Égyptiens, les Grecs et les Romains. L'huile d'olive est une denrée très commercialisée et les nombreux vestiges de navires marchands coulés dans la Méditerranée avec des centaines d'amphores à huile en attestent.

Au Moyen-âge l'olivier fut utilisé dans plusieurs domaines tel que l'éclairage, les soins du corps et l'alimentation. Au XIXe siècle, la culture de l'olivier va encore s'étendre et touche l'Australie, l'Afrique du sud, la Chine et le Japon. Mais, le berceau de cette culture reste la Méditerranée qui est, encore aujourd'hui, le plus gros producteur d'huile et d'olives. C'est également au XIXe qu'aux côtés des utilisations traditionnelles de l'olivier et surtout de son huile (aliment, soins du corps, médecine), un nouvel usage apparaît qui fera, un temps, la

fortune de Marseille et ses alentours : le Savon de Marseille dont le composant principal était l'huile d'olive (38).

I-4-3. Classification botanique

La classification des *angiospermes* conquist (*an integrated system of classification of flowering plants, 1981*) est la classification la plus courante en botanique. Celle-ci est basée sur des critères anatomique, morphologique et chimique. Mais la classification la plus récente est la classification phylogénique des angiospermes (*APG II Angiosperms Phylogeny Group, 2003*), et c'est cette dernière que nous allons utiliser pour la classification de l'olivier.

L'olivier appartient à la famille des *oléacées*. Le genre est appelé "*Olea*" et comporte 30 espèces différentes réparties sur la surface du globe. L'espèce cultivée en Méditerranée est "*Olea europaea*", dans laquelle on trouve l'*oléastre* ou l'olivier sauvage, et l'olivier cultivé.

Selon la classification phylogénique des *angiospermes*, l'olivier est classé comme suit :

- **Embranchement *Spermaphytes*** : on y trouve des plantes à fleurs avec étamines et pistil. La reproduction s'effectue par l'intermédiaire d'une graine.
- **Sous embranchement *Angiospermes*** : les fleurs des *angiospermes* ont un pistil composé de carpelles. Chaque carpelle contient un ovaire qui est surmonté d'une partie allongée, le style, elle-même terminée par un stigmate visqueux. Celui-ci retient à sa surface le pollen qui s'échappe des étamines. L'ovule se transformera en graine et l'ovaire en fruit.
- **Classe *Dicotylédones*** : l'olivier fait partie des *Dicotylédones* les plus "évoluées". La graine contient deux cotylédons constituant la réserve de nourriture.
- **Sous classe *Asteridae*** : les *Asteridae* forment un ensemble de 60 000 espèces. Les plantes sont *gamopétales* et *tétracycliques*. Leur *gamopétalie* assure une meilleure protection des organes reproducteurs.
Ce sont des plantes :
 - à feuilles presque toujours simples, sans stipule ;
 - à fleurs le plus souvent disposées en cyme ;
 - avec des étamines soudées à la corolle ;
 - chez lesquelles les carpelles sont soudés et les ovules n'ont qu'un seul tégument, par simplification évolutive ;
 - avec des tissus conducteurs de sève élaborés (*phloème*) disposés autour de la moelle ; cela assure une meilleure fiabilité chez les espèces vivaces ligneuses.
- **Ordre *Lamiales*** : il réunit des plantes à feuilles habituellement opposées et à fleurs régulières (pétales identiques disposés symétriquement sur l'axe floral).
- **Famille *Oleaceae*** : elle comprend des plantes ligneuses (environ 500 espèces) des régions tropicales et tempérées. Beaucoup d'*Oléacées* sont cultivées pour leurs qualités environnementales : les *lilas*, les *forsythias*, les *troènes*, les *frênes*. Seul l'olivier présente un intérêt économique (39).
- **Genre *Olea L*** : Il regroupe un grand nombre d'espèces (trente à quarante selon les auteurs) réparties sur les cinq continents

- **Espèces *Olea europaea L*** : elle a été nommée par le savant suédois Linné en raison de son aire géographique. C'est l'unique espèce du bassin méditerranéen représentative du genre *Olea*.

L'*Olea europaea* comporte 2 sous espèce :

- L'*Olea europaea var europaea* (L'olivier cultivé).
- L'*Olea europaea var sylvestris* (L'olivier sauvage).

La classification de l'olivier peut être résumée dans la figure ci-dessous (figure I-19):

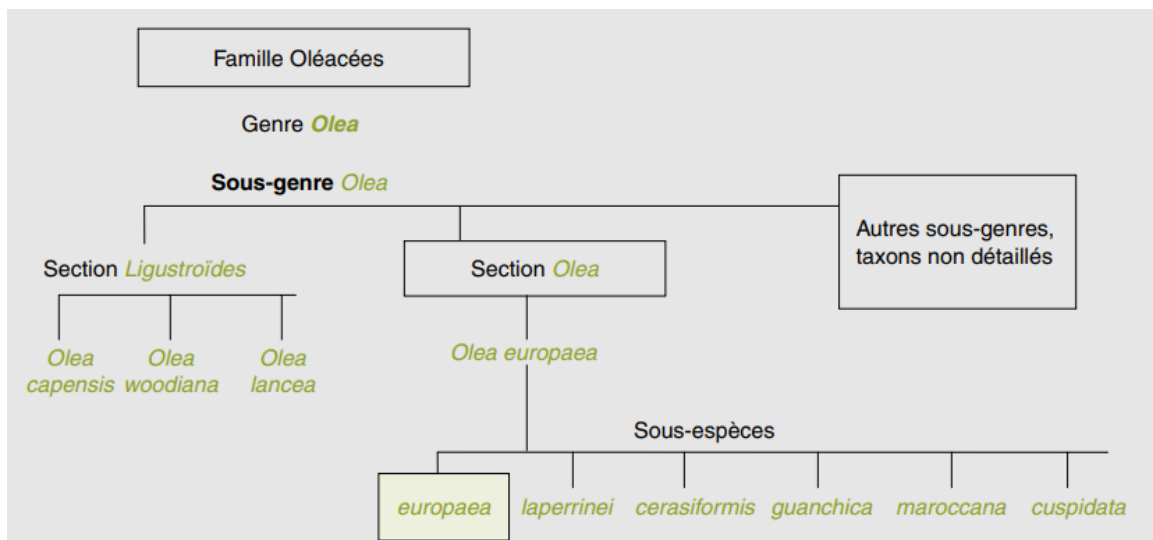


Figure I-19 : Schéma de la taxonomie du genre *Olea* (Oleaceae).

I-4-4. Description botanique

L'olivier est un arbre à feuillage persistant et toujours vert, il est donc considéré comme arbre sempervirent. Les feuilles matures sont elliptiques et caractérisées par une couleur grise-verte. Le fruit de l'olivier est ovoïde (drupe) à un noyau fusiforme. Son bois très dur est imputrescible et est utilisé en ébénisterie (40). Ses pièces composantes sont l'épicarpe ou la peau, le mésocarpe ou la chair, et l'endocarpe ou le noyau, qui se compose d'une enveloppe boisée renfermant un ou, rarement deux graines (41).

L'oléastre (olivier sauvage) peut être distingué de l'olivier cultivé par la présence des pousses courtes et épineuses, des feuilles de courte longueur et de largeur moyenne et des fruits elliptique de petite taille avec une faible teneur en huile (figure I-20) (42). Les populations d'olivier sauvage sont limitées à quelques secteurs isolés des forêts natales de la Méditerranée, où le pollen peut être distribué par le vent et les oiseaux (43).

Les cinq caractéristiques générales de l'olivier sont :

- La longévité ;
- La pérennité (les rejets se développant à la base donneront un nouvel arbre pendant la disparition du tronc principale par vieillissement) ;

- La rusticité (l'olivier résiste et même fructifie sur des sols pauvres et arides) ;
- La mise à fruits très lente (10 à 15 ans en milieu sec, 4 à 5 ans si les conditions sont favorables);
- La multiplication (elle est très facile par voie végétative, soit par boutures de branches, soit par des excroissances situées à la base du tronc des oliviers âgés et dénommés « souchets »)



Figure I-20 : Feuille et fruit de l'olivier sauvage (*Olea europea* var. *sylvestris*).

I-4-5. Répartition géographique

L'olivier est présent sur six continents : l'Europe, l'Amérique du nord, l'Amérique du sud, l'Afrique, l'Asie et l'Océanie. Toutefois, c'est dans le pourtour méditerranéen que l'on retrouve plus de 90 % des oliviers (figure I-21), car l'olivier a besoin de chaleur, de soleil et d'une pluviométrie moyenne. C'est le climat méditerranéen qui répond le plus à ces critères. C'est pourquoi la production d'olives et d'huile d'olive se situe principalement entre les latitudes 30e et 45e (pourtour de la Méditerranée, la Californie, l'Australie, l'Afrique du Sud, ...), en dehors de ces zones, l'olivier pousse mais ne fructifie pas ou très peu.

Plusieurs centaines de divers cultivars d'olivier géographiquement existent dans le bassin méditerranéen. Ils se distinguent par la morphologie des feuilles, la forme de drupe et la couleur, la composition de l'huile et de la phénologie (adaptation avec les climats) (30). Les populations d'olivier sauvage sont limitées à quelques secteurs isolés des forêts natales de la Méditerranée (figure I-21), où le pollen peut être distribué par le vent et les oiseaux (43)

La sélection de nouveaux cultivars de la population de l'olivier sauvage devient problématique, même dans les régions où l'olivier est très répondeu, dûs à la diminution graduellement à cause de l'augmentation des oliviers domestiques dans les vergers. D'autre part, la pollinisation croisée entre les oliviers sauvages restants et les cultivars domestiqués plantés pourraient conduire à une augmentation des olives sauvages (44).

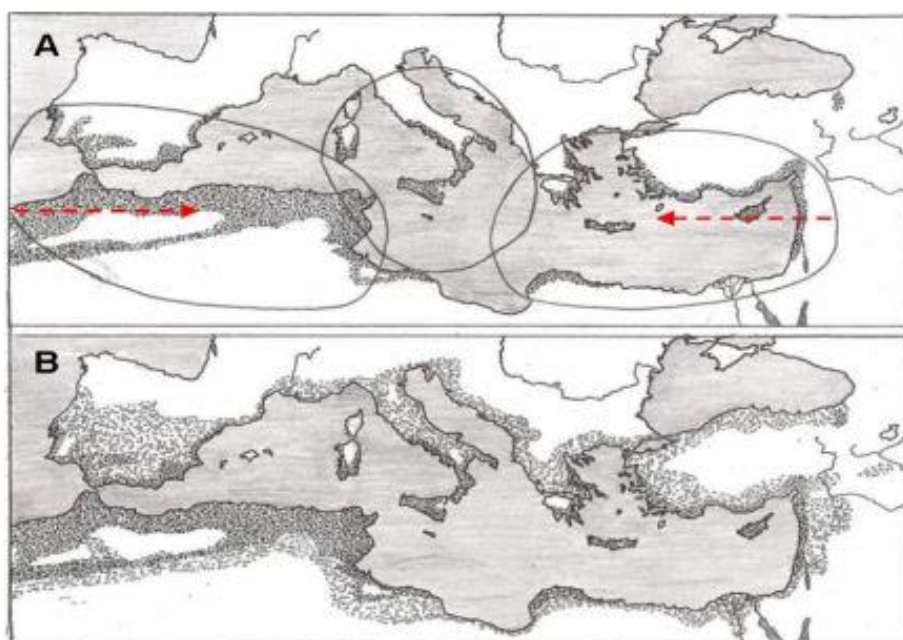


Figure I-21 : Répartition de l'olivier dans la méditerranée : (A) olivier sauvage et (B) olivier en général.

I-4-6. Composition chimique

La composition chimique des feuilles d'olivier varie en fonction de nombreux facteurs (variété, conditions climatiques, époque de prélèvement, âge des plantations, etc.). Généralement, la matière sèche (M_s) des feuilles vertes se situe autour de 50 à 58%, celle des feuilles sèches autour de 90%. La teneur en matières azotées totales (MAT) des feuilles varie de 9 à 13% (45).

Les feuilles d'olivier sont riches en triterpènes, flavonoïdes, sécoiridoides et en phénols (figure I-22). Elles exercent des activités antioxydantes, hypotensives, spasmolytiques, hypoglycémiantes, hypocholestérolémiantes et antiseptiques, outre les propriétés diurétiques pour lesquelles elles sont utilisées sous forme de spécialité phytothérapeutique (46).

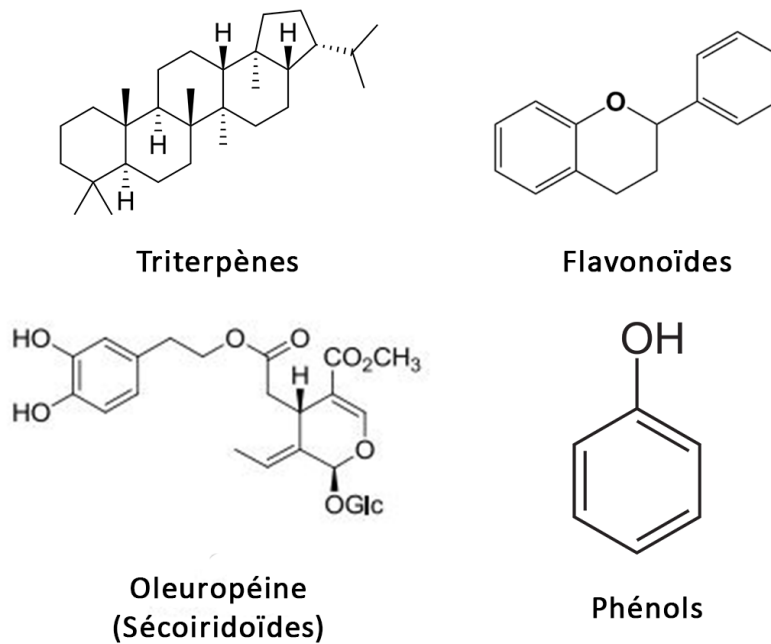


Figure I-22 : Les différentes classes de molécules présentent dans les feuilles d'olivier.

I-4-7. Utilisations

Les feuilles d'olivier possèdent plusieurs utilisations, une grande partie de ces utilisations sont traditionnelles. Où les feuilles sont utilisées comme poudre ou tisane en tant que remèdes traditionnels dans les pays méditerranéens car ils contiennent des composés bioactifs (47). Ces utilisations sont toujours d'actualité car Il est mentionné par certains auteurs que l'extrait de feuilles d'olivier réduit la pression artérielle et le cholestérol du plasma chez les rats (48).

En plus de leur utilisation dans le domaine pharmaceutique les feuilles d'olivier peuvent également être utilisées pour améliorer la durée de conservation des aliments et développer des aliments fonctionnels (49). Les feuilles d'olivier pourraient être utilisées dans la lutte contre la corrosion qui est peut-être due à la présence d'électrons dans l'oxygène, l'azote et les liaisons π (50). Mais, mis à part l'industrie pharmaceutique, l'utilisation des feuilles d'olivier n'est très courante dans le milieu industriel et les études sur les opérations unitaires de traitement des feuilles d'olivier viennent de commencer et les processus importants de traitement des feuilles d'olivier, tels que le séchage et l'extraction, doivent être d'avantage étudiés avec différents types de méthodes pour différentes variétés de feuilles d'olivier.

PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE

II-1. Chapitre 1 : MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre décrit les méthodes expérimentales et électrochimiques utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, des solutions et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt dans l'étude des inhibiteurs.

II-1-1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour les essais est composé de :

A) Potentiostat-galvanostat

L'appareil est de type PGZ100 gouverné par un micro-ordinateur avec le logiciel Voltmaster. Ce système permet d'effectuer les différentes expériences en mode galvanostatique, potentiostatique ou en voltamétrie cyclique (figure II-1).

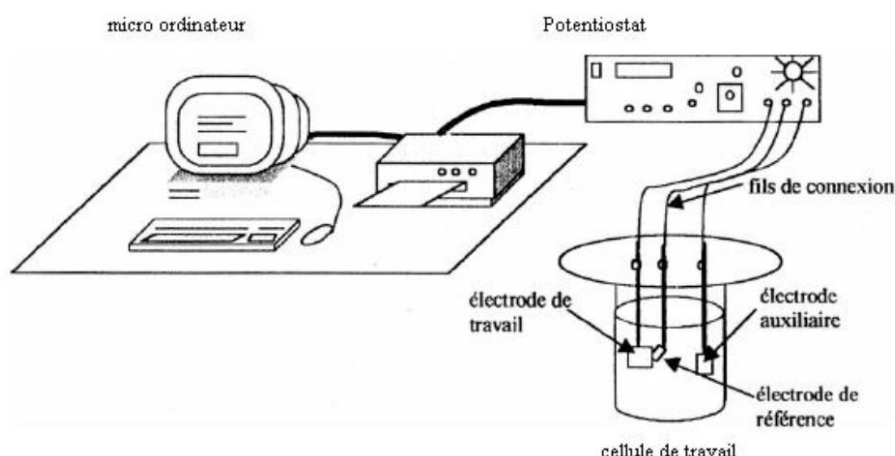


Figure II-1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

B) Cellule électrochimique à trois électrodes

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

a) Une électrode de travail (ET)

Le matériau utilisé comme électrode de travail est une plaque d'acier doux dont la composition chimique (pourcentage massique) est donnée dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Composition chimique de l'acier utilisé.

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

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, les échantillons subissent avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'échantillon avec du

papier abrasif de différentes granulométries : 100, 400 et 1000, afin d'obtenir un état de surface lisse plane et plus uniforme. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec l'acétone, puis rincés avec de l'eau distillée, puis sécher à l'air libre.

b) Une électrode de référence (ER)

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

L'électrode utilisée est une électrode en sulfate saturé (ESS), dont le potentiel est de 0,655V/ENH (Electrode Normale à Hydrogène) à 25°C. Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail pour minimiser la chute ohmique que peut provoquer la résistance de l'électrolyte (comprise entre l'électrode de travail et la contre électrode).

c) La contre électrode (CE)

Appelée aussi électrode auxiliaire, c'est une électrode inattaquable, constituée d'une plaque de platine, son rôle est d'assurer le passage de courant dans la cellule d'électrolyte. Sa position dans la cellule doit tenir compte des lignes de champ électrique très concentré au voisinage d'électrode de travail.

II-1-2. Milieu d'étude

A) L'électrolyte

La solution utilisée dans ce travail est une solution d'acide chlorhydrique (HCl). Afin de mettre en évidence l'effet de la concentration de HCl sur la vitesse de corrosion de l'acier en présence et en absence de l'inhibiteur, Nous avons utilisé deux différentes concentrations à savoir : 0,1 M et 0,5M. Ces dernières ont été préparées à partir d'une solution concentrée d'HCl à 37%.

B) L'inhibiteur vert utilisé

a) La matière végétale

La récolte des feuilles d'olivier sauvage a été effectuée à l'école nationale polytechnique d'Alger, au nord de l'Algérie lors de la période de floraison en mois de Février 2020. La matière végétale a été lavée à l'eau distillée à plusieurs reprises afin d'éliminer toute trace de pollution extérieure. Un prétraitement de séchage a été effectué en deux temps. Dans un premier temps, l'échantillon a été séché à l'air libre, à température ambiante, puis il a subi un deuxième séchage à l'étuve à une température de 40°C, durant un temps assez long pour sécher la plante, sans détériorer ses composantes. Ensuite, les feuilles d'olivier ont été broyées grâce à un broyeur à lames, puis tamisées afin de garder que des particules ayant un diamètre inférieur à 1 mm

La détermination du taux d'humidité de la poudre obtenue a été effectuée en pesant une masse bien déterminée dans un cristalliseur, puis introduire l'ensemble (poudre des feuilles d'olivier et cristalliseur) dans une étuve préalablement chauffé à 105° jusqu'à poids constant. La teneur en eau (X) est exprimée par rapport à la matière sèche (g d'eau /g de matière sèche) en (%).

$$X(\%) = \frac{M_i - M_s}{M_s} \quad (\text{Eq II-1})$$

Où :

X : le taux d'humidité en %.

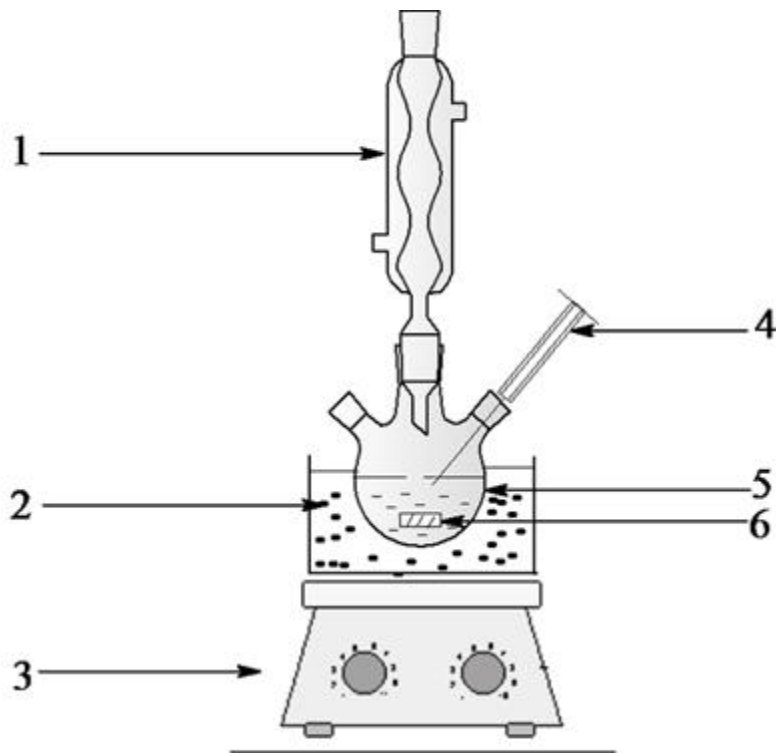
M_i : la masse initiale de la matière végétale en g.

M_s : la masse de la matière végétale après séchage en g.

L'utilisation de cette méthode nous a donné un taux d'humidité de : $X = 2.8\%$.

b) Dispositif expérimental de l'extraction :

Il s'agit d'un dispositif composé d'un ballon tricol 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 II-2). La température est contrôlée tout au long du processus d'extraction à l'aide d'un thermomètre mis en contact avec le mélange.



- | | | |
|------------------|--------------------|-----------------------------------|
| 1 : Réfrigérant. | 2 : Bain marie. | 3 : Plaque chauffante agitatrice. |
| 4 : Thermomètre. | 5 : Ballon tricol. | 6 : barreau magnétique. |

Figure II-2 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'extraction.

L'avantage majeur de cette méthode est la possibilité de travailler facilement avec des mélanges de solvants et de contrôler les paramètres opératoires d'extraction, pour éviter le risque de destruction des composés thermolabiles. C'est une méthode qui exige des procédures ultérieures de filtration ou de centrifugation.

c) Protocole expérimentale :

Un échantillon de 20 g de la poudre des feuilles d'olivier, est mis en contact avec 200 ml d'eau distillée, agiter et chauffer à reflux pendant 45 minutes à 80°C.

Après extraction, le mélange est refroidi, puis séparer par filtration à l'aide d'un entonnoir Büchner et d'une pompe à eau (Figure II-3). La phase liquide est récupérée et conservée à l'abri de la lumière.

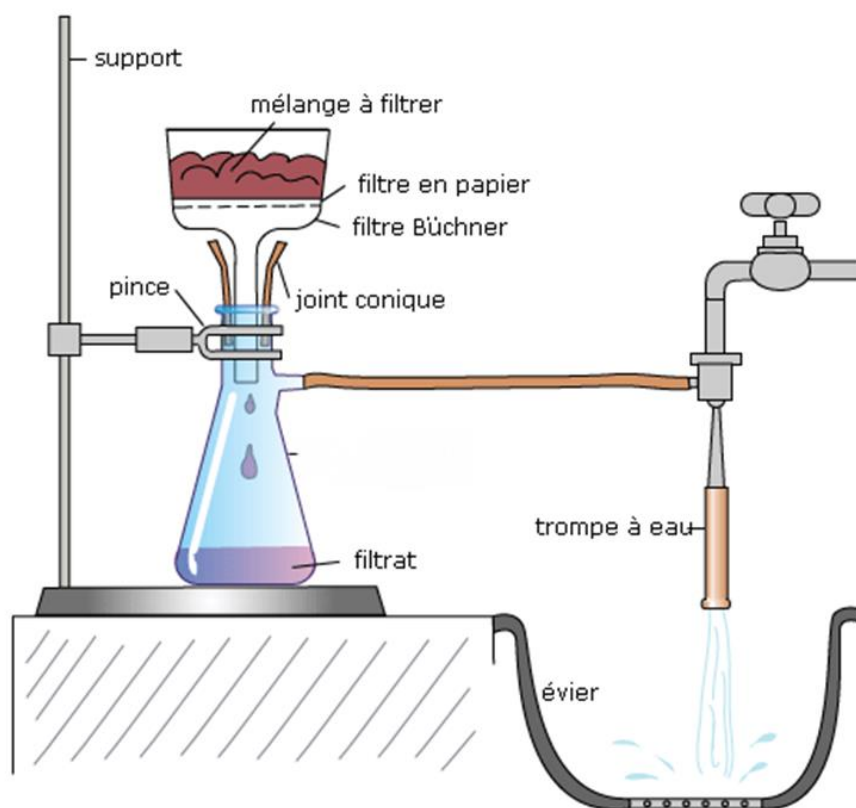


Figure II-3 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la filtration.

d) Concentration de l'extrait :

La concentration de l'extrait en g.L^{-1} a été déterminée en procédant au séchage à 40°C dans une étuve d'un millilitre de l'extrait obtenu jusqu'au poids constant.

L'utilisation de cette méthode nous a donné une concentration de $24,7\text{g.L}^{-1}$.

C) Méthodes électrochimiques :

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Les essais électrochimiques apportent d'intéressantes indications quant au mécanisme d'action de l'inhibiteur, et dans la mesure

où elles sont correctement interprétées, sur la vitesse des processus de corrosion au moment de la mesure, ce qui rend de toute façon nécessaire une étude en fonction du temps(51). Parmi ces méthodes, Nous pouvons citer :

D) Mesure du potentiel libre en fonction du temps :

Également désigné par potentiel en circuit ouvert (OCP), potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre (52). Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié (53). Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence.

Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide(54). Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation (figure II-4).

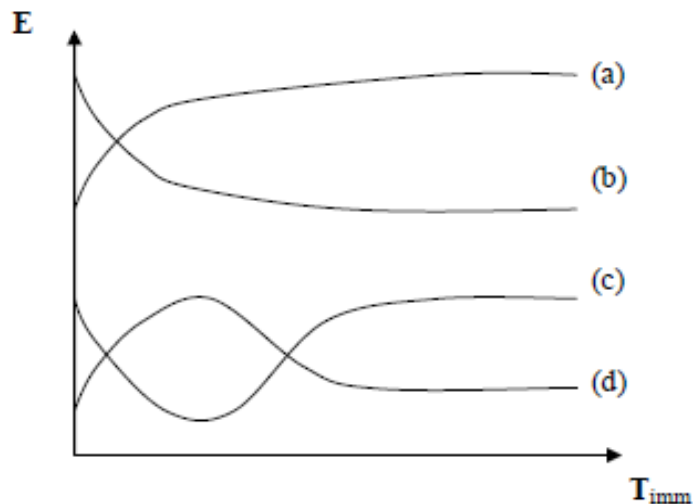


Figure II-4 : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion(55).

(a) : Le potentiel devient plus anodique, il y a formation d'un film protecteur, dit film de passivation,

(b) : Destruction de l'oxyde métallique, le potentiel devient de moins en moins noble,

(c) : Passivation apparaissant après un début d'attaque,

(d) : Disparition d'un film protecteur préexistant à l'immersion.

Cette technique permet aussi de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des courbes de polarisation, et des diagrammes d'impédance électrochimique(53).

E) Tracé des courbes intensité-potentiel (courbes de polarisation) :

Cette méthode consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement dans le temps à partir d'une valeur initiale et à enregistrer la réponse en courant. Nous obtenons ainsi des courbes de polarisation $i=f(E)$ (figure II-5) renseignant sur les processus électrochimiques mis en jeu. Elle permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de

l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique à l'électrode(53).

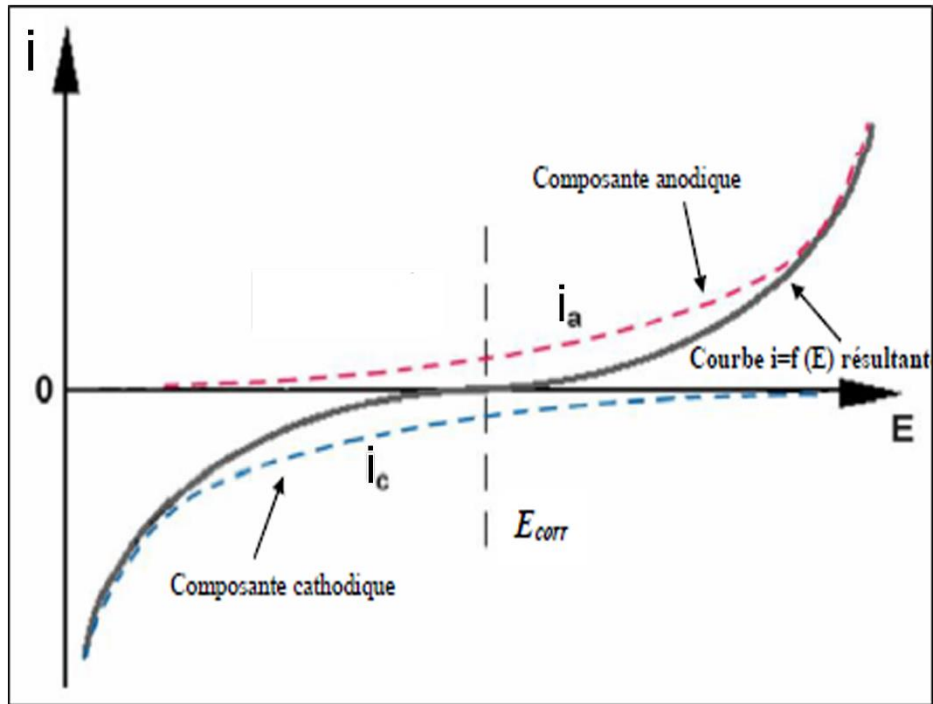


Figure II-5 : Courbe de polarisation $i=f(E)$.

Cette technique permet aussi de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte, à savoir : la densité de courant (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les coefficients de Tafel ainsi que la résistance de polarisation (R_p). Cette dernière est déduite à partir de la pente du tracé $i=f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion par l'équation suivante :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2) \quad (\text{Eq II-2})$$

Cependant pour déterminer expérimentalement le courant et le potentiel de corrosion, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (figure II-6).

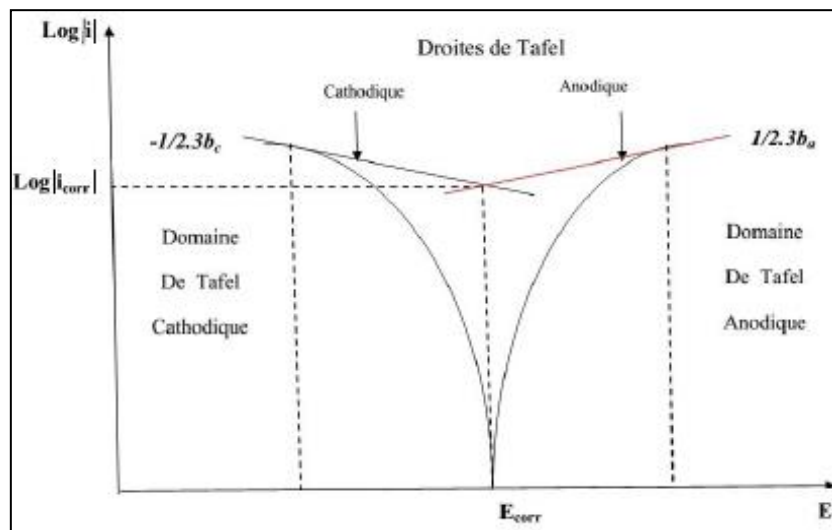


Figure II-6 : Courbe courant-tension donnant les droites de Tafel.

Il faut toutefois se rappeler que :

-les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc. L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit être faite en tenant compte de ses possibilités.

-Le courant de corrosion mesuré en présence d'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement).

II-2. CHAPITRE 2 : RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre est concentré principalement à l'étude des performances anti-corrosives de l'extrait aqueux des feuilles d'olivier lors de la protection de l'acier doux dans un milieu acide chlorhydrique (0,1 et 0,5 M) à température ambiante. Pour atteindre cet objectif, nous avons réalisé des mesures électrochimiques afin d'extraire les paramètres électrochimiques à partir des courbes de polarisation. Certaines valeurs thermodynamiques du processus d'adsorption ont également été calculées afin de déterminer le mode d'action de cet inhibiteur vert.

II-2-1. Chronopotentiométrie :

Avant de déterminer les paramètres électrochimiques, il est intéressant de suivre d'abord l'évolution du potentiel d'abandon de l'acier en fonction du temps d'immersion dans différentes solutions de HCl de concentrations : 0,1 et 0,5M contenant diverses quantités d'inhibiteur vert. En effet, le suivi du potentiel en circuit ouvert permet d'enregistrer les modifications à l'interface entre l'électrode de travail et le milieu.

Milieu 0,1M de HCl :

La figure III-1 présente l'évolution du potentiel libre de l'acier en fonction du temps d'immersion, à la température ambiante pour différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles d'olivier. Les courbes obtenues ont été comparées à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur (0,1M HCl).

En absence de l'extrait des feuilles d'olivier, nous constatons que l'évolution du potentiel de l'acier tend vers des valeurs plus négatives caractérisée par la dégradation du métal. La stabilisation du potentiel libre à une valeur de $-0,96 \text{ V}_{\text{ESS}}$ est atteinte après 25 minutes d'immersion. D'autre part, lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur vert, nous observons un déplacement du potentiel vers des valeurs plus positives. Cet anoblissement du potentiel signifie qu'il y'a formation d'une couche protectrice sur la surface métallique, qui peut être attribuée à l'adsorption de l'inhibiteur sur les sites actifs du métal (56).

Il est à noter que le temps de stabilisation du potentiel diminue au fur et à mesure que la concentration en extrait augmente jusqu'à une valeur ajoutée supérieure ou égale à $0,96 \text{ g.L}^{-1}$, où la valeur du potentiel libre se stabilise dans les premières minutes d'immersion.

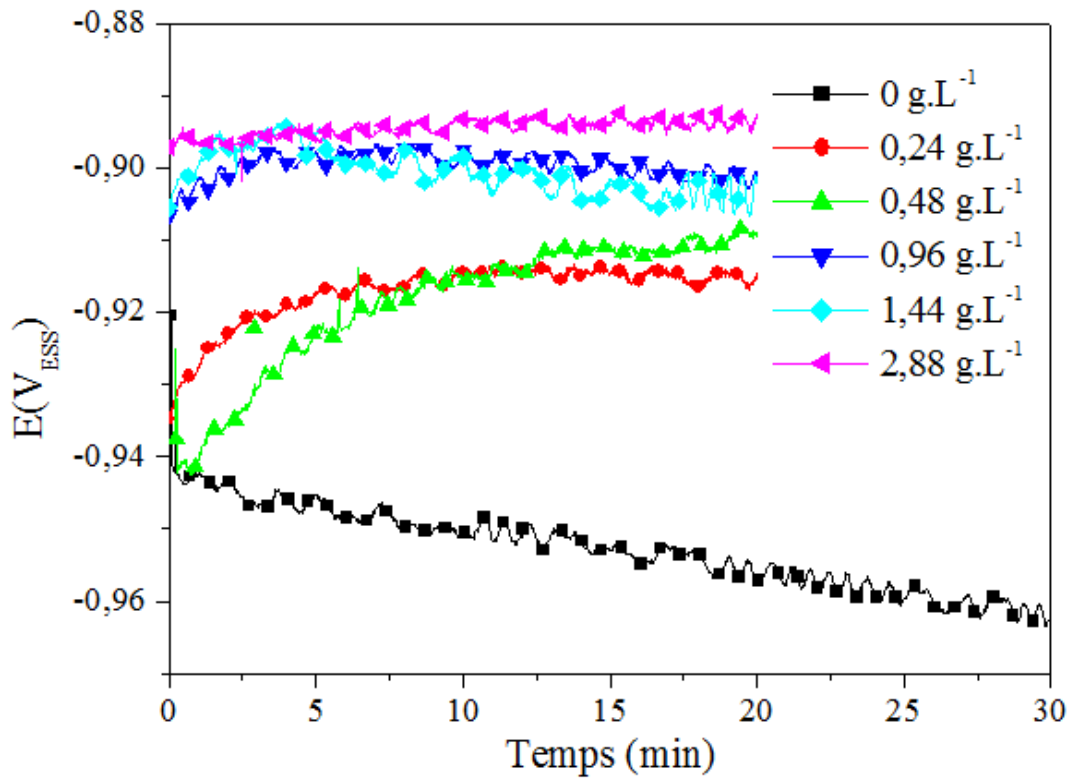


Figure II-7 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier doux immergé dans 0,1M HCl à différentes concentrations de l'extrait des feuilles d'olivier.

Milieu 0,5M de HCl :

La figure III.2 montre l'évolution du potentiel en circuit ouvert de l'acier, dans 0,5M HCl avec et sans addition de différentes concentrations de l'extrait aqueux des feuilles d'olivier, en fonction du temps d'immersion.

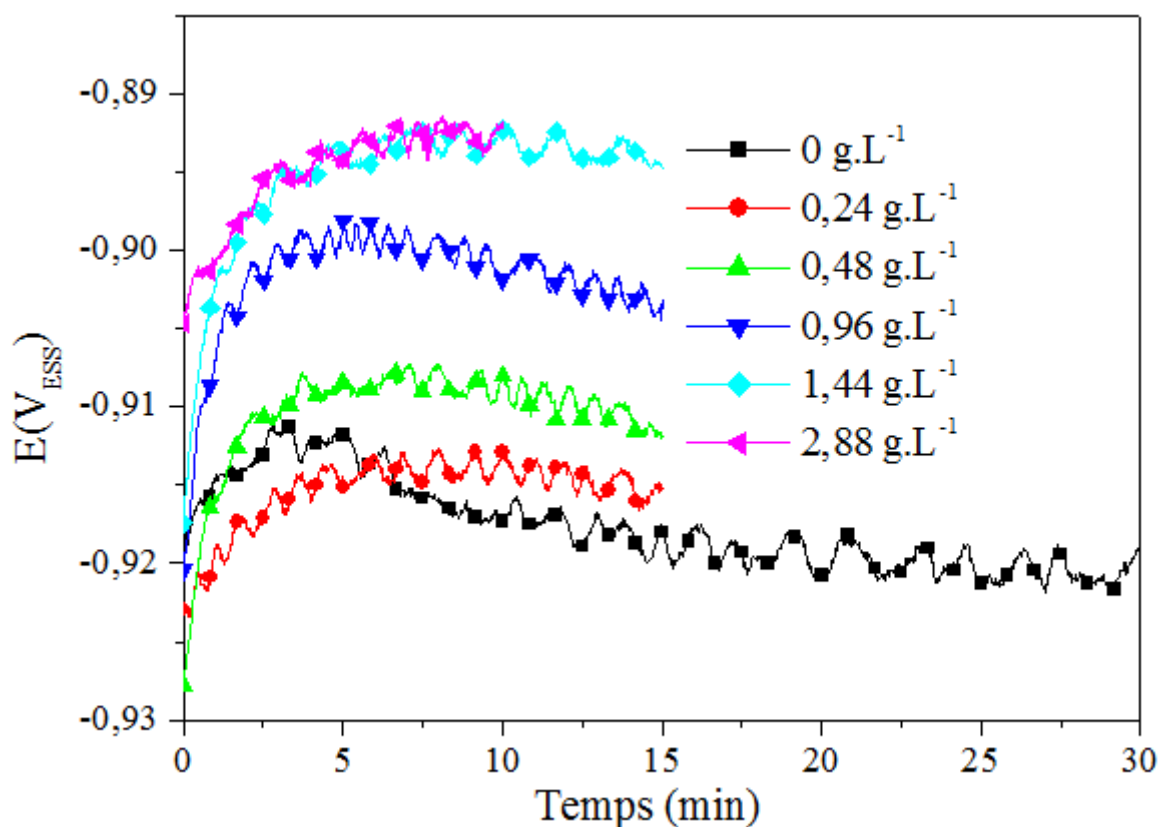


Figure II-8 : Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier doux immergé dans 0,5M HCl à différentes concentrations de l'extrait des feuilles d'olivier.

Les résultats obtenus révèlent que l'évolution du potentiel pour l'essai réalisé sans inhibiteur vert caractérise la corrosion de l'acier. La stabilisation du potentiel de corrosion (E_{corr}) à une valeur de $-0,92 V_{ESS}$. Tandis qu'en présence de l'extrait des feuilles d'olivier, nous observons un anoblissement du potentiel d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur vert est importante, puis une stabilité du potentiel libre. Ceci reflète la formation d'un film protecteur résultant de l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique(57).

Les valeurs du potentiel libre de l'acier en fonction de la concentration de l'extrait des feuilles d'olivier à la température ambiante, après stabilisation du potentiel (dix minutes d'immersion), sont présentées sur la (figure III-3) .

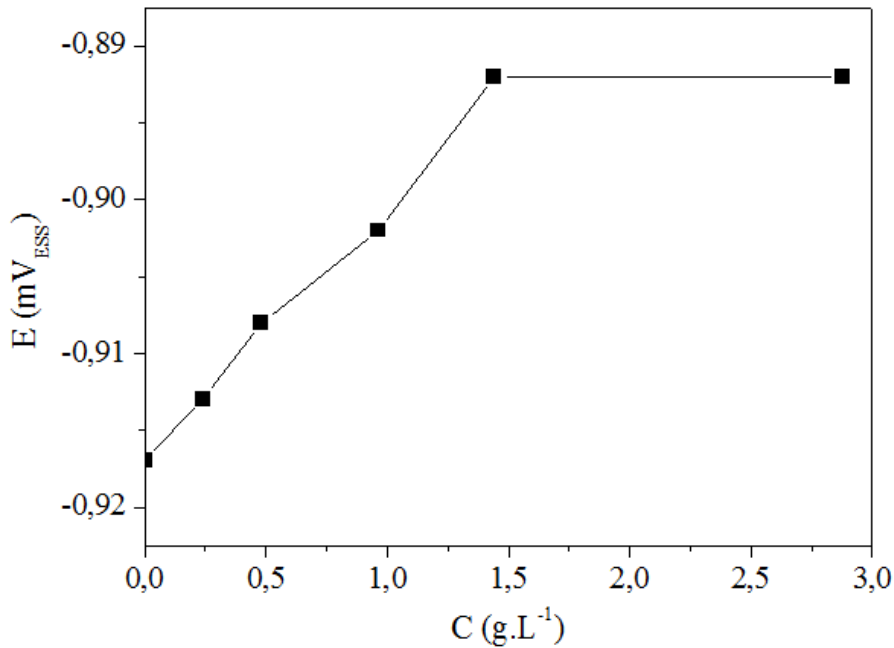


Figure II-9 : Evolution du potentiel libre en fonction de la concentration de l'extrait des feuilles d'olivier après 10 minutes d'immersion à température ambiante dans 0,5M HCl.

Pour les essais menés avec des concentrations supérieures ou égales à 1,44 g.L⁻¹ de l'extrait, la valeur du potentiel libre reste constante. Cette valeur pourra être considérée optimale pour la protection contre de corrosion de l'acier dans 0,5M HCl à température ambiante.

Notant que le déplacement du potentiel de corrosion d'un métal vers des valeurs plus nobles n'est pas toujours corrélé avec une augmentation de la résistance à la corrosion. Il est donc indispensable de mesurer parallèlement la valeur de l'intensité de courant de corrosion.

II-2-2. Courbes de polarisation :

Ayant le même objectif à savoir l'effet de l'inhibiteur verts, sur les réactions partielles cathodiques et anodiques de l'acier dans le milieu corrosif de HCl à différentes concentrations (0,1 et 0,5 M), nous avons tracé les courbes de polarisation dans le domaine de potentiel de +/- 250 mV par rapport au potentiel libre avec une vitesse de balayage de 1 mV.s⁻¹.

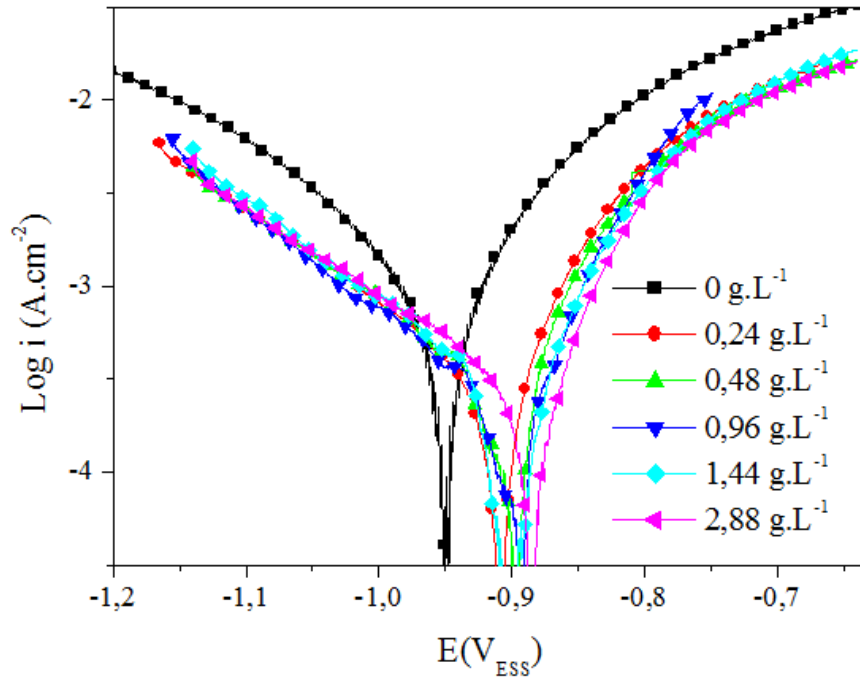


Figure II-10 : Courbe de polarisation cathodique et anodique de l'acier dans 0,1M de HCl à différentes concentrations en inhibiteur vert.

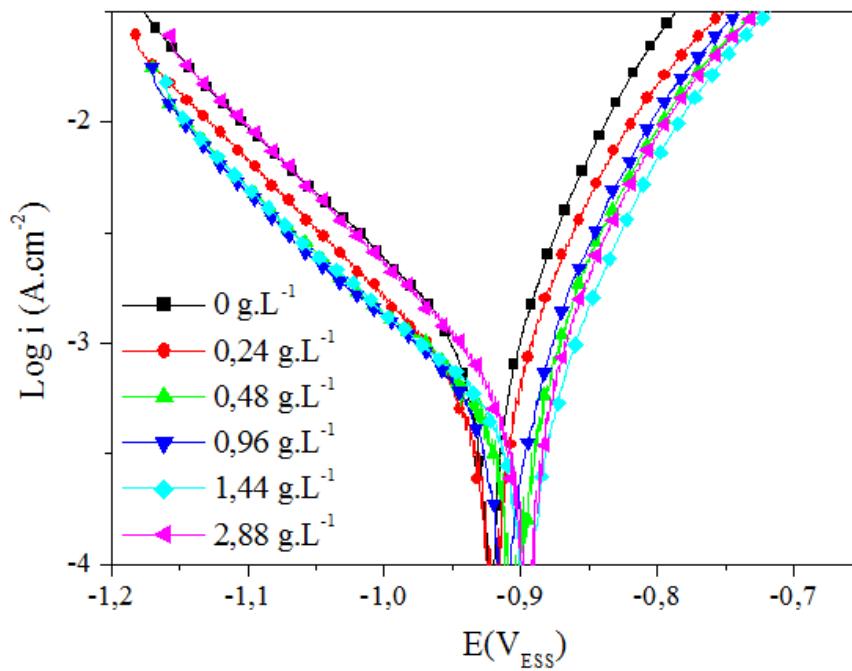


Figure II-11 : Courbe de polarisation cathodique et anodique de l'acier dans 0,5M de HCl à différentes concentrations en inhibiteur vert.

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en absence et en présence de l'extrait des feuilles d'olivier, à différentes concentrations, dans le milieu acide chlorhydrique (0,1M et 0,5M HCl) à 25°C sont présentées dans les figures III.4 et III.5.

Une première analyse de ces courbes montre que les valeurs du potentiel et du courant de corrosion sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur vert. Les paramètres électrochimiques déduits des courbes de polarisation potentiodynamique à savoir : la densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les coefficients cathodiques et anodiques de Tafel (β_c et β_a), la résistance de polarisation (R_p) et l'efficacité inhibitrice (EI) sont regroupés dans le tableau III-1 et III-2.

Tableau II-2 : Résultats obtenus à partir des courbes de polarisation dans 0,1M de HCl.

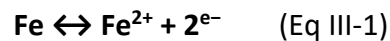
Concentration de l'extrait (g.L ⁻¹)	E_{corr} (mV _{ESS})	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	β_a (V.dec ⁻¹)	β_c (V.dec ⁻¹)	R_p (Ω.cm ²)	EI (%)
0	-950,7	0,4803	89	-110,3	44,53	-
0,24	-908,2	0,2596	85,5	-179,1	96,80	45,95
0,48	-901,1	0,1853	64,6	-140,6	103,72	61,41
0,96	-896,1	0,1639	66,2	-141,1	119,37	65,87
1,44	-899,7	0,1837	74,3	-134	112,98	61,75
2,88	-885,8	0,2380	80	-189,5	102,63	50,44

Tableau II-3 : Résultats obtenus à partir des courbes de polarisation dans 0,5M de HCl.

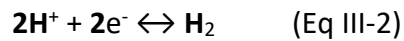
Concentration de l'extrait (g.L ⁻¹)	E_{corr} (mV _{ESS})	i_{corr} (mA.cm ⁻²)	β_a (V.dec ⁻¹)	β_c (V.dec ⁻¹)	R_p (Ω.cm ²)	EI (%)
0	-921,3	0,7875	76,8	-160,6	28,65	-
0,24	-920,9	0,4857	75,5	-152,5	45,15	38,22
0,48	-903,9	0,4824	77,7	-180,4	48,88	38,74
0,96	-910,6	0,4421	75,7	-177,5	52,12	43,86
1,44	-894,8	0,3769	74,6	-175,5	60,31	52,14
2,88	-896,6	0,4758	76,1	-181,1	48,90	39,58

Les résultats obtenus confirment nos analyses, c'est-à-dire que l'augmentation de la concentration de l'extrait fait déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques, diminue les densités de courant des branches anodiques et cathodiques et augmente l'efficacité inhibitrice.

Comme, nous pouvons remarquer que quel que soit la concentration en inhibiteur, la différence de potentiel de corrosion (en absence et en présence de l'inhibiteur) est inférieure à 85 mV et que les deux courants partiels anodique et cathodique sont également diminués. Ces observations confirment le caractère mixte de l'inhibiteur et montre clairement que l'extrait des feuilles d'olivier réduit la vitesse de dissolution anodique de l'acier décrite par la réaction (Eq III.1) :



Et celle de la réduction des protons décrite par la réaction (eq III.2) :



Au vu des résultats obtenus, nous pouvons remarquer aussi que l'addition de l'extrait ne modifie pas la forme des branches anodiques et cathodiques ce qui traduit une variation insignifiante des valeurs des coefficients de Tafel (β_a et β_c). Ce résultat suggère que l'inhibiteur adsorbé agit par simple blocage des sites cathodiques et anodiques. En d'autres termes, l'inhibiteur a diminué la surface de corrosion sans affecter le mécanisme de corrosion (58).

Afin d'évaluer l'effet inhibiteur de l'extrait des feuilles d'olivier sur la corrosion de l'acier dans les deux milieux étudiés (0,1 et 0,5 M HCl) nous avons tracé la variation de l'efficacité inhibitrice, déterminée par l'Eq (III.3), en fonction de la concentration ajoutée (figure III-6).

$$\text{EI} (\%) = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}} \quad (\text{Eq III-3})$$

Avec:

- i_{corr} : Densité de courant de corrosion.
- $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$: Densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur.
- EI: Efficacité inhibitrice.

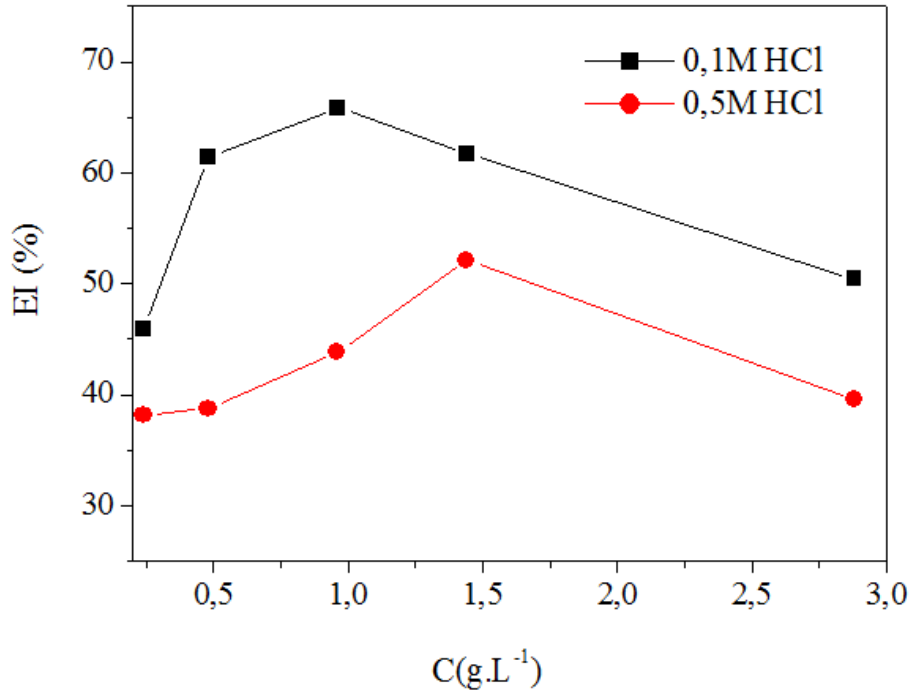


Figure II-12 : Evaluation de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'extrait dans le milieu HCl (0,1 et 0,5 M HCl).

Les résultats obtenus montrent clairement que l'efficacité inhibitrice a été améliorée avec l'augmentation de la concentration de l'extrait. Le pouvoir inhibiteur était plus prononcé avec 0,98 g.L⁻¹ en inhibiteur vert dans 0,1M HCl et avec 1,44 g.L⁻¹ en inhibiteur vert dans 0,5M HCl ou l'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale de 65,87 % et 52,14 % respectivement. Au-delà de ces concentrations une diminution est observée. Comme nous pouvons remarquer que les valeurs de l'efficacité dans le milieu 0,1M HCl sont meilleures par rapport à celles obtenues à 0,5M HCl, quelque soit la concentration ajoutée.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par l'extrait des feuilles d'olivier, dans l'acide chlorhydrique 0,1M et 0,5M. La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'extrait des feuilles d'olivier s'est articulée autour de l'évaluation de l'efficacité de l'inhibiteur. Pour ce faire, l'influence de la concentration de l'extrait sur le processus de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur a été étudiée par des mesures électrochimiques (chronopotentiometrie, courbes de polarisation).

En milieu HCl, les résultats obtenus ont montré que l'extrait des feuilles d'olivier inhibe de manière satisfaisante la vitesse de dissolution de l'acier doux. En effet, le suivi du potentiel d'abandon de l'acier en fonction du temps d'immersion a révélé que l'ajout de l'extrait des feuilles d'olivier, dans la solution de HCl 0,1M et 0,5M fait varier le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives (anoblissement), indiquant la formation d'un film protecteur sur la surface du métal.

L'analyse des courbes obtenues par polarisation a révélé que :

- Les valeurs de l'efficacité inhibitrice augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur vert et ce jusqu' à atteindre une valeur optimale (0,98 g.L⁻¹ et 1,44 g.L⁻¹ dans 0,1M et 0,5M HCl respectivement) au-delà de cette valeur l'efficacité diminue.
- Les valeurs de l'efficacité obtenues dans le milieu 0,1M HCl sont meilleures que celles obtenues dans le milieu 0,5M HCl. Donc l'inhibiteur est plus efficace dans les milieux les moins agressifs.
- L'inhibiteur modifie peu le potentiel et diminue la vitesse des réactions partielles (cathodique et anodique). Donc il peut être classé comme inhibiteur mixte en milieu acide chlorhydrique.
- L'inhibiteur agit par simple blocage de sites cathodiques et anodiques en diminuant la surface attaquée sans modifier le mécanisme de corrosion.

Pour s'inscrire dans la continuité de cette étude, il serait intéressant d'utiliser :

- ✓ La caractérisation de l'extrait des feuilles d'olivier par la Chromatographie en phase gazeuse,...
- ✓ Etude de l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'extrait des feuilles d'olivier.
- ✓ La caractérisation du film inhibiteur par la méthode de diffraction des rayons X.
- ✓ Suivre de la stabilité de l'extrait en fonction du temps.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références :

1. National association of corrosion engineers.[en ligne]. [Consulté le 12/10/2020]. Disponible à l'adresse :impact.nace.org/economic-impact.aspx.
2. RAHAL, Chahla; MASMOUDI, Mohamed, ABDELHEDI, Ridha. Olive leaf extract as natural corrosion inhibitor for pure copper in 0.5 M NaCl solution: A study by voltammetry around OCP. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, vol. 769, pp. 53-61.
3. TABERA, Javier; GUINDA, Ángeles, RUIZ-RODRÍGUEZ, Alejandro, et al. Countercurrent supercritical fluid extraction and fractionation of high-added-value compounds from a hexane extract of olive leaves. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, vol. 52, no 15, pp. 4774-4779.
4. VARGEL, Christian. LE COMPORTEMENT DE L'ALUMINIUM ET DE SES ALLIAGES-CHAPITRE 30-ACTION DE PRODUITS ET MILIEUX DIVERS. 1979.
5. POURBAIX, Marcel. "Atlas d'équilibres électrochimiques", Gauthier, 1976.
6. NESTOR, Perez. ELECTROCHEMISTRY AND CORROSION SCIENCE. Kluwer Academic Publishers, New York. 2004. disponible sur : <http://ebooks.kluweronline.com>.
7. FRANKEL, Edwin N. et MEYER, Anne S. The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2000, vol. 80, no 13, pp. 1925-1941..
8. BÉRANGER, Gérard et CROLET, Jean-Louis. Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages. Ed. Techniques Ingénieur, 1998.
9. CROLET, Jean-Louis. Métaux et alliages passivables: Règles de choix et emplois types. *Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement*, 1994, no M153, p. M153. 1-M153. 11.
10. COUDREUSE, Lionel; CHÊNE, Jacques et BRASS, Anne-Marie. Fragilisation des aciers par l'hydrogène: étude et prévention. Ed. Techniques Ingénieur, 2008.
11. Shifler, David. "Corrosion and corrosion control in saltwater environments: proceedings of the international symposium." The Electrochemical Society, 2000.
12. PETROCOKINO, Denis. Matériaux maintenus à l'état d'anode ou de cathode pendant tout l'emploi. Protection anodique. Protection cathodique *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, 1979.
13. SCEWEITZER, Philip. Fundamentals of metallic corrosion: atmospheric and medea corrosion of metals. CRC press, 2006.
14. LAOUT, Jean-Claude. Protection et décoration par peinture: Supports métalliques. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, 2009.
15. JOUVENOT, Simone. Tôles prélaquées: aluminium. *Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement*, 1993.
16. ORMAN, E. H. NACE Glossary of Corrosion Terms. *Materials Protection*, 1965.

17. HELIE, Max. Corrosion of metallic materials. Dry corrosion, aqueous corrosion and corrosion by liquid metal, methods of protection. 2015.
18. FIAUD, Christian. Inhibiteurs de corrosion. Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, 1990, no M160, p. M160. 1-M160. 16.
19. LANDOLT, Dieter. Corrosion et chimie de surfaces des métaux. PPUR presses polytechniques, 2003.
20. KHAMIS, AlHanash . Herbs as new type of green inhibitors for acidic corrosion of steel. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungen technischer Werkstoffe 33, no. 9 ,2002, pp. 550-554.
21. SASTRI, Vedula. Green corrosion inhibitors: theory and practice. Vol. 10. John Wiley & Sons, 2012.
22. EL-ETRE, A. Y. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. Journal of Colloid and Interface Science, vol. 314, no 2, 2007, pp. 578-583.
23. UMOREN, Saviour et GASEM, Zadeh. Date palm (*Phoenix dactylifera*) leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in 1M hydrochloric acid solution. Anti-Corrosion Methods and Materials . [en ligne]. 2010 Vol. 62 No. 1, pp. 19-28. Disponible sur : <https://doi.org/10.1108/ACMM-10-2013-1302>.
24. ALVAREZ, Patricia Eugenia; NESKE, Adriana et al. Rollinia occidentalis extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution. Journal of industrial and engineering chemistry, 2018.
25. ROSE, Kavitha; KIM, Byoung-Suhk; RAJAGOPAL, Kalyanaraman et al. Surface protection of steel in acid medium by *Tabernaemontana divaricata* extract: physicochemical evidence for adsorption of inhibitor. Journal of Molecular Liquids, 2016.
26. MEHDIPOUR, Milad; RAMEZANZADEH, Bahram; ARMAN, Yosef. "Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H₂SO₄." Journal of Industrial and Engineering Chemistry 21, 2015 318-327.
27. HAMMOUTI, Belkheir. study of rosemary oil as a green corrosion inhibitor for steel in 2 M H₃PO₄. Pigment & resin technology, 2006.
28. BODO, Ruben; AHMANACHE, Kamel; HAUSLER, Robert et al. Optimized extraction of total proteic mass from water hyacinth dry leaves. Journal of Environmental Engineering and Science, 2004.
29. ABD-EL-NABEY, Bachir; ABDEL-GABER, ashraf et al. 26th Water Treatment Technology Conference from 7–9 June 2008 in the Four Seasons Hotel at Alexandria San Stefano. 2008.
30. BRUNETON, Jean. Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales (4e éd.). Tec & Doc/Lavoisier, Paris, 2009.
31. BOUAINE, Abdechafie . Etude de l'activité antifongique des huiles essentielles

extraites des deux plantes aromatiques et médicinales:

Lentisque et Myrte. Mémoire de master : Chimie des Molécules Bio Actives. Fes: Université Sidi Mohammed Ben Abdellah Faculté des Sciences et Techniques, 2016, 53p.

32. BOUKHELFA, Miloud. Étude de l'activité antioxydante des huiles essentielles et la pédologie d'*Haloxylon scoparium* pomel de la région de Naâma. Mémoire de master: Production et Amélioration Végétale. Tlemcen: Université Abou Bakr Belkaid, 2013, 70 p.

33. AURELIE, Cendres. Procédé novateur d'extraction de jus de fruits par micro-onde : viabilité de fabrication et qualité nutritionnelle des jus. Thèse de doctorat: Alimentation et Nutrition. Université d'Avignon, 2010, 289p.

34. CAMPBELL, Bruce. Household livelihoods in semi-arid regions: options and constraints. CIFOR, 2002.

35. HANNACHI, Hédia; BRETON, Catherine; MSALLEM, Monji. Differences between native and introduced olive cultivars as revealed by morphology of drupes, oil composition and SSR polymorphisms: a case study in Tunisia. *Scientia Horticulturae*, 2008.

36. ZOHARY, Daniel; MARIA, Hopf; EHUD, Weiss. Domestication of Plants in the Old World: The origin and spread of domesticated plants in Southwest Asia, Europe, and the Mediterranean Basin. Oxford University Press on Demand, 2012.

37. GUÉRIN, Claude; DEWOLF, Yvette; LAUTRIDOU, Jean-Pierre. Révision d'un site paléontologique célèbre: Saint-Prest (Chartres, France). *Geobios*, 2003.

38. AMOURETTI, Marie-Claire et COMET, Georges. Artisanat et matériaux (la place des matériaux dans l'histoire des techniques). *Cahier d'histoire des techniques*, 1998.

39. DEGRULLY, Léon et FLAHAULT, Charles. *L'olivier*. Coulet et fils, 1907.

40. ARTAUD, Monique, *L'olivier et ces contributions dans la prévention et le traitement du syndrome métabolique*, 2008, pp 06-07.

41. CONNOR, David .The physiology of adaptation and yield expression in olive. *Horticultural reviews*, vol. 31, 2005, pp. 155-229.

42. TERRAL, Jean-Frederic et ARNOLD-SIMARD, Genevieve. Beginnings of olive cultivation in eastern Spain in relation to Holocene bioclimatic changes. *Quaternary Research*, 1996, vol. 46, no 2, p. 176-185.

43. ROSELYNE, Lumare et OUAZZANI, Naaila. Allozyme variation of oleaster populations (wild olive tree) (*Olea europaea* L.) in the Mediterranean Basin. *Heredity*, 2004, vol. 92, no 4, p. 343-351.

44. LAVÉE, Shimon. Evaluation of the need and present potential of olive breeding indicating the nature of the available genetic resources involved. *Scientia Horticulturae*, 2013.

45. GHERNAOUT, Ouissam. L'incorporation des feuilles d'olivier dans une huile de friture et l'étude de son effet sur l'oxydation thermique. Thèse de doctorat, Université de Bouira, 2018.
46. GOETZ, Paul et KAMEL, Ghedira. "Infections en gastro-entérologie." In *Phytothérapie anti-infectieuse*, Springer, Paris, 2012, pp. 85-112.
47. WAINSTEIN, Julio; TALI, Ganz; BOAZ, Mona; DAYAN, Yosefa; ZOHAR, Kerem; ZECHARIA, Madar. Olive leaf extract as a hypoglycemic agent in both human diabetic subjects and in rats. *Journal of medicinal food* 5, no. 7, 2012, pp. 605-610.
48. PERRINJAQUET-MOCSETTI, 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, p. 12
49. ERBAY, Zafer; ICIER, Filiz .The Importance and Potential Uses of Olive Leaves. [en ligne], *Food Reviews International*, [2010]. disponible à l'adresse: https://www.researchgate.net/publication/233207306_The_Importance_and_Potential_Uses_of_Olive_Leaves.
50. HARB, Marwa Ben; ABUBSHAIT, Samar, ETTEYEB, Naceur. Olive leaf extract as a green corrosion inhibitor of reinforced concrete contaminated with seawater. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, vol. 13, no 3, p. 4846-4856.
51. OHTSUKA, Toshiaki; NISHIKATA, Atsushi; SAKAIRI, Masatoshi, et al. *Electrochemistry for corrosion fundamentals*. Singapore : Springer Singapore, 2018.
52. BI, Shuping et YU, Jiong. Investigations on cyclic reciprocal derivative chronopotentiometry. Part 1. Theory for a reversible reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*), 1996, vol. 405, no 1-2, p. 51-58.
53. LIENING, E. L. "Electrochemical Corrosion Testing Techniques." *National Association of Corrosion Engineers, Process Industries Corrosion--the Theory and Practice*, 1986, pp. 85-122.
54. MACHANA, Raja S. *Electrochemical studies of some furyl, indol, pyrrol, hydroxynaphthyl and thienyl derived sulfonamides and their antibacterial activities*. University of Arkansas at Little Rock, 2007.
55. SAIGAA, Narimen. *Etude physicochimique de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu sulfurique*. Mémoire de master : Chimie organique . Université de Tébessa, 2016, 83p.
56. KERAMATINIA, Motahhare; RAMEZANZADEH, Bahram, MAHDAVIAN, Mohammad. "Green production of bioactive components from herbal origins through one-pot oxidation/polymerization reactions and application as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 105, 2019, pp. 134-149.

57. FLORINA, Constantin. Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement. Thèse de doctorat . université de pitești-roumanie,2011,175p.

58. ZAABAR, Aida; RAZIKA, Aitout; LAID, Makhloufi; KAMEL, Belhamel ; BOUALEM, Saidani. "Inhibition of acid corrosion of mild steel by aqueous nettle extracts." Pigment & Resin Technology ,2014,12p.