

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

UNIVERSITE 8 Mai 1945 GUELMA

Faculté des mathématiques et de l'informatique et des sciences de la matière
Département des sciences de la matière

Mémoire de fin d'études
Master II



L1240.124

Spécialité : Chimie Physique

Présentée par : KECHRID BOUTHEYNA



Protection anticorrosive de l'acier par des extraits des feuilles d'olivier

Sous la Direction de : Dr. Selaimia Radia

Juin 2018

Dédicace

A

Mes parents,

Mohamed et Noura

Pour vos mains qui ont tant travaillées,

Pour votre cours qui m'a ton donné,

Pour vous qui m'avez tant aimé. Que Dieu les protège.

A Mes frères: Anis et Ahmed Rami

A mes très chères amies : Zeyneb, Imen, Marwa et Noor

A toutes mes collègues les étudiants de M2 chimie physique.

Boulheyna

Remerciement

الحمد لله الذي هدانا لهذا و ما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله

A ALLAH LE DIEU a absolu qui se révèle, le miséricordieux Le Tout-Pardonnant, celui qui étend sa générosité et Sa miséricorde, le majestueux, qui s'attribue la grandeur du pouvoir et la gloire de sa dignité, qui m'a donné tout le courage pour commencer et continué à réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer ma plus profondes reconnaissances à :

Dr. SELAIMIA RADIA qui m'a fait l'immense honneur d'accepter pour diriger ce travail.

Je la remercie pour son soutien et ces précieux conseils qui m'a apportée motivation, encouragement durant la préparation de ce mémoire, et pour tout son dynamisme, ses compétences scientifique qui m'a permis de mener à bien cette étude.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire d'Analyse industrielle et du laboratoire de chimie appliquée de l'université de 8 mai 1945, Guelma.

Mes remerciements vont à notre responsable de master Mr OUMEDDOUR,

Mes remerciements vont également aux les ingénieries et les techniciens des laboratoires pédagogique du département des sciences de la matière : Mr Drabla Taher, Madame Isalhi Leila ,Mlle Chiheb Nadia .

Pour finir, je tiens à remercier du fond du cœur ma famille qui n'ont cessé de m'encourager tout au long de ces années d'études, et qui ont toujours été présents pour moi.

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier l'inhibition de la corrosion d'acier A9 en milieu acide chlorhydrique HCl 1M par les extraits méthanolique « polyphénol » de deux variétés des feuilles d'olivier : Chemlal et Rougette (variétés cultivé).

Nous avons utilisé deux méthodes d'extraction pour les deux variétés, méthode conventionnel est la macération et l'autre assisté par l'ultrason afin de comparer le meilleur rendement obtenu. Nous avons évalué leurs efficacité inhibitrice par les méthodes : gravimétrie et électrochimique.

Les paramètres thermodynamiques et l'isotherme d'adsorption ont été évalués pour expliquer le mécanisme d'inhibition et les interactions métal-inhibiteur. Il s'avéré que l'adsorption des molécules sur la surface métallique se fait selon Langmuir. Les valeurs de l'énergie libre d'adsorption obtenue montrent que ces extraits sont physisorbé sur l'acier.

Mot clés : Feuille d'olivier, acier A9, corrosion, inhibiteur vert, polyphénols.

Abstract

This work is devoted to the corrosion inhibition of A9 steel in 1M hydrochloric acid HCl by the antioxidant compounds «polyphenol» of methanolique extracts for two varieties of olive leaves: Chemlal and Rougette (cultivated varieties).

Two extraction methods are used for both varieties, the conventional method is maceration and the other one is ultrasound assisted method to give the best yield. Their antioxidant activity and the inhibitory effect were evolved by: gravimetric and electrochemical methods.

The thermodynamic parameters and the adsorption isotherm were evaluated to explain the mechanism of inhibition and the metal-inhibitor interactions. It has been found that the adsorption of the molecules of these products on the surface is made according to the Langmuir isotherm. The obtained values of the free energy of the adsorption show that these extracts are physisorbed on the steel.

Keywords: olive leaves, steelA9, corrosion, green inhibitor, polyphenols.

الملخص

يهدف هذا العمل لدراسة فعالية تثبيط تآكل فولاذ A9 في محلول حمض كلور الماء (1مول/ل) بواسطة مركبات مضادة للأكسدة (بوليفينولات) لمستخلصات ميتالونية لنوعين من أوراق الزيتون: شمال و روجات (أنواع مزروعة).

يتم استخدام طريقتين للاستخلاص لكلا النوعين: الطريقة التقليدية و هي النقع أما الأخرى فهي باستخدام الموجات فوق الصوتية للحصول على أفضل مردود. تتم متابعة خاصية نشاط مضاد للأكسدة و الفاعلية التثبيطية بطريقتين طريقة فقد الوزن و الكهروكيميائية.

القيم الترموديناميكية و الادمصاص تشرح آلية التثبيط و التفاعلات بين المثبط و المعدن. حيث وجد أن امتزاز جزيئات هذه المستخلصات يتم وفق لونغمير. تظهر قيم الطاقة الحرة للامتزاز أن هذه المستخلصات تتم بالادمصاص فيزيائي على سطح الفولاذ.

الكلمات المفتاحية: أوراق الزيتون, فولاذ A9, تآكل, مثبط بوليفينولات.

Table de matière

Introduction Générale	1
Chapitre I: Présentation de la plante	
I.1. Introduction	3
I.2. Origine botanique d'olivier	4
I.3. Classe botanique	4
I.4. Répartition de l'olivier	5
I.5. Production oléicole mondiale	6
I.6. Caractéristiques morphologiques	6
I.6.1. Tronc	7
I.6.2. Ecorce	7
I.6.3. Feuille	7
I.6.4. Fleurs	8
I.6.5. Fruit	8
I.6.6. Rameaux	8
I.7. Types d'arbre d'olivier	9
I.7.1. L'olivier sauvage	9
I.7.2. L'olivier cultivé	9
I.8. Les différentes variétés d'olivier en Algérie	9
I.8.1. Variétés de Kabylie	9
I.8.2. Variétés d'ouest	9
I.8.3. Variétés de l'est (Constantine, Annaba, Guelma)	10
I.9. Composition de la feuille d'Olivier	5
I.9.1. Composition chimique de feuille d'Olivier	10
I.9.2. La composition phénolique	11
I.9.3. Les compositions bioactifs	12
I.10. Quelques Utilisations des feuilles d'olives	15
I.11. Métabolites secondaires	15
I.11.1. Définition des composés phénoliques	15
I.11.1.1. Classification des composés phénoliques	16

I.11.1.2. Propriétés des polyphénols	17
I.11.2. Flavonoïdes	18
I.11.3. L'oleuropéine	18
I.11.3.1. Les dérivés d'oleuropéine	19
✓ hydroxytyrosol	19
✓ Tyrosol	19
I.12. Conclusion	19
Références bibliographiques	21

Chapitre II: La corrosion et l'inhibition

Introduction	24
II.1. Corrosion	24
II.1.1. Généralités sur le phénomène de corrosion	24
II.1.1.1. Définition de la corrosion	24
II.1.1.2. Classification de la corrosion	25
A. La corrosion chimique	25
B. La corrosion bactérienne	25
C. La corrosion électrochimique	26
II.1.1.3. Condition nécessaire pour qu'un métal se corrode	27
II.1.1.4. Principales formes de corrosion	28
II.1.1.4.1. Corrosion généralisée ou uniforme	28
II.1.1.4.2. Corrosion localisée (zonale).....	28
A. La corrosion galvanique (bimétallique)	28
B. La corrosion cavernueuse (par crevasse)	29
C. La corrosion par piqûres	29
D. La corrosion intergranulaire	30
E. La corrosion sélective	31
F. La corrosion érosion	31
G. Corrosion frottement (tribocorrosion).....	32
H. La corrosion sous contrainte	32
II.1.1.5. Origines des différents types de corrosion	33
II.1.1.6. Importance économique de la corrosion	33
II.1.1.7. Les méthodes d'évaluation de la corrosion	34

II.1.1.7.1.La méthode de gravimétrie	34
II.2.Inhibition de la corrosion.....	35
II.2.1.Introduction	35
II.2.2. Inhibiteur de corrosion	35
II.2.3. Les classes d'inhibiteurs	35
II.2.3.1.Mécanismes d'action électrochimique	36
A. Inhibiteurs anodiques	36
B.Inhibiteurs cathodiques	36
C. Inhibiteurs mixtes	37
II.2.3.2. Mécanisme réactionnel	37
II.2.3.3. Domaine d'application	37
II.2.3.4. Mécanismes d'action interracial	38
II.2.3.5 Efficacité inhibitrice	38
II.2.4.Fonctions essentielles	38
II.2.5.Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique	39
II.2.6.Inhibiteur verts	39
II.2.7.La biodégradabilité des inhibiteurs verts	40
II.2.8.Phénomène d'adsorption	41
II.2.8.1.Facteurs influencent l'adsorption d'inhibiteur	41
II.2.8.2.Modélisation des isothermes	41
II.2.8.2.1.Isotherme de Langmuir	41
II.2.8.2.2Isotherme de Temkin	43
II.2.8.2.3.Isotherme de Frumkin	43
II.2.8.3.Domaines d'application des inhibiteurs.....	43
Conclusion	44
Références bibliographiques	45

Chapitre III: Techniques d'étude et conditions expérimentales

III. Introduction	48
III.1.Matériel biologique	48
III.1.1.Feuilles d'olivier	48
III.2.Echantillon	49

III.2.Préparations d'échantillons	49
III.3.Extraction solide liquide des molécules actives	49
III.3.1.Méthode d'extraction	50
III.4.Tests d'identification	52
A. Flavonoïdes	52
B.Tanins	52
C. Polyphénols	52
III.5.Dosage de la concentration en phénols totaux	52
III.6.Méthode par perte de masse	53
A.Milieu corrosif	53
B. Protocole	53
C. Mesure la vitesse de corrosion	54
III.6.1.Effet du temps sur la vitesse de la corrosion	54
III.6.2.Effet de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse de la corrosion	55
III.6.2.1.L'efficacité inhibitrice	55
III.6.3.Effet de la température sur l'efficacité d inhibiteur sur la corrosion	55
III.7.Etude électrochimiques	56
III.7.1.Dispositif et protocole expérimentaux	56
A. Préparation des solutions	56
B. Elaboration de l'électrode de travail	56
C. Dispositif	56
III.8. Spectroscopie infrarouge	57
III.8.1. Prétraitements des données spectrales	58
III.8.2. Amélioration du signal	59
Références bibliographiques	60

Chapitre IV: Résultats et Discussions

IV. Etude phytochimiques	61
IV.1. Extraction des polyphénols totaux à partir des feuilles d'olivier	61
IV.2.Tests phytochimiques	63
IV.2.1. Tests d'identification	63
IV.2.2. Dosage de la concentration en phénols totaux	63

IV.3.Méthode de mesure directe : La gravimétrie	65
IV.3.1.Méthode par perte de masse	65
IV.3.1.1.Etude de la corrosion en absence des inhibiteurs	65
A. Effet du temps sur la vitesse de corrosion	65
IV.3.1.2.Etude de la corrosion en présence des inhibiteurs	66
A. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse de la corrosion	66
B. Effet de la température sur la vitesse de corrosion	70
C. Détermination des énergies d'activation	72
IV.3.2.Isotherme d'adsorption	75
IV.4.Etude électrochimie	80
IV.4.1.Courbe de polarisation	80
IV.5.Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FTIR).....	83
Références bibliographiques	85
Conclusion Générale	87
Annexe 1	89
Annexe 2.....	90
Annexe 3.....	91

Liste des figures

Figure I.1 : Arbre d'Olivier.....	3
Figure I.2 : Feuille et fruit d'olivier.....	5
Figure I.3 : Aire de répartition de l'olivier dans le monde	6
Figure I.4 : Production oléicole mondiale	6
Figure I.5 : Tronc d'Oliver	7
Figure I.6 : Ecorce d'Oliver.....	7
Figure I.7 : Feuille d'olivier	8
Figure I.8 : Fleurs d'Olivier.....	8
Figure I.9 : Olive	8
Figure I.10 : Différentes variétés d'olivier	10
Figure I.11 : Structure chimique de quelques composés phénoliques identifiés dans les feuilles d'olivier	17
Figure I.12 : Les structures chimiques des principales familles de flavonoïdes	18
Figure I.13 : Structure moléculaire de l'oleuropéine.....	19
Figure II.1 : Exemple de Corrosion d'un matériau.....	24
Figure II.2: Mécanisme de la corrosion atmosphérique	25
Figure II.3 : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire	26
Figure II.4 : La corrosion en présence d'oxygène	26
Figure II.5 : Principe général de la « pile de corrosion »	27
Figure II.6 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé.....	29
Figure II.7 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse	29
Figure II.8 : Représentation de la corrosion par piqûres de l'acier dans le béton	30
Figure II.9 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.....	30
Figure II.10 : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc).....	31
Figure II.11 : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion	31
Figure II.12 : La tribocorrosion.....	32
Figure II.13 : La corrosion sous contrainte	32
Figure II.14 : Classement des inhibiteurs de corrosion	36
Figure II.15 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide	37
Figure III.1 : Les feuilles et les poudres de Chemlal et Rougette	48
Figure III.2 : Les pièces acier A9 utilisés.....	49
Figure III.3 : Filtration d'extrait de feuille d'Olivier	50
Figure III.4 : Évaporateur rotatif du model « Buchi Rotavapor R-300 Evaporation Systems »	51
Figure III.5 : Extrait de feuille d'olivier.....	51

Figure III.6 : Produits utilisés pour le dosage des polyphénols.....	53
Figure III.7 : Dispositif pour l'étude gravimétrique.....	53
Figure III.8 : Essai de la corrosion	54
Figure III.9 : Essai d'inhibition de l'extrait obtenue	55
Figure III.10 : Bain marie isotherme « fisher scientific »	56
Figure III.11 : Cellule électrochimique	57
Figure III.12 : Spectromètre FTIR « Spectrum One ».....	58
Figure IV.1 : Le rendement d'extrait des feuilles d'olivier	62
Figure IV.2 : Formation d'une bulle de cavitation et libération du matériel végétal.....	62
Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage.....	64
Figure IV.4 : Concentration du polyphénol dans les 2 variétés	65
Figure IV.5 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps dans HCl 1M.....	66
Figure IV. 6 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur par la méthode de la macération.....	67
Figure IV.7 : Vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1 M et des inhibiteurs avec addition de différentes concentrations.....	68
Figure IV. 8: Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur par la méthode de l'ultrason	69
Figure IV.9 : Vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1 M et des inhibiteurs avec addition de différentes concentrations.....	69
Figure IV.10: Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier en milieu HCl 1M71	
Figure IV.11 : Effet de la température sur la vitesse de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M.....	71
Figure IV. 12 : Variation de $\ln(V)$ en fonction de l'inverse de la température du blanc	72
Figure IV.13 : Variation de $\ln(V)$ en fonction de l'inverse de la température du chemlal	72
Figure IV.14 : Variation de $\ln(V)$ en fonction de l'inverse de la température du Rougette. ...	73
Figure IV. 15 : Variation de $\ln(V/T)$ en fonction de l'inverse de la température du blanc....	74
Figure IV.16 : Variation de $\ln(V/T)$ en fonction de l'inverse de la température du chemlal. 74	
Figure IV.17: Variation de $\ln(V/T)$ en fonction de l'inverse de la température du Rougette 74	
Figure IV.18 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A9 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs à 25°C pour MR et MC	78
Figure IV. 20 : Courbes de polarisation de l'acier A9 dans HCl 1M obtenues à 25°C sans et avec addition de l'inhibiteur.....	80
Figure IV. 21 : l'efficacité inhibitrice à partir les mesures électrochimiques	82
Figure IV. 22 : Spectre FTIR des extraits des feuilles d'olivier (MR, MC, UC, UR)	83

Liste des tableaux

Tableau I.1: La classification botanique de l'Olivier	5
Tableau I.2 : Composition chimique des feuilles d'olivier fraiches.....	11
Tableau I.3 : Données qualitatives et quantitatives des principaux composés phénoliques identifiés dans un extrait des feuilles d'olivier.....	12
Tableau I.4: Résumé les composés bioactifs les plus abondant des feuilles d'Olivier avec leur teneurs et structures chimiques.....	13
Tableau I.5 : Structures chimiques bioactifs les plus abondant dans l'extrait des feuilles d'olivier lyophilisé	14
Tableau I.6: Structure des squelettes des polyphénols	16
Tableau II.1 : Exemple des inhibiteurs vert	40
Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier A9.....	49
Tableau III.2 : Les mesures effectuées pour chaque méthode.....	51
Tableau IV.1 : les mesures effectuées pour chaque méthode.....	61
Tableau IV.2 : Les résultats des tests effectués	63
Tableau IV.3 : Concentration des polyphénols de chaque variété	64
Tableau IV.4 : Les valeurs de la vitesse de corrosion en fonction du temps	65
Tableau IV.5 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion	67
Tableau IV.6 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion	68
Tableau IV.7 : Les valeurs de vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la température	70
Tableau IV.8 : Les valeurs d'énergie d'activation de chaque variété	73
Tableau IV.9 : Enthalpie ΔH° et entropie ΔS° d'activation pour l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs	75
Tableau IV.10 : Les coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption	77
Tableau IV.11 : Les valeurs de la constante d'adsorption et l'énergie d'adsorption à partir de l'isotherme de Langmuir	79
Tableau IV.12 : Paramètres électrochimiques obtenus de l'acier dans HCl 1M avec et sans addition d'extrait	81

Liste des abréviations

UR : Extrait de la variété Rougette par la méthode ultrason.

UC : Extrait de la variété Chemlal par la méthode ultrason.

MR : Extrait de la variété Rougette par la méthode macération.

MC : Extrait de la variété Rougette par la méthode macération.

TEAC : (*Troloxequivalentantioxidantcapacity*) Capacité antioxydant équivalente de Trolox.

V_{corr} : Vitesse de corrosion.

E : L'efficacité inhibitrice.

V_{inh} : Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

NACE : (National Association of Corrosion Engineers) Association nationale des ingénieurs de la corrosion.

C_{inh} : Concentration de l'inhibiteur dans la solution.

θ : Taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur.

K_{ads} : Constant d'adsorption.

Δm : La perte de masse de l'échantillon.

PAR : (Princeton appliedresearch) Princeton recherche appliquée.

ECS : Une électrode de référence au calomel saturée.

IR : Infra rouge.

R : Rendement.

E_a : L'énergie d'activation.

ΔH_a° : L'enthalpie d'activation.

ΔS_a° : L'entropie d'activation.

Introduction Générale

Introduction Générale

La corrosion des métaux et des alliages est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et les collectivités. Plus grave encore, la corrosion peut engendrer des dommages irréversibles à l'environnement voire même des pertes en vie humaine puisqu'elle est susceptible d'entraîner des problèmes de santé (pollution, contamination,...) mais également d'affecter les appareils et les structures en service (matériels de transport par exemple). Actuellement dans presque tous les secteurs, pour la lutte anticorrosion et aussi les nombreux travaux consacrés à l'étude de la corrosion.

Les méthodes de protection des matériaux métallique contre la corrosion sont nombreuses. L'utilisation des inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus utilisées. Elle consiste à introduire dans le milieu corrosif des produits chimiques qui ont la capacité de réduire ou d'éliminer la corrosion.

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosives sont toxiques vis-à-vis des êtres humains et de l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces lacunes ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages.

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs. Aujourd'hui, environ 4468 articles traitent des extraits naturels de plantes comme inhibiteur de corrosion.

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans le cadre de l'étude de la valorisation des feuilles d'olivier pour un développement durable du secteur oléicole en Algérie.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet anti corrosion d'extrait de feuille d'Olivier sur la corrosion de l'acier A9 en milieu d'acide chlorhydrique (HCl 1M) à l'aide des techniques électrochimiques et la méthode de perte de masse (la gravimétrie).

L'objectif poursuivi vise également à améliorer le rendement de l'extraction à partir de changement de la méthode d'extraction.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation de la plante et un aperçu sur les composés phénoliques et leurs classifications.

Le deuxième chapitre présente une étude théorique sur le phénomène de corrosion et leurs inhibitions.

Le troisième chapitre décrit les méthodes d'extractions, caractérisations, les techniques électrochimiques ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

Le quatrième chapitre rassemble tous les résultats obtenu sur l'effet du pouvoir inhibiteur de deux types de feuilles d'olivier sur l'acier A9 en milieu agressifs d'acide chlorhydrique HCl 1 M.

Ce mémoire ce terminera par une conclusion générale.

Chapitre 1

Présentation de la plante

I.1. Introduction :

L'olivier est cité dans le saint Coran comme étant un arbre béni, symbole de l'homme universel et l'huile d'olive, est source de la lumière divine pour guider les hommes [1].

L'olivier (*Olea europaea* L.) est l'un des plus anciennes cultures de la région méditerranéenne où il a occupé depuis la préhistoire une place majeure dans la culture de cette région (figure I.1).

La culture de l'olivier est introduite au proche orient au début de l'Age de Bronz suite à la découverte d'ancienne huilerie, de grains de pollen, de bois est de noix d'olivier dans les sédiments Alors, que pour la région nord-ouest, les processus de domestication et l'émergence de l'agriculture et des pratiques de sélection ont été reconnu à partir du Chalcolithique Âge du Bronze suite à l'analyse des noyaux d'olives archéologiques et modernes .De nos jours, l'olivier a largement diffusé au-delà de son air d'origine suite à sa dispersion par l'homme au Etats Unis, en Australie, à la Nouvelle Zélande et même dans les Iles du pacifique.

Dans l'Afrique du nord, l'oléastre y existait probablement bien avant le XIIe millénaire et le terme « *Azemmour* » qui désigne l'olivier dans la langue berbère, ne peut se rattacher à aucune racine sémitique, suggérant par-là que la culture de l'olivier était antérieur à l'arrivé des Phéniciens (XI e siècle avant J.C) .Camps-Fabrer, 1984, confirme que dès le Villafranchien, *Olea europaea* L. apparaît dans de nombreux sites sahariens et les analyses de charbon et de pollens conservés dans certains gisements ibéromaurusiens attestent que l'oléastre existait en Afrique du Nord dès le XIIème millénaire et certainement bien avant [2].

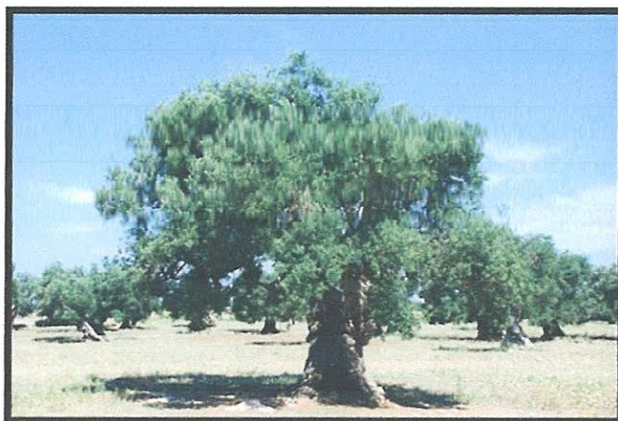


Figure I.1 : Arbre d'Olivier

I.2. Origine botanique d'olivier :

Les racines de l'olivier, tout comme celles de la vigne ou du blé, ont été baignées dans la mémoire de l'homme, mêlant étroitement religions, superstitions, mythes et bienfaits. Rapporté par le coran et la bible mais déjà présent dans la préhistoire.

Le berceau de l'olivier doit se situer en Asie mineure où il était cultivé sous une forme primitive au début du néolithique. La paléobotanique a permis de reconstituer les premiers aliments de l'âge de bronze en identifiant aussi bien des grains de raisins, des céréales et des noyaux d'olives.

L'olivier pourrait avoir été mis en culture au Proche-Orient dans un secteur comprenant la Syrie, la Palestine et la Phénicie. Les fouilles archéologiques ont mis à jour des fresques et des jarres témoins d'une intense activité liée à la culture de l'olivier et du commerce de son huile en Crète et sur les rivages Egéens dès le 3ème millénaire.

C'est vers 1500 ans avant J.C. que la culture de l'olivier est introduite en Egypte comme l'atteste la découverte de couronnes de feuilles d'olivier dans les tombes. Au 6ème siècle avant J.C. les premiers colons Phocéens installent leurs comptoirs sur la côte méridionale créant ainsi Massilia et initient les habitants du Narbonnais à la taille de la vigne et de l'olivier.

On retrouve alors, au gré des pérégrinations colonisatrices, l'olivier en Afrique, jusqu'aux confins du désert, au-delà des océans par les Espagnols désireux de recréer le paysage familier de leurs terres natales. Il se plaît entre le 25e et le 45e degré de latitude, ce qui a d'ailleurs permis de l'introduire avec succès au Japon, aux Etats Unis (Californie), au Mexique pour l'hémisphère nord, en Australie et dans divers pays de de l'Amérique du Sud pour l'hémisphère Sud. Ses origines en font l'arbre généreux des terres pauvres et familier des paysages Méditerranéens où il est le gardien d'une civilisation qui ne disparaîtra qu'avec lui [3].

I.3. Classe botanique :

La classification botanique de l'olivier est la suivante (tableau I.1) [4,5] :

Tableau I.1: La classification botanique de l'Olivier

La classification botanique de l'olivier	
Embranchement	<i>Spermaphytes</i>
Sous embranchement	<i>Angiospermes</i>
Classe	<i>Dicotylédones</i>
Sous classe	<i>Astéridées</i>
Ordre	<i>Lamiales</i>
Famille	<i>Oléacées</i>
Genre	<i>Oléa</i>
Espèce	<i>Oléa européa</i>

**Figure I.2 :** Feuille et fruit d'olivier

I.4. Répartition de l'olivier :

L'olivier cultivé est toujours un arbre méditerranéen, bien sûr, il a essaimé sur d'autres continents. À la suite des conquérants portugais et espagnole, il est implanté en Amérique du sud. On le trouve aussi en Syrie, au Liban, aux états unics, en Afrique du sud, en Australie et jusqu'au japon et en chine (Figure I.3).



Figure I.3 : Aire de répartition de l'olivier dans le monde [6]

I.5. Production oléicole mondiale :

En Algérie l'olivier est une des principales essences fruitières, en superficie il s'étend sur plus du 1/3 (près de 34.09%) de l'espace dévolu aux cultures fruitières arborescentes, avec 32 millions d'arbres (figure I.4) [2].

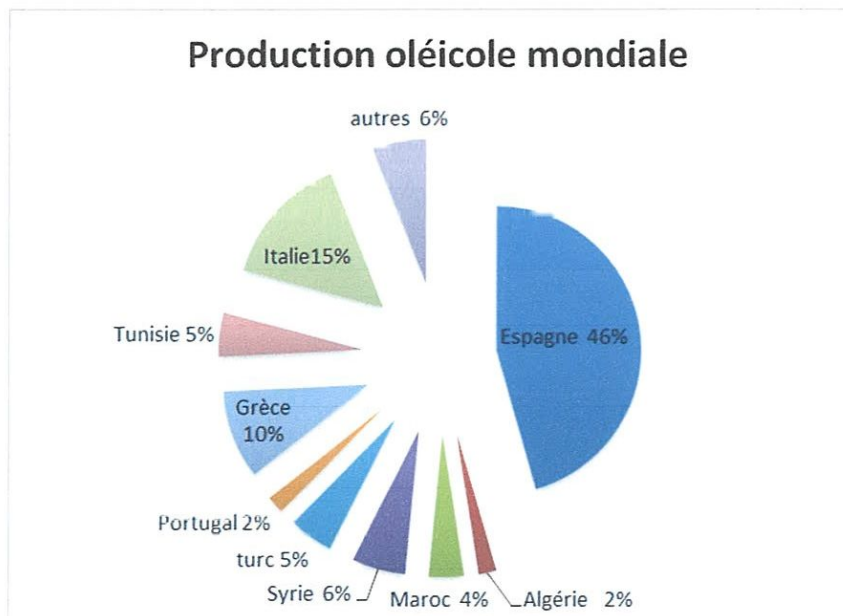


Figure I.4 : Production oléicole mondiale (estimations pour la saison 2010/2011)

I.6. Caractéristiques morphologiques :

L'olivier est une espèce vivace à feuillage persistant dont la croissance est rythmée dans les régions tempérées, il se distinguant par sa pérennité et sa grande longévité. Aussi, il est réputé pour sa grande rusticité et sa plasticité lui permettant de se développer dans

différentes conditions environnementales. Il n'est pas rare de voir de vieux oliviers dépasser 15 à 20 mètres de hauteur, avec un tronc de 1,5 à 2 mètre de diamètre.

I.6.1. Tronc :

Selon Beck et Danks (1983) le tronc est jaunâtre puis passe au brun très clair. Il est très dur, compact, court, trapu (jusqu'à 2m de diamètre), et porte des branches assez grosses, tortueuses, et lisse (figure I.5) [7].



Figure I.5 : Tronc d'Olivier

I.6.2. Ecorce:

L'écorce est très mince, percevant le moindre choc mécanique et sous le coup se déchire facilement (figure I.6). L'épiderme devient épais, rude, crevassé et se détache en plaque [8].



Figure I.6 : Ecorce d'Olivier

I.6.3. Feuille :

Amouritti et Comet (1985) souligne que les feuilles sont persistantes, opposées, coriaces, ovales oblongues, à bord entiers et un peu enroulés, portées par un court pétiole. Elles ont une couleur vert grisâtres à vert sombre dessus blanchâtre et à une seule nervure dessous. Très souvent, elles contiennent des matières grasses, des cires, des chlorophylles, des acides, des gommés et des fibres végétales (figure I.7) [9].



Figure I.7 : Feuille d'olivier

I.6.4. Fleurs :

Elles sont gamopétales, très petites, d'un blanc tirant vers le vert, réunies en grappes auxiliaires inversés de chaque côté à base de chaque pédoncule (figure I.8). La formule florale est de 4 sépales incomplètement soudés; 4 pétales linéaires; 1 androcée à 2 carpelles concrescents en un ovaire à 2 loges et 2 ovules [10].



Figure I.8 : Fleurs d'Olivier

I.6.5. Fruit :

La période de la mise à fruit s'étale d'octobre à novembre les fruits sont ovoïdes gros (1.5 à 2 cm), longtemps verts, puis noirs à complète maturité, de forme variable suivant les variétés à pulpes charnue huileuse (figure I.9) [11].



Figure I.9 : Olive

I.6.6. Rameaux :

Les jeunes pousses ont une écorce claire avec une section quadrangulaire, mais elles s'arrondissent en vieillissant et leur couleur passe au vert gris puis au gris brun. Elles donnent ensuite un bois très dur, compact, de couleur jaune fauve marbrée de brun [12].

I.7. Types d'arbre d'olivier :

On peut distinguer deux formes principales d'olivier :

I.7.1. L'olivier sauvage :

Arbuste d'aspect buissonnant et épineux au ras du sol. Branches disposées plus régulièrement aux rameaux plus en mois quadrangulaire se terminant souvent en une pointe raide et piquante. Petites feuilles (4 cm de long environ), plus clairsemées, plus étroites, plus courtes et plus vertes. Fruits nombreux mais plus petits, moins charnus, plus luisants. Donne une huile fine mais peu abondante. Plus rustique, résiste mieux aux excès de température. Sa longévité et les qualités de son bois surpassent celles de l'olivier cultivé [13].

I.7.2. L'olivier cultivé :

Arbre vigoureux qui atteint non taillé 10 à 15 M de hauteur. Généralement ; il ne dépasse pas 3 à 4 m de hauteur ; fleurit en mai –juin –juillet (suivant la variété) en grappe terminales au axillaires, donnant des fruits gros a formes variées mais peu nombreux [13].

I.8. Les différentes variétés d'olivier en Algérie :

L'étude des variétés d'olivier cultivées en Algérie fait l'objet de plusieurs travaux (figure I.10). Nous présente ci-après la répartition de ces variétés de base selon les principales régions oléicoles Algérienne [14] :

I.8.1. Variétés de Kabylie :

- ✓ **Chemlal** : c'est l'une des plus estimées pour la fabrication de l'huile. Le poids moyen du fruit est 2.5 g.
- ✓ **Azeradj** : elle est très estimé pour la conserve envers, mais moins recommandée pour l'huilerie.
- ✓ **Limli** : destinée essentiellement à la production de l'huile. Le poids moyen du fruit est 2 g.

I.8.2. Variétés d'ouest :

- ✓ **Sigoise** : est de beaucoup la plus appréciée, variétés qui forment la majeure partie de nos olives de conserve pour l'exploitation, Elle dérive de la picholine française.

I.8.3. Variétés de l'est (Constantine, Annaba, Guelma)

- ✓ **Rougette** : variété connue pour son huile douce avec des olives de table rouge. Déborde jusqu' à Mitidja.
- ✓ **Blanquette** : complément de la rougette pour l'huilerie.



Figure I.10 : Différentes variétés d'olivier

I.9. Composition de la feuille d'Olivier :

I.9.1. Composition chimique de feuille d'Olivier :

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

La matière sèche des feuilles d'olivier est de 58.6 % (tableau I.2) sa composition en matières azotées totale est basse. Elle est de 7.0 g /100 (MS). Généralement elles contiennent des quantités remarquables en arginine, Leucine et de la valine mais des teneurs faibles en tyrosine et cystéine. La teneur en matières Grasses (MG) oscillent autour de 5 à 7 % [15].

Tableau I.2 : Composition chimique des feuilles d'olivier fraîches

composition chimique	teneures%	composition chimique	teneures%
Matière sèche	58.81	Méthionine	1.82
Matière grasse	3.21	Isoleucine	1.00
Protéine	7.00	Leucine	5.33
Histidine	3.80	Phénylalanine	4.31
Arginine	11.10	Lysine	4.74
Thréonine	4.17	Acide –glutamique	4.49
Valine	9.02	Sérine	6.30
Glycine	4.59	Les poly phénols totaux	2.53
Alanine	1.47	Flavonoïdes	58
oleuropeine	2.27 -13.4		

I.9.2. La composition phénolique :

Les principaux composés phénoliques qualitatifs et quantitatifs identifiés dans un extrait des feuilles d'olivier sont données dans le tableau I.3 :

Tableau I.3 : Données qualitatives et quantitatives des principaux composés phénoliques identifiés dans un extrait des feuilles d'olivier [16]

Composés phénoliques	Pourcentage d'abondance % dans un extrait	Activité antioxydant TEAC (mM)
Hydroxytyrosol	1.46	1.57
Tyrosol	0.71	0.35
Catéchine	0.04	2.28
Acide caféique	0.34	1.37
Acide vanillique	0.63	0.67
Vanilline	0.05	0.13
Rutine	0.05	2.75
Luteolin-7-glucoside	1.38	0.71
Verbascocide	1.11	1.02
Apignin -7- glucoside	1.37	0.42
diosmetin-7- glucoside	0.54	0.64
Oleuropéine	24.54	0.88
Lutéoline	0.21	2.25
Diosmetin	0.05	1.42

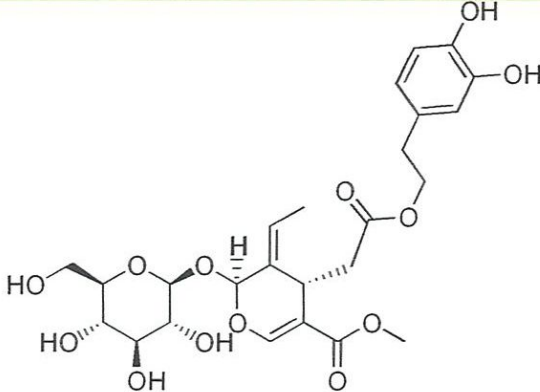
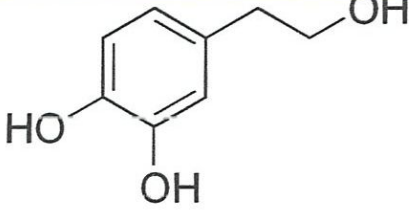
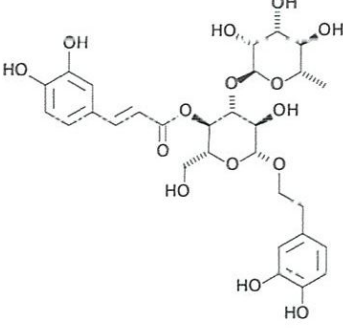
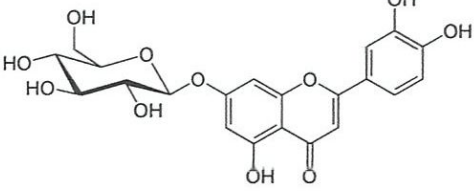
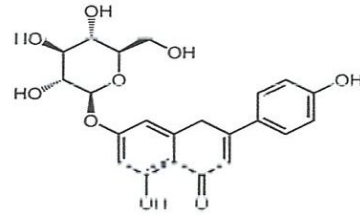
I.9.3. Les compositions bioactifs :

La composition des feuilles d'oliviers en composés bioactives change selon son origine. Condition climatique, l'onde de séchage, le temps et les types de solvants d'extraction et les conditions de stockage (tableau I.4 et tableau I.5) [17].

Tableau I.4 : Résumé les composés bioactifs les plus abondants des feuilles d'Olivier avec leur teneurs et structures chimiques

Famille chimique	Constituants chimiques
Acide phénolique	Acide caféique
	Acide cinameique
	Acide p-comarique
	verbascoside
Flavonoïde	apigénine
	hespéridine
	quercétine
triterpènes	Acide oleanolique
	Acide maslinique
	Acide hydroxy-oleanolique
sécoïridoïdes	Oleuropeine
	Oleuropeine aglycone
	11-deméthyl-oleuropéoside

Tableau I.5 : Structures chimiques bioactifs les plus abondant dans l'extrait des feuilles d'olivier lyophilisé [18]

Composés phénolique	Formule chimique
Oleuropeine	 <p>The structure of Oleuropein is a complex polyphenolic glycoside. It features a central flavanone core (luteolin) with a glucose molecule attached at the 7-position and a hydroxyethyl ferulate moiety at the 3-position. The ferulate part consists of a propenoic acid chain esterified to a 3,4-dihydroxybenzyl group.</p>
Hydroxytyrosol	 <p>The structure of Hydroxytyrosol is a simple phenolic compound. It consists of a benzene ring with two hydroxyl groups at the 3 and 4 positions and a 2-hydroxyethyl group at the 1 position.</p>
Verbascocide	 <p>The structure of Verbascoside is a dimeric polyphenolic glycoside. It consists of two luteolin units linked together at the 8-position of one unit and the 7-position of the other. Both units are substituted with a glucose molecule at the 7-position and a hydroxyethyl ferulate moiety at the 3-position.</p>
Luteolin-7-glucoside	 <p>The structure of Luteolin-7-glucoside is a flavone glycoside. It consists of a luteolin core with a glucose molecule attached at the 7-position. The luteolin core has hydroxyl groups at the 5, 6, and 8 positions.</p>
Apiginin -7- glucoside	 <p>The structure of Apiginin-7-glucoside is a flavone glycoside. It consists of an apigenin core with a glucose molecule attached at the 7-position. The apigenin core has hydroxyl groups at the 5 and 8 positions.</p>

I.10. Quelque Utilisation des feuilles d'olives :

La feuille d'olivier a été largement répandue dans la médecine folklorique pour plusieurs années dans les îles méditerranéennes et les pays européennes. Historiquement, cette matière végétale a été utilisée comme [19] :

- ✓ les remèdes traditionnels (remède de la fièvre).
- ✓ maladies tropicales (la malaria).
- ✓ momifier les pharaons.
- ✓ Antimicrobiennes.
- ✓ contre les rhumes.
- ✓ le paludisme.
- ✓ propriétés anti-inflammatoires.
- ✓ Normalise la tension [20].

I.11. Métabolites secondaires :

Les métabolites secondaires sont des molécules nécessaires à la défense de la plante contre les agressions extérieures. Ils sont produits en très faible quantité, et présentent une grande variété structurale (plus de 200 000 structures définies). Les produits naturels sont les principales sources de molécules bioactives [21].

Parmi les métabolites secondaires bioactifs présents dans les plantes :

- ✓ Les composés phénoliques : tanins, quinones, coumarines, flavonoïdes
- ✓ Les composés azotés : alcaloïdes
- ✓ Les terpènes

I.11.1. Définition des composés phénoliques :


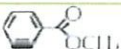
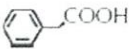
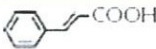
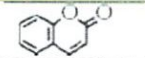

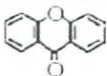
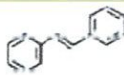
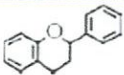
Le terme « polyphénol » a été introduit en 1980, en remplacement de l'ancien terme de « tanin végétal ». L'expression « **composés phénoliques** » est aussi employée avec la même valeur.

Les composés phénoliques, métabolites secondaires, forment le groupe des composés organiques phytochimiques le plus important dans le royaume des végétaux avec plus de 8000 structures phénoliques présents dans tous les organes de la plante [22]. L'élément structural de base est un noyau benzoïque auquel sont directement liés un ou plusieurs groupes hydroxyles, libres ou engagés dans une autre fonction chimique (éther, méthylique, ester, sucre...) [23].

I.11.1.1. Classification des composés phénoliques :

Les composés phénoliques des plantes sont répartis en différentes classes selon la structure de leur squelette de base (Figure I.6). Harborne et Simmonds (1964) ont classifié les composés phénoliques en groupes en se basant sur le nombre du carbone dans la molécule (tableau I.6) [24].

Tableau I.6 : Structure des squelettes des polyphénols [25]

Nombre de carbones	Squelette	Classification	Exemple	Structure de base
7	C6-C1	Acides phénols	Acide gallique	
8	C6-C2	acétophénonnes	Gallacetophénone	
8	C6-C2	Acide phénylacétique	Acide ρ -hydroxyphénylacétique	
9	C6-C3	Acides hydroxycinamiques	Acide ρ - coumarique	
9	C6-C3	Coumarines	Esculitine	
10	C6-C4	Naphthoquinones	Juglone	
13	C6-C1-C6	Xanthones	Mangiférine	
14	C6-C2-C6	Stilbènes	Resveratrol	
15	C6-C3-C6	Flavonoïdes	Naringénine	

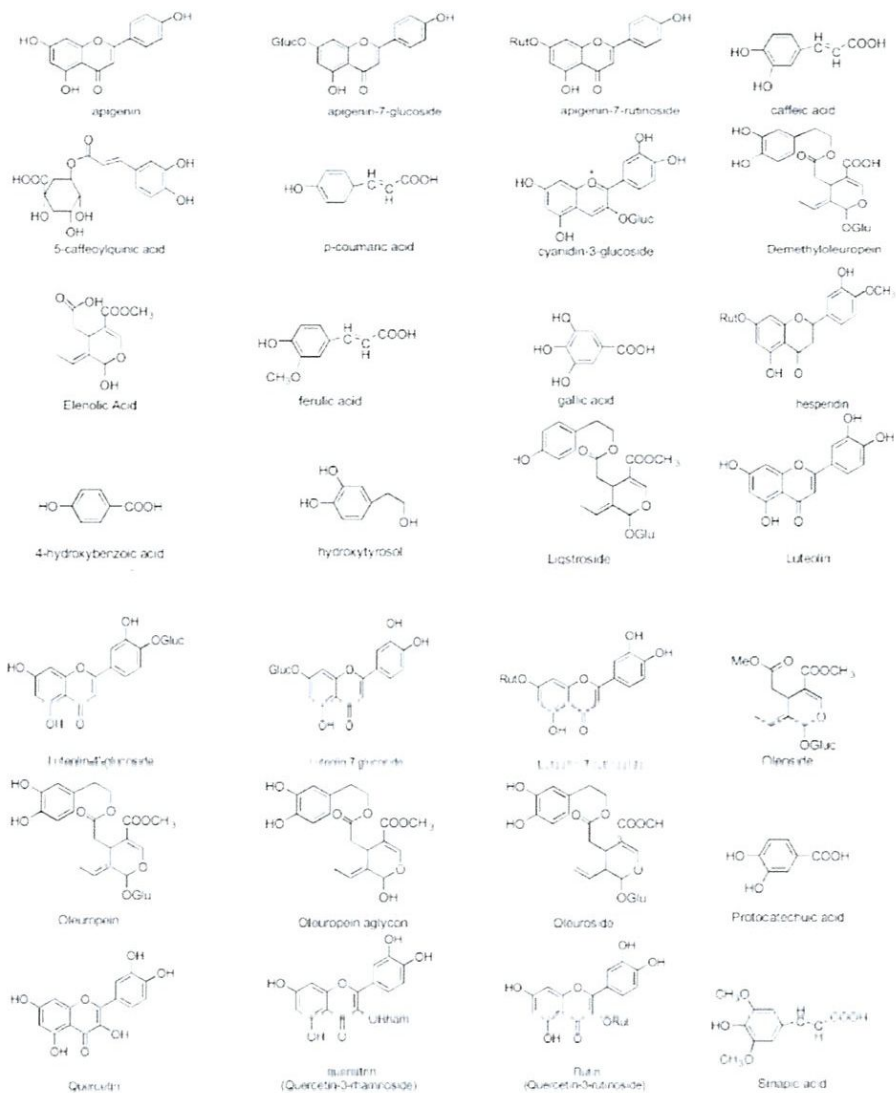


Figure I.11 : Structure chimique de quelques composés phénoliques identifiés dans les feuilles d'olivier [25]

I.11.1.2. Propriétés des polyphénols :

- ✓ Donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène (OH du phénol : acide)
- ✓ Caractère anti oxydant et piégeage des radicaux libres
- ✓ Chélation des ions métalliques (fer, cuivre,...)
- ✓ Solubilité : solvants polaires (selon leur structure). exemple : les flavonoïdes glycosylés sont hydrosolubles
- ✓ Solvants organiques : méthanol, éthanol, acétonitrile, isopropanol, n butanol, acétate d'éthyle et éther diéthylique (formes aglycones des flavonoïdes) acétone (anthocyanes)

I.11.2. Flavonoïdes :

Les flavonoïdes constituent le groupe le plus large des composés polyphénoliques (figure I.12). Ils sont classés en flavonols, flavones, flavanones, chalcones, flavanes, isoflavones, flavanols et anthocyanes. Du fait de leurs propriétés antioxydantes, liées à leur structure polyphénolique, les flavonoïdes ingérés avec nos aliments sont réputés pour protéger l'organisme contre les effets délétères des apports environnementaux oxydants [26, 27].

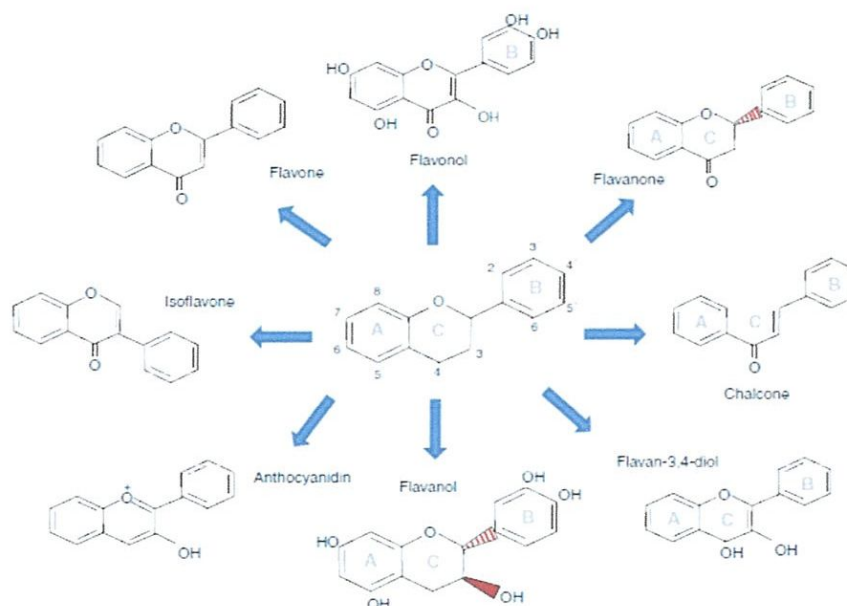


Figure I.12 : Les structures chimiques des principales familles de flavonoïdes [28]

I.11.3. L'oleuropéine:

Oleuropéine un composé Secoiridoïdes, est présent dans l'ensemble *Olea europaea* L (figure I.13). L'olivier et ses produits dérivés (huile d'olive, margines et grignons). Il est le plus abondant biophénols et le composé bioactif majeur dans feuilles d'olivier.

Plusieurs auteurs ont rapporté que les feuilles d'olivier sont source utile pour l'extraction de l'oleuropéine. L'oleuropéine possède de nombreux effets bénéfiques sur la santé humaine. Ainsi cette molécule est utilisée pour ces propriétés antioxydants, antimicrobiens, antiviraux, et anti-inflammatoires. En outre, l'oleuropéine possède un effet cardioprotecteur et neuroprotectrice. Des études *in vitro* ont démontré que l'oleuropéine agit comme un composé anti-tumoral, inhibe l'activité du facteur d'activation des plaquettes) et peut-être un modulateur du métabolisme. Il améliore aussi le métabolisme des lipides pour se protéger contre les problèmes d'obésité L'oleuropeine intervient dans le développement du

processus de l'auto-défense d'olivier contre l'attaque d'agents pathogènes et des insectes [29, 30].

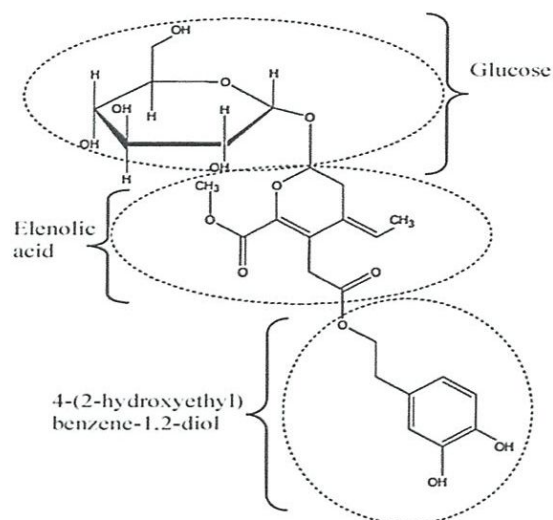


Figure I.13 : Structure moléculaire de l'oleuropéine

I.11.3.1. Les dérivés d'oleuropéine :

✓ hydroxytyrosol :

L'hydroxytyrosol pur est un liquide clair, sans couleur, insipide et il peut être hydrosoluble et liposoluble. Bien que ce composé représente un mineur constituant de l'extrait aqueux de la pulpe d'olive, aussi la fraction phénolique d'huile d'olive et les feuilles.

On le considère comme antioxydant phénolique intéressante dans l'huile et les feuilles de la formule chimique $C_8H_{10}O_3$. Elle contribue considérablement à la durée de conservation d'huile d'olive et empêche son auto oxydant [31].

✓ Tyrosol :

Tyrosol est un composé mineur des olives et feuilles d'olivier, à une odeur et un goût doux de formule chimique $C_8H_{10}O$ [32].

I.12. Conclusion :

Les pays méditerranéens, et en particulier l'Algérie, possèdent un patrimoine oléicole très important, la culture et l'industrie oléicole engendre des quantités énormes de feuilles d'olivier, généralement sous-exploitées. Des études scientifiques montrent des valeurs

ajoutées importantes des feuilles d'olivier, dont principalement leurs propriétés bénéfiques pour la santé humaine. Ceci nous a encouragées à étudier et proposer des voies de valorisation de cette biomasse renouvelable pour un développement durable du secteur oléicole et la contribution à la connaissance scientifique internationale dans ce domaine.

Références bibliographiques

- [1] Brochure ITAFV. Projet CFC/IOOC/04. Les sous-produits de l'olivier et la fertilisation des cultures fruitières et de la vigne.
- [2] ABDESSEMED SANNA, Contribution à la caractérisation et à l'identification des écotypes d'olivier *Olea europaea*. L dans la région des Aurès (2017).
- [3] <http://www.olivierdeprovence.com/odpce-fr/origines.php>
- [4] Ghedira K. L'olivier *Phytothérapie*, 6: 83–89 (2008).
- [5] Basim E., Basim H., Abdulai M., Baki D., Oztürk N. Identification and characterization of *Alternaria alternata* causing leaf spot of olive tree (*Olea europaea*) in Turkey. *Crop Protection*, 92:79-88 (2017).
- [6] [www.all about olive.com](http://www.allaboutolive.com)
- [7] Beck J.S., Danks F. Determinación del umbral de tratamiento para la mosca del olivo (*Bactrocera oleae* Gmel, Diptera, Tephritidae) en olivar destinado a la producción de aceite (1983).
- [8] Belhoucine S., Etude de l'éventualité d'un contrôle biologique contre la mouche de l'olivier dans cinq stations de la wilaya de Tlemcen. Thèse de magister, Univ. Tlemcen, 94 (2003).
- [9] Amouritti M. et Comet G., - La livre de l'olivier. Ed. Edi sud, 161 (1985).
- [10] Roque S, Entomologie oléicole. Ed. COI, 79 –360 (1959).
- [11] Rol R. et Jacamon M., Flore des arbres, arbustes et arbrisseaux. Ed. La Maison rustique, Paris, 51 (1988).
- [12] Maillard P., L'olivier. Comité technique de l'olivier section spécialisée de l'INVFLEEC. Paris, 137 (1975).
- [13] Pagnol J., l'olivier. Ed. Edition Aubanel 70.
- [14] Rebours, H. Situation actuelle de l'olivier en Algérie. Série économique numéro 36.6 (1948).

- [15] Civantos , L. valorisation des sous –produits de l’olivier , reunion du comité technique FAO , 143-14 (1983).
- [16] Benavente-Garcia, O., Castillo, J., Lorente, J., Ortuno, A., Del Rio, J. A., Antioxidant activity of phenolics extracted from *Olea europaea* L-leaves. *Food Chemistry*, 68(4): 457-462 (2000).
- [17] Altıok ,E.Recovery of phytochemicals (having –antimicrobial and antioxidant characteristics) from local plants these in chemical engineering Izmir institute of technology.
- [18] Pereira ,A-P., Ferreira, I., Marcillano, F., Valentao, P., .phenolic compound and antimicrobial Activity of olive(*olea europaea* L. Cv.corbansoca) leaves. *Molecules*, 12:1153-1162 (2007).
- [19] Lee, O-H, Lee, B., Lee, J; H-B, Son J-Y ;parck C-S., shetty , K ., kim ; Y-C. Assessment of phenolics – enriched extract and fraction of olive lean sand their antioxidant activities, *bio resource technology*, 100:6107-6113 (2009).
- [20] Dinde Djamel DJENANE1, Javier YANGÜELA2, Faiza DERRICHE1, Lydia BOUARAB1.Utilisation des composés de feuilles d’olivier comme agents Antimicrobiens; application pour la conservation de la viande fraîche, .Université Mouloud Mammeri. BP 17, 15000-Tizi-Ouzou.
- [21] Hartmann Thomas. From waste products to Eco chemicals: Fifty years research of plant secondary metabolism. *Phytochemistry*.68, Issues 22–24, 2831–2846 (2007).
- [22] Beta, T., Nam, S., Dexter, J.E. Sapirstein, H.D. Phenolic Content and antioxidant activity of Pearled Wheat and Roller-Milled fractions. *Cereal Chem.*, 82(4), 390-393(2005).
- [23] Brunton, J., *Pharmacognosio. Technique et documentation* Lavoisier, Paris, 278 (1993).
- [24] Harborne, J. B., Simmonds, N. W., *Biochemistry of Phenolic Compounds*, Academic Press, London. 101 (1964).
- [25] BENHAMMOU NABILA ; Activité antioxydant des extraits des composés phénoliques de dix plantes médicinales de l’Ouest et du Sud-Ouest Algérien, 7 (2011).

- [26] Benavente-Garcia, O., Castillo, J., Lorente, J., Ortuno, A., Del Rio, J. A., Antioxidant activity of phenolic extracted from *Olea europaea* L-leaves. *Food Chemistry*, 68(4): 457-462 (2000).
- [27] Derbel S, Ghedira k. Les phytonutriments et leur impact sur la santé. *Phytothérapie et nutrition*, 1: 28-34(2005).
- [28] Stoclet J.-C., Schini-Kerth V. Dietary flavonoids and human health. *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 69: 78–90 (2011).
- [29] Fraga Cesar G, Oteiza Patricia I. Dietary flavonoids: Role of epicatechin and related procyanidins in cell signaling. *Free Radical Biology & Medicine*, 51: 813–823 (2011).
- [30] Pereira, A. P., Ferreira, I.C.F.R., Marcelino, F., Valentão, P., Andrade, P.B., Seabra, R., Estevinho, L., Bento, A., Pereira, J.A., Phenolic Compounds and Antimicrobial Activity of Olive (*Olea europaea* L. Cv. Cobrançosa) Leaves. *Molecules*, 12: 1153-1162 (2007).
- [31] Hamdaoui, O, Removal of cadmium from aqueous medium under ultrasound assistance using olive leaves as sorbent. *Chemical Engineering and Processing*, 48: 1157-1166 (2009).
- [32] Sonie, M-G., Burdock ,G-A Christian ,MS ,.Bitler,CM,. Crea, R..Safety assessment of aqueous olive pulp extract as antioxidant or antimicrobial agent in food .*Food and Chemical Toxicology*, 44:903-915 (2006).

Chapitre 2

La corrosion et l'inhibition

Introduction :

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites : production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc.

Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans les accidents que peut provoquer (sécurité public en jeu) ainsi que le mauvais impact sur l'environnement [1].

II.1. Corrosion :

II.1.1. Généralités sur le phénomène de corrosion :

II.1.1.1. Définition de la corrosion :

Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés (physicochimiques, mécaniques, etc.) par interaction chimique avec le milieu environnant (figure II.1).

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible car il détruit le matériau et réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Mais d'un autre point de vue la corrosion est un phénomène bien venu, voir souhaité, car elle détruit et élimine un nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion (anodisation de l'aluminium, polissage électrochimique, etc.) [2].



Figure II.1 : Exemple de Corrosion d'un matériau

II.1.1.2. Classification de la corrosion :

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en trois grandes classes : chimique, bactérienne et électrochimique.

A. La corrosion chimique [3]:

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou corrosion à haute température.

Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques (figure II.2).

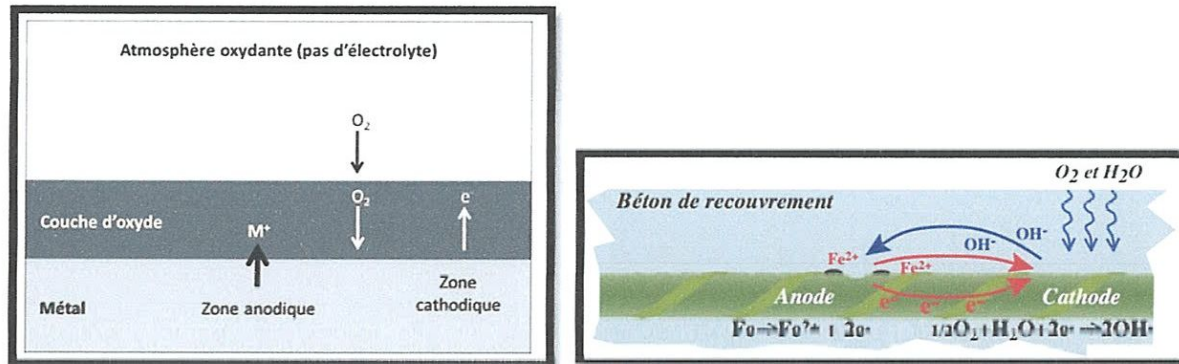


Figure II.2 : Mécanisme de la corrosion atmosphérique

B. La corrosion bactérienne [4]:

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de H_2SO_4 par certains types de bactéries) (figure II.3).

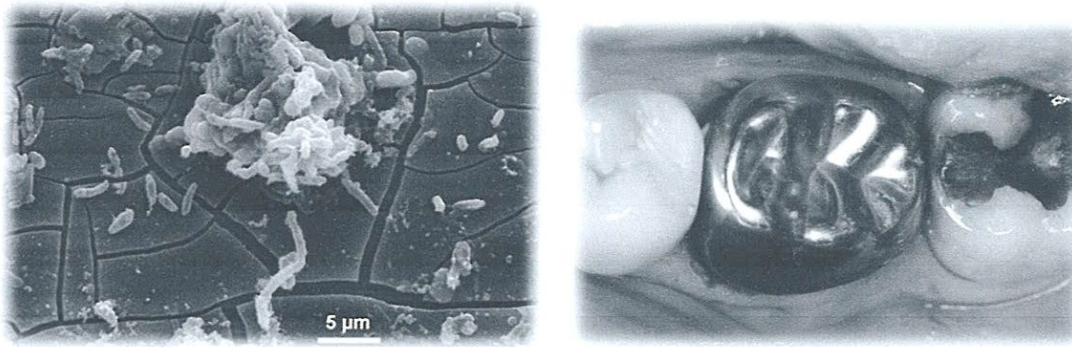


Figure II.3 : Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire

C. La corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes. La corrosion électrochimique fait appel à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H_2O , O_2 , H_2 , etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire (figure II.4). La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydo-réduction dont :

- la réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction «anodique»
- la réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction «cathodique»

Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables [5, 6].

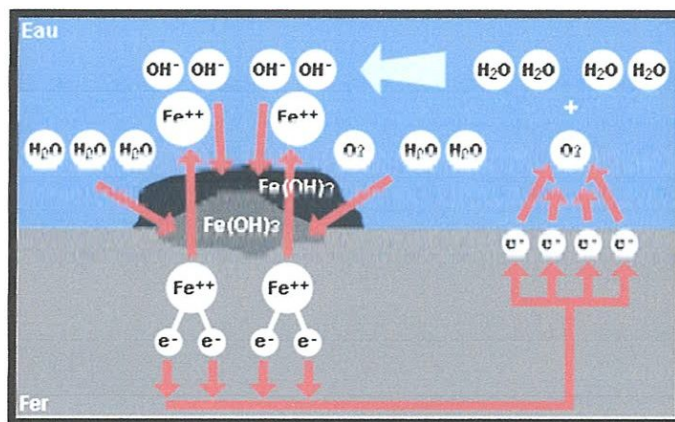
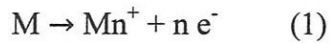


Figure II.4 : La corrosion en présence d'oxygène

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



- d'une cathode, siège de la réaction de réduction d'une espèce présente dans le milieu corrosif O_2 , H_2O ou H_2



La réaction anodique correspond à une production d'ions métalliques qui participe à la formation de composés solides, les produits de corrosion.

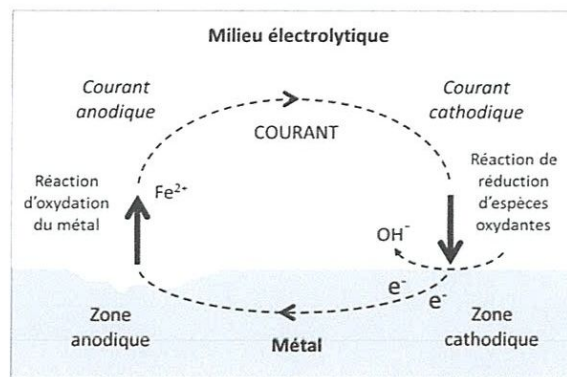


Figure II.5 : Principe général de la « pile de corrosion »
(Exemple pour l'acier au carbone) [7]

II.1.1.3. Condition nécessaire pour qu'un métal se corrode :

Pour qu'un métal puisse se corroder il est nécessaire (en absence de courant extérieur) qu'il existe dans la solution un oxydant qui possède un potentiel d'équilibre de réduction cathodique ($E_{eq,c}$) plus élevé que le potentiel d'équilibre de la réaction anodique du métal ($E_{eq,a}$), dans le cas contraire, il n'y aura pas de corrosion. La condition de corrodabilité est donc [8] :

$$E_{eq,c} > E_{eq,a}$$

Chacun des deux potentiels d'équilibre est donné par la relation de Nernst :

$$E_{eq} = E_0 + 2.3(RT/nF) \log(a_{ox}/a_{red})$$

Dans laquelle:

E_0 : le potentiel standard soit du métal ou de l'oxydant en solution.

R : la constante universelle des gaz parfaits.

T : la température.

n : nombre des électrons échangés.

F : = 96500C : charge électrique d'une mole.

a_{ox} : activité de l'espèce oxydante.

a_{red} : activité de l'espèce réductrice.

II.1.1.4. Principales formes de corrosion :

II.1.1.4.1. Corrosion généralisée ou uniforme :

La corrosion uniforme est la conséquence de l'oxydation sous forme d'ions, de tous les atomes constitutifs de la surface du matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. Ceci se traduit, à l'échelle macroscopique, par une diminution régulière de l'épaisseur de métal, par opposition à la corrosion localisée [9, 10].

II.1.1.4.2. Corrosion localisée (zonale) [11] :

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

A. La corrosion galvanique (bimétallique) [11]:

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 (figure II.6). Ce contact conduit à la formation d'une pile électrochimique entre les deux métaux ou alliage. Le métal le moins résistant, moins noble, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps.

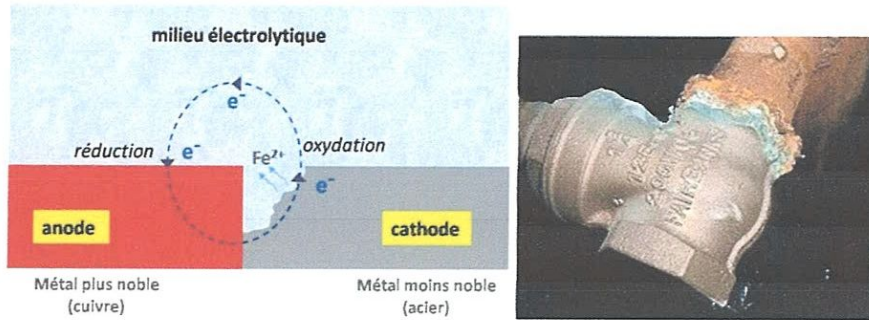


Figure II.6 : Corrosion galvanique résultante d'un assemblage de deux métaux différents : robinet en cuivre et conduite en acier galvanisé

B. La corrosion caverneuse (par crevasse) [10]:

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, 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 (figure II.7).

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.).

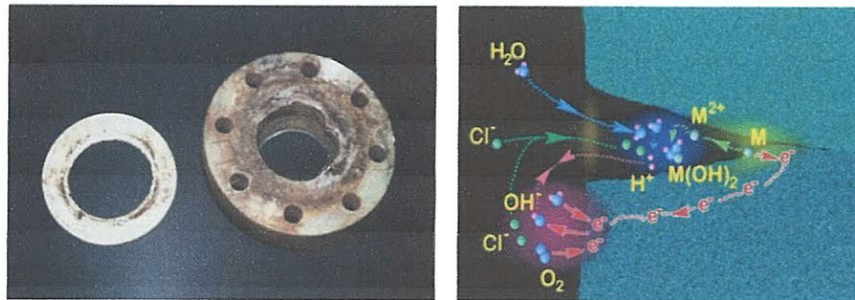
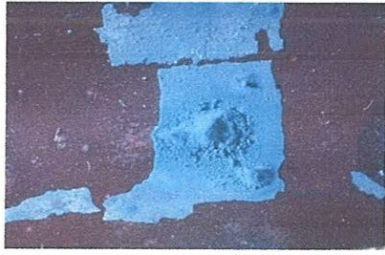


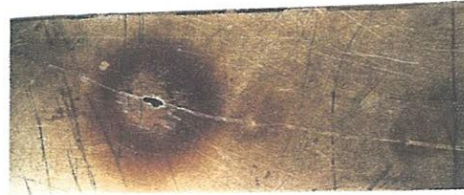
Figure II.7 : Aspect et mécanisme d'attaque de la corrosion caverneuse

C. La corrosion par piqûres [12]:

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. 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 (figure II.8).



Corrosion par piqûres de type I du cuivre dans de l'eau froide



Corrosion par piqûres sur la paroi d'une cuve en acier inoxydable austénitique Cr₁₈-Ni₁₀

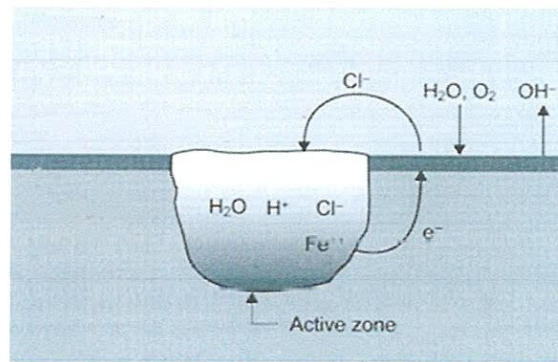


Figure II.8 : Représentation de la corrosion par piqûres de l'acier dans le béton

D. La corrosion intergranulaire [10]:

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. L'alliage se désagrège et perd toutes ses propriétés mécaniques (figure II.9). 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.).

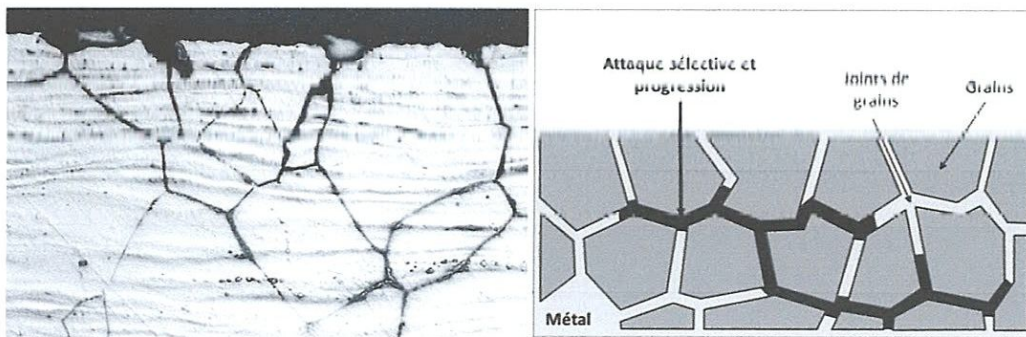


Figure II.9 : Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique

E. La corrosion sélective [2]:

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé, conduisant ainsi à la formation d'une structure métallique poreuse (figure II.10).

La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton est l'exemple le plus connu.

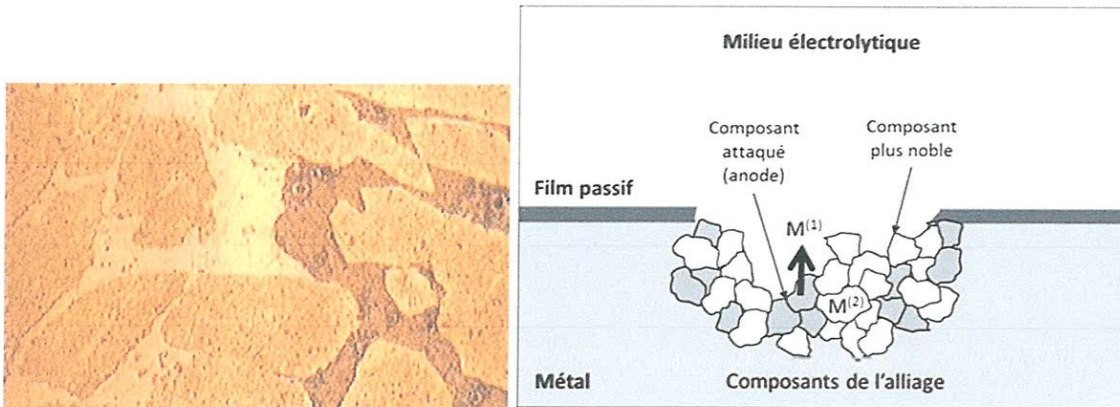


Figure II.10 : Mécanisme de la corrosion sélective d'un laiton (alliage cuivre-zinc)

F. La corrosion érosion [2]:

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.). 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) (figure II.11).

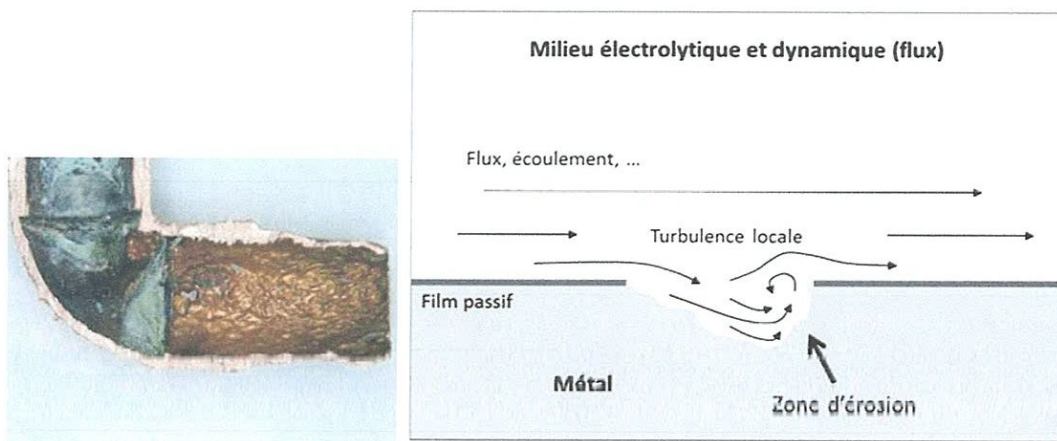


Figure II.11 : Aspect et mécanisme de la corrosion-érosion

G. Corrosion frottement (tribocorrosion) [2]:

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. 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 (figure II.12).

En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion.

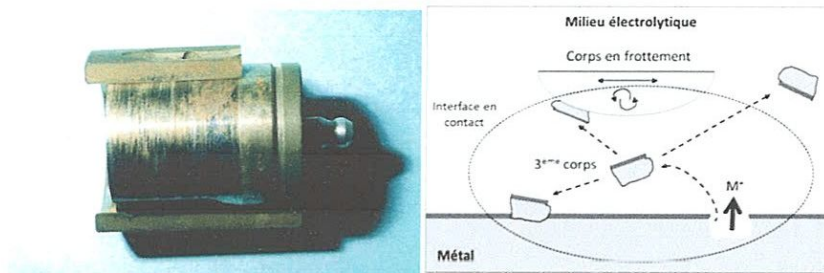


Figure II.12 : La tribocorrosion

H. La corrosion sous contrainte [12]:

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. 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 (figure II.13).

Ce sont les contraintes de tension, d'où le nom donné parfois à ce mode de corrosion, qui sont dangereuses. Les contraintes de compression exerçant au contraire une action protectrice [13].

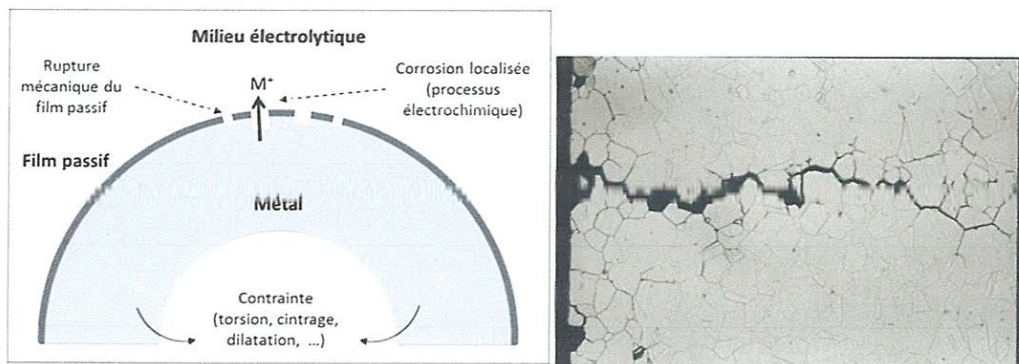


Figure II.13 : La corrosion sous contrainte

II.1.1.5. Origines des différents types de corrosion:

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs qui peuvent être classés en (04) groupes [14]:

- ✓ 1er Groupe : composition chimique de l'environnement
 - teneur en O₂.
 - pH.
 - température.
 - Pression.
 - addition d'inhibiteurs.
 - concentration des réactifs.
- ✓ 2e Groupe : composition chimique et microstructure du matériau
 - composition de l'alliage.
 - procédé d'élaboration.
 - impuretés et inclusions.
 - traitements thermiques.
 - traitements mécaniques.
- ✓ 3e Groupe : facteurs dépendent des modes d'emploi
 - état de surfaces.
 - forme des pièces.
 - sollicitations mécaniques.
 - procédés d'assemblage.
- ✓ 4e Groupe : facteurs dépendent du temps
 - Vieillessement.
 - tensions mécaniques (contraintes, etc.).
 - température.
 - modification des revêtements protecteurs.

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal / milieu.

II.1.1.6. Importance économique de la corrosion :

Les conséquences de la corrosion sur le plan économique et social peuvent être

résumées dans les points suivants :

- ✓ Pertes directes : remplacement des matériaux corrodés et des équipements dégradés,
- ✓ Pertes indirectes : couts des réparations et pertes de production (temps),
- ✓ Mesures de protection : inspections, entretiens, etc.

La diversité des coûts rend toute estimation des charges économiques dues à la corrosion difficile et incertaine. Cependant, il s'agit sans aucun doute de montants assez élevés [15].

II.1.1.7. Les méthodes d'évaluation de la corrosion :

Les méthodes d'évaluations de la corrosion sont très nombreuses, mais les plus utilisés et les plus citées dans la littérature dans le cas de l'inhibition de la corrosion des métaux en milieu HCl sont les suivantes :

- ✓ La gravimétrie (ou la perte de masse)
- ✓ Les techniques de polarisation potentiodynamique
- ✓ La voltamétrie cyclique
- ✓ La spectroscopie d'impédance électrochimique
- ✓ Méthode d'évolution de l'hydrogène
- ✓ Méthode thermométrique [16]

II.1.1.7.1. La méthode de gravimétrie :

La gravimétrie repose sur la mesure directe de la perte de masse ($m_i - m_f$) subie par un substrat de surface S , supposée homogène, pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. L'attaque est supposée répartie uniformément sur la surface.

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S.t}$$

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

S : La surface exposée en cm^2 .

t : Le temps d'exposition dans la solution en heure.

V_{corr} : exprimée en $(\text{g.cm}^{-2} .\text{h}^{-1})$.

II.2. Inhibition de la corrosion

II.2.1. Introduction :

Plusieurs méthodes sont disponibles pour empêcher ou retarder la corrosion des matériaux métalliques, l'utilisation des inhibiteurs est l'une des meilleures techniques qui assure leur protection lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le milieu acide chlorhydrique. Les huiles et les extraits de plantes sont devenus une source d'inhibiteurs, écologiques qui garantissent une efficacité élevée à un prix moins cher. Ces types d'inhibiteurs ne contiennent ni des métaux lourds, ni des composés toxiques et ils sont biodégradables donc. On va essayer d'extraire un composé qui a une efficacité inhibitrice dans le milieu acide chlorhydrique.

II.2.2. Inhibiteur de corrosion :

Conformément à la définition donnée par la « National Association of Corrosion Engineers » (NACE) "un inhibiteur c'est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration" [17]. La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée soit en limitant les réactions chimiques ou électrochimiques (c'est-à-dire agissant sur le processus anodique, le processus cathodique ou les deux) soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte, en fait en modifiant l'interface matériau/milieu [18]. La protection par un inhibiteur de corrosion à la surface du matériau peut être: une protection permanente ou une protection temporaire (pendant une période, par exemple pendant le stockage) [19].

II.2.3. Les classes d'inhibiteurs :

Des nombreuses substances présentent une action inhibitrice (figure II.14), ces substances se distinguent selon [20, 21] :

- ✓ Le mécanisme d'action électrochimique (anodique ou cathodique)
- ✓ Le mécanisme d'interface (adsorption sur le métal ou formation d'un film)
- ✓ La nature des molécules inhibitrices (organique ou inorganique)
- ✓ Par domaine d'application

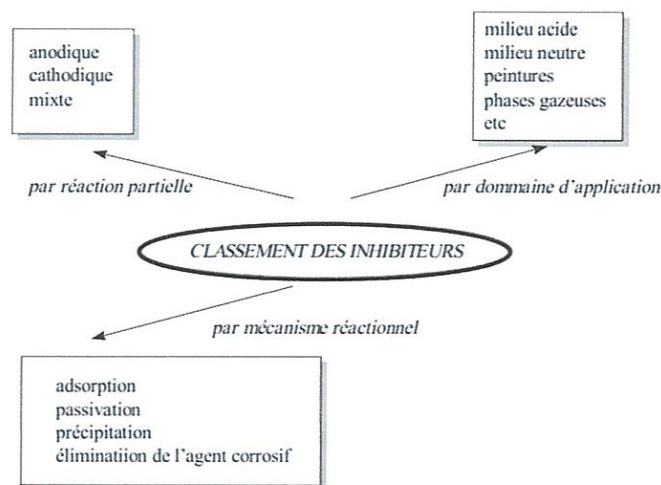


Figure II.14 : Classement des inhibiteurs de corrosion

II.2.3.1. Mécanismes d'action électrochimique :

On différencie trois types d'inhibiteurs, selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles [22]:

- Les inhibiteurs anodiques
- Les inhibiteurs cathodiques
- Les inhibiteurs mixtes

A. Inhibiteurs anodiques : (b)

Les inhibiteurs anodiques causent un déplacement de potentiel de corrosion dans le domaine cathodique (vers le sens positif) en réduisant la surface anodique. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion profonde « par piqûre » (figure II 15).

B. Inhibiteurs cathodiques : (a)

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide). Un inhibiteur cathodique au contraire, diminue la densité de courant partiel cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif.

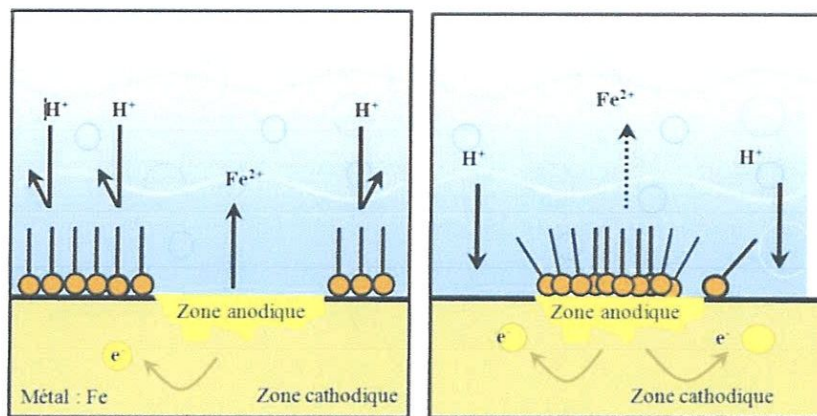


Figure II.15 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide

C. Inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion. Ils ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques [23].

II.2.3.2. Mécanisme réactionnel :

Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs [24].

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur par :

- ✓ L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif, dans ce cas, qui est essentiellement celui des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordiale (adsorption).
- ✓ Par ajout des agents qui augmentent le pH près de la surface métallique et favorisent la passivation dans certains cas. Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion (passivation).
- ✓ La formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique (précipitation).

II.2.3.3. Domaine d'application :

Souvent les inhibiteurs sont classés selon leur domaine d'application [25] :

- En milieu aqueux : les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autre, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement.
- En milieu organique : de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannins.
- Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

II.2.3.4. Mécanismes d'action interraciaie :

Selon le mode de fixation sur la surface métallique, on distingue deux types d'inhibiteurs : Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels des molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat [26].

II.2.3.5. Efficacité inhibitrice :

L'efficacité inhibitrice (E%) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E(\%) = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100$$

V_{corr} : la vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

V_{inh} : la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur.

II.2.4. Fonctions essentielles :

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales:

- ✓ diminuer la vitesse de corrosion d'un métal, sans modifier les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique.

- ✓ 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.
- ✓ Être compatible avec les normes de non-toxicité.
- ✓ Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles [27].

II.2.5. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité.

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. La première, encore appelée adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- ④ Les forces de dispersion (Van der Waals) toujours présentes,
- ④ Les forces polaires, résultant de la présence de champ électrique,
- ④ Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

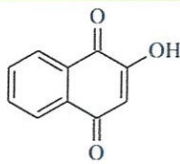
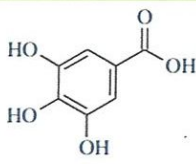
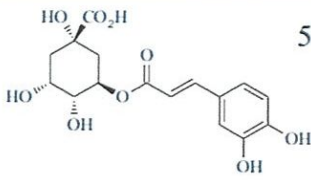
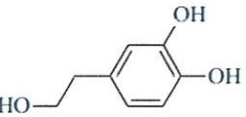
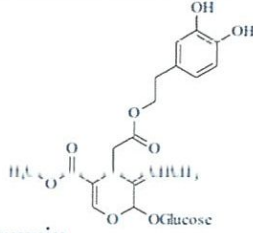
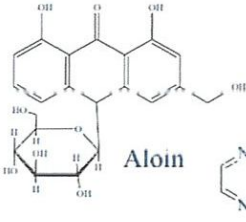
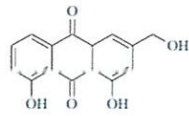
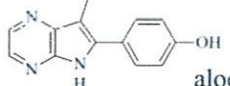
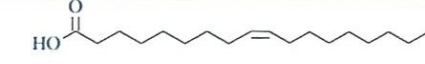
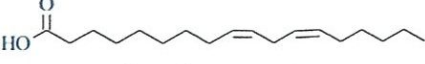
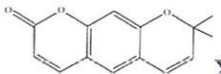
II.2.6. Inhibiteur verts :

Un grand nombre de composés organique ont étudiés pour examiner leur potentiel d'inhibition de corrosion. Toutes ces études révèlent que les composés organiques, en particulier ceux qui contiennent les atomes N, Set O; ont montré une efficacité d'inhibition significative ; mais, malencontreusement, la plupart de ces composés sont non seulement coûteux mais aussi toxiques pour les êtres vivants. Ces effets toxiques ont conduit à envisager l'utilisation de produits naturels écologiques et inoffensifs comme agents.

Anticorrosion. Très récemment de nombreuses écologiques inhibitrices de corrosion ont été développées, allant des terres rares [28, 29] aux composés organiques [30].

Ainsi de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs. A ce jour ; plus 4000 articles traitent des extraits naturels de plantes comme inhibiteurs de corrosion [31].

Tableau II.1: Exemple des inhibiteurs vert [32]

Source de l'inhibiteur	Ingrédients Active	Type du métal
Henna (<i>Lawsonia inermis</i>) (Extrait de feuilles)	 Lawsonone  l'acide gallique	Acier
Café moulu	 5-caffeoylquinic acid	Acier
Olivier (<i>Olea europaea</i> L.) (Extrait de feuilles)	 Hydroxytyrosol  Oleuropein	Acier
<i>Aloe vera</i> (Extrait de feuilles)	 Aloin  aloe emodin  aloe emodin	Zinc
<i>Citrus aurantiifolia</i> (Extrait de feuilles)	 Oleic acid  Linoleic acid  Xanthyletin	Acier

II.2.7. La biodégradabilité des inhibiteurs verts :

Un produit est dit biodégradable si après usage, il peut être décomposé (digéré) naturellement. La biodégradabilité est un des paramètres les plus importants pour caractériser l'impact environnemental d'un produit organique. Elle dépend d'une part de la faculté d'être dégradé et d'autre part de la vitesse de la digestion du produit dans le milieu biologique. Par

exemple, une feuille de plante est biodégradable à 100 % en quelques semaines alors qu'une bouteille plastique nécessite environ 400 ans.

La biodégradation se traduit chimiquement par un processus de simplification progressive de la structure chimique d'un composé organique avec la minéralisation du carbone (sous forme de dioxyde de carbone) et l'obtention de métabolites de plus faible poids moléculaire. Toutefois, la capacité de l'écosystème à absorber les produits biodégradables est limitée, créant ainsi un risque d'engorgement comme par exemple l'eutrophisation des étangs (pollution aux nitrates en raison d'un excès de matières biodégradables azotées).

II.2.8. Phénomène d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène dans lequel les atomes ou les molécules d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance et elle peut être définie autrement comme étant le phénomène d'enlèvement des molécules (ou d'atomes) d'une espèce gazeuse ou liquide par la surface d'un solide.

II.2.8.1. Facteurs influencent l'adsorption d'inhibiteur :

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

- Type d'adsorption (physique et la chimisorption).
- Structure moléculaire des inhibiteurs.
- Influence de la densité électronique.
- Influence de la concentration [33].

II.2.8.2. Modélisation des isothermes [34, 35]:

De nombreuses modélisations sont utilisées pour décrire analytiquement les courbes d'isotherme d'adsorption, les plus utilisées sont celles des Freundlich et de Langmuir.

II.2.8.2.1. Isotherme de Langmuir :

C'est le modèle le plus répandu fondé par Langmuir en 1916. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

- La surface solide contient un nombre déterminé de sites d'adsorption et chaque site contient une espèce adsorbée.

- Les espèces ne réagissent pas entre elles c'est-à-dire que les interactions latérales entre les molécules d'inhibiteur sont absentes.
- Tous les sites d'adsorption équivalents thermodynamiquement et l'énergie d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement θ de la surface. Cela signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites du métal [36].

Dans ce cas, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1 - \theta)$.

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé.

$$V_{des} = K_{des} \theta$$

A l'équilibre les deux vitesses sont égales :

$$(1 - \theta)C_{inh} = K_{des}\theta$$

Soit :

$$\theta = \frac{K C_{inh}}{1 + K C_{inh}}$$

Dans cette équation, K désigne le coefficient d'adsorption qui est égale à :

$$K = \frac{K_{ads}}{K_{des}}$$

L'équation peut être écrite sous deux formes linéaires :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K C_{inh}$$

Où :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh}$$

Le tracé de $\frac{C_{inh}}{\theta}$ en fonction de la concentration de l'inhibiteur C_{inh} est une droite de pente égale à l'unité.

II.2.8.2.2. Isotherme de Temkin :

L'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire de θ : les constantes de vitesse sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées. L'équation de l'isotherme est :

$$b \cdot C_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp(-a(1-\theta))}$$

b : coefficient d'adsorption ; θ : taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$)
 C_{inh} : concentration de l'inhibiteur ; a : une constante d'interaction entre les particules adsorbées.

II.2.8.2.3. Isotherme de Frumkin :

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} \exp(-f\theta) = K_{ads} \cdot C_{inh}$$

Où K_{ads} est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption, C_{inh} est la concentration en produit adsorbé et f est un paramètre relié à la variation de l'énergie libre d'adsorption avec θ . L'allure de la courbe θ en fonction de $\ln C$ a la forme d'un « S ». Ce type d'isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface. La constante K_{ads} est reliée à l'énergie d'adsorption par la relation suivante :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right)$$

II.2.8.3. Domaines d'application des inhibiteurs

Souvent on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application [37]. En effet, ils sont utilisés en milieu acide pour éviter principalement l'attaque chimique de l'acier et en milieu neutre pour protéger les circuits d'eau de refroidissement.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont employées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence. Les inhibiteurs pour peintures, tels les pigments inorganiques ou les tannins jouent également un rôle important.

Pour les phases gazeuses, on emploie les inhibiteurs de corrosion pour une protection temporaire des différents objets emballés pendant le transport et stockage [38].

Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude. En particulier, pour la protection des métaux et alliages ferreux, les inhibiteurs à base de groupements amines ou d'acides carboxyliques (voire les deux combinés), présentent des pouvoirs protecteurs satisfaisants et sont actuellement largement utilisés, notamment en raison de leur faible toxicité vis-à-vis de l'environnement [2].

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grands nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal.

En plus des méthodes gravimétriques qui reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et qui reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état réel, les méthodes électrochimiques présentant une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion.

Références bibliographiques

- [1] Djouhri Mohamed Seddik ; Chiba El Hocine. Effets des Paramètres d'Electrodéposition sur les Revêtements Composites Ni-P-Al₂O₃ (2017).
- [2] Hakim BENSABRA, Corrosion et Protection des Métaux (2016).
- [3] K. Rouibah, Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle, mémoire de magistère (2003).
- [4] S. Pineau, I. Dupont, Matériaux et techniques, 9-10 (2002).
- [5] Dieter LANDOLT, Corrosion et chimie de surfaces des matériaux, Presse polytechniques et universitaires Romandes, première édition (1993).
- [6] François COEURET, Alain STORCK, Elément de Génie Electrochimique, Technique & Documentation-LAVOISIER (1993).
- [7] <http://www.accoast.fr/technique-et-formation/dossiers-techniques/123-la-corrosion-des-materiaux-metalliques-en-eau-de-mer>.
- [8] IDIR Brahim ; Protection d'une fonte de synthèse (Fe-Ti-C) contre la corrosion dans divers milieux acides inorganique (2011).
- [9] A. Ciamant, Document sur la corrosion, Mars (2003).
- [10] H.P. Hack, D. Taylor, Metals Handbook, Corrosion, A.S.M., Metals Park, Ohio, 13: 234-238 (1990).
- [11] J.J. Lamoureux, « Précis de corrosion », édition Beau chemin, canada (1994).
- [12] M.J. Pryor, D.J. Astley, R.A. Jaman, G.T. Burnstein, Corrosion, 3rd ed, Oxford, 1: 212-243 (1995).
- [13] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic, J. Appl. Electrochem, 30 : 823 (2000).
- [14] J . Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Tibot, Processus et Facteurs de la Corrosion des Métaux et Alliages, Métallurgie Générale, Paris, Edition Masson (1969).

- [15] Fabien MIOMANDRE, *Electrochimie, Des Concepts aux Applications*, Edition Dunod, Paris (2005).
- [16] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi. *Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique* (2013).
- [17] NACE, *Glossary of corrosion Terms, Materials Protection*, 79-80 (1965).
- [18] J. P. MILLET, *Durabilité et corrosion (cours Master Science et Technologie des Matériaux)*, Pitesti (2008).
- [19] M. ABRUDEANU, M.GAVRILĂ, *durabilité et corrosion - technique de laboratoire*, Pygmalion, Pitesti (1997).
- [20] H. NORMAN, E., *Scope and importance of inhibitor technology*, *Corrosion, NACE* , 28-41 (1973).
- [21] S. ZAMFIR, R. VIDU, V. BRÎNZOI, *corrosion des matériaux*, 230 (1994).
- [22] C. Fiaud, *Inhibiteurs de Corrosion, M160, Technique de l'Ingénieur* (2000).
- [23] D. LANDOLT. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 12 (1997).
- [24] A.JAYARMAN, *Corrosion Inhibitions in hydrocarbon systems*, *corrosion* 96, 221 *NACE international*, Houston, TX (1996).
- [25] F. BENTISS *Thèse Synthèses Et Etudes Physicochimiques Des Inhibiteurs Organiques De Corrosion En Milieu Acide* (1999).
- [26] R. Lopes, G. Dominguez, J. Gonzalez, J. Uruchurtu, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 ; 477 – 489 (2013).
- [27] X. Jiang, Y. Zheng, W. Ke, *Corros. Sci.* 47 2636–2658 (2005).
- [28] M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, M. A. Rodriguez Chacon, *Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminum alloys : a review*”, *corros. Sci.* 40:1803-1819 (1998).

- [29] M. A. Areas ; A Conde ; J . J. Damborenea ; "Cerium a suitable green corrosion inhibitor for tinplate" ;Corros. Sci. 44: 511–520 (2002).
- [30] E. Cano. p..pinilla ;J.polo. P .J. M. Bastidas ;"Copper a suitable green corrosion inhibition by fast green ;fuchsin acid and basic compound in citric acid solution". Mater.Corros, 54: 222–228 (2003).
- [31] P .B Raja ; M. G. Sethuraman ; "Natural product as corrosion inhibitor for metals in media—a review" ; Mater. Lett, 62:113 (2008).
- [32] D. Benmessaoud Left*, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi. Huiles et Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique (2013).
- [33] J.G.N. Thomas, Proceeding 5th European Symposium on Corrosion inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, 453 (1980).
- [34] L, Langmuir, journal of American Chemical society, 40: 1361 (1918).
- [35] H .Freundlich ,Colloid and Capillary chemistry , Methuen ,London (1926).
- [36] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli et M.Musiani J. App. Electrochem, 18: 384 (1988).
- [37] C.Mcintyre, G.Ponticello, J.Liverton, S.O'Keefe, E. O'neill, Bioorg. Med. Chem. Lett., 12: 689 (2002).
- [38] M. Bouklah, N. Benchat, B. Hammouti, A. Aouniti and S. Kertit, Mater. Letters., 60 (1901)

Chapitre 3

Techniques d'étude et conditions expérimentales

III. Introduction :

Ce chapitre donne un exposé succinct de l'ensemble des techniques expérimentales employées dans le cadre de cette étude, et une description au matériau utilisé et les conditions nécessaires.

Dans cette partie expérimentale, deux axes ont été envisagés :

- ④ **La première partie** : Concerne l'extraction des composés phénoliques par deux méthodes d'extraction (la macération et l'ultrason).
- ④ **La deuxième partie** : Concerne l'étude de l'effet d'inhibition de la corrosion de ces extraits sur un acier type A9.

III.1. Matériel biologique :

III.1.1. Feuilles d'olivier :

Les travaux ont été effectués sur des échantillons de feuilles d'olivier de 2 variétés Algériennes « Chemlal et Rougette ». Ces feuilles ont été collectées dans la région de Guelma durant le moi Janvier 2018. Ensuite, elles sont séchées à l'abri de la lumière et de l'humidité et à température ambiante durant 15 jours.

Une fois séchée, la matière végétale a été broyée à l'aide d'un broyeur à hélice, de type « moulin à café électrique », on a utilisé un tamis 0.355 mm pour éliminer les grosses particules (figure III.1).

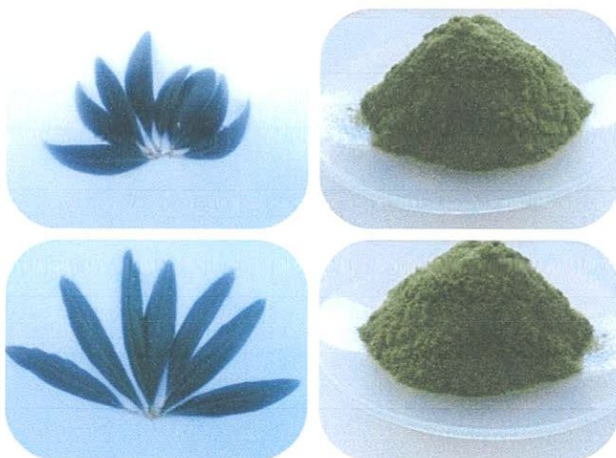


Figure III.1 : Les feuilles et les poudres de Chemlal et Rougette

III.2. Echantillon :

L'acier qui nous avons retenue dans notre étude est un acier chimique élémentaire en pourcentage est indiquer dans le tableau III.1 s

Tableau III. 1 : Composition chimique de l'acier A9

Composant	Acier	C	Mn	Si	P	S	Al	Cu	Cr	Ni	Fe
Pourcentage %	A9	0.1	0.29	0.04	0.004	0.005	0.07	0.034	0.007	0.011	99.439

III.2. Préparations d'échantillons :

Le matériau a été découpé en plaques de dimensions 2.9 cm x 0.9 cm x 0.3 cm (figure III.2). Pour obtenir des résultats fiables, chaque plaque subit avant chaque essai un polissage de la surface au papier abrasif de granulométric de plus en plus fines : 2000 / 1500/ 1200 / 400 / 220 / 120 / 100/80 (figure III.3).



Figure III.2 : Les pièces acier A9 utilisés

III.3. Extraction solide liquide des molécules actives :

Dans les processus d'extraction et de séparation de molécules spécifiques (molécules actives) présentes dans un milieu solide, l'opération fait souvent appel, d'un point de vue technologique, à la diffusion au sein du solide d'un fluide (liquide) porteur, dit solvant d'extraction;. Cependant, le solvant, capable de « mettre en solution » un ou plusieurs composants solides, cristallisés ou liquides, dénommé soluté, génère une solution ou un extrait (solvant+soluté) [1]. Le transfert de ces molécules actives recherchées, vers le milieu extérieur a lieu grâce à une diffusion ayant pour élément moteur le gradient de concentration en soluté entre la solution au voisinage intime de la phase solide (plus concentrée) et la phase

liquide. A la fin de l'opération, le système tend vers l'équilibre et la diffusion est quasi nulle. Par contre si la phase liquide est continuellement renouvelée, la diffusion se poursuit jusqu'à épuisement de la phase solide [2].

A la fin de l'opération, le solide épuisé, appelé résidu, inerte ou insoluble, contient très peu ou pas de soluté. En règle générale, c'est la solution qui constitue la phase noble, mais il se peut que ça soit le résidu solide insoluble qui présente la vraie valeur [3].

III.3.1. Méthode d'extraction :

Le travail est effectué avec deux méthodes d'extraction :

- ④ **Macération** : 30 g de poudre de chaque variété « Chemlal et Rougette » sont ajoutés au 100 ml du mélange méthanol/eau (80/20) durant 72 heures. Les solutions obtenues sont ensuite filtrées avec papler Whaiman (1).
- ④ **Assisté par Ultrason** : 10 g de poudre de chaque variété « Chemlal et Rougette » sont ajoutés au 100 ml du mélange méthanol/eau (80/20) puis il est introduit dans bain d'ultrasons pendant 20 min.



Figure III.3 : Filtration d'extrait de feuille d'Olivier

Après filtration (figure III.4), la phase liquide obtenue est transmise dans l'évaporateur (figure III.5) à température au voisinage de 40°C pendant 1 heure (Tableau III.2).

Tableau III. 2 : Les mesures effectuées pour chaque méthode

méthodes	Macération		Ultrason	
variétés	Chemlal	Rougette	Chemlal	Rougette
Masse de la poudre (g)	30	30	10	10
Température évaporateur (°C)	40	40	41	41

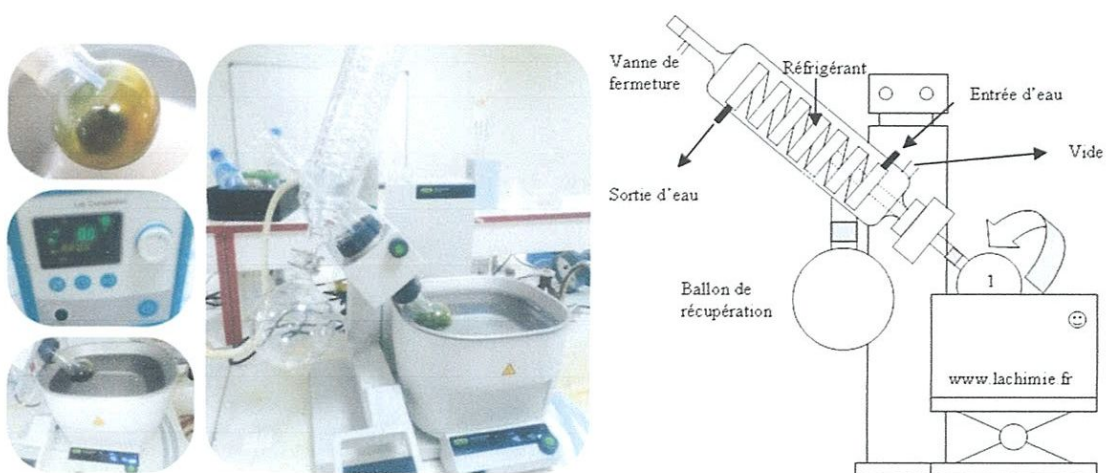


Figure III.4 : Évaporateur rotatif du model « Buchi Rotavapor R-300 Evaporation Systems »

Tous les extraits sont conservés dans des bouteilles en verre opaque dans l'obscurité et à température ambiante jusqu'à le jour de l'analyse (figure III.6).



Figure III.5 : Extrait de feuille d'olivier

III.4. Tests d'identification :

A. Flavonoïdes : Réaction à la cyanidine

1 ml de chaque extrait est ajouté à 100 µl de HCl concentré et que magnésium. La présence des flavonoïdes est confirmée par l'apparition de la orange [4].

B. Tanins :

À 1 ml de l'extrait est ajouté 200 µl de FeCl_3 1 %. La présence des tanins est indiquée par une coloration verdâtre ou bleu-noir [4].

C. Polyphénols :

La réaction au chlorure ferrique (FeCl_3) a permis de caractériser les polyphénols. A 2 ml de l'extrait, nous avons ajouté une goutte de solution de chlorure ferrique à 2 %. L'apparition d'une coloration bleu-noirâtre ou verte plus ou moins foncée fut le signe de la présence de polyphénols [5].

III.5. Dosage de la concentration en phénols totaux :

Les phénols totaux sont dosés par la méthode colorimétrique de Folin-Ciocalteu avec spectrophotométrie UV-visible.

Le dosage des polyphénols totaux a été effectué par une méthode adaptée par Singleton et Ross (en 1965) avec le réactif de Folin-Ciocalteu [6].

Le protocole du dosage des phénols totaux consiste à mélanger 1 ml d'extrait avec 1 ml du réactif de Folin-Ciocalteu Après 5 min à Température ambiante, 10 ml d'une solution de Na_2CO_3 (7%) est ajouté.

Après 1 heure de la réaction, à température ambiante. L'absorbance est mesuré à 750 nm.

La teneur des composés phénoliques a été déterminée en se référant à la courbe d'étalonnage obtenue avec l'acide gallique et 1 ml d'échantillon (figure III.7).



Figure III.6 : Produits utilisés pour le dosage des polyphénols

III.6. Méthode par perte de masse :

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface S , pendant le temps t d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante.

A. Milieu corrosif :

La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl 1M), obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 37 %.

B. Protocole :

Les essais de perte de poids sont effectués en fixant un échantillon sur un file support en polymère dans un bêcher contenant 50 ml de HCl (1M). Les échantillons sont pesés après et avant chaque essai (figure III.8).

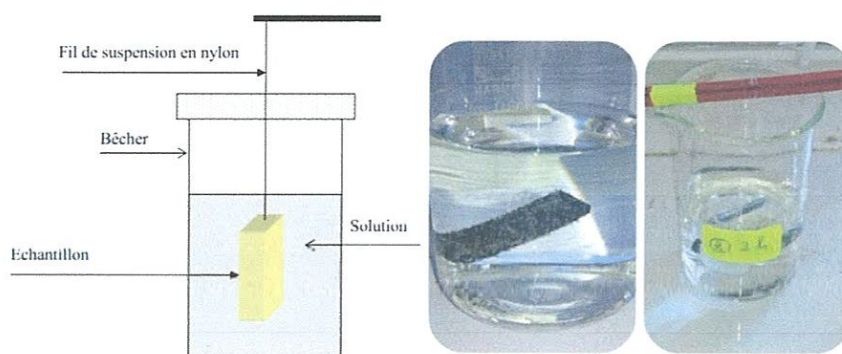


Figure III.7 : Dispositif pour l'étude gravimétrique

C. Mesure la vitesse de corrosion :

La vitesse de la corrosion est déterminée par la formule suivante :

$$\Delta m = m_0 - m_1$$

$m_0(g)$: la masse de l'échantillon avant l'essai.

$m_1(g)$: la masse de l'échantillon après l'essai.

$\Delta m (g)$: la perte de masse de l'échantillon.

La vitesse de corrosion (V) est déterminée par l'équation suivante :

$$V = \frac{\Delta m}{S t}$$

V : La vitesse de corrosion ($g.cm^{-2}.h^{-1}$).

Δm : la perte de masse en (g).

S : la surface exposée en (cm^2).

t : le temps d'exposition dans la solution (h)

III.6.1. Effet du temps sur la vitesse de la corrosion :

La vitesse de corrosion est déterminée pendant différents temps d'immersion (1h /2h /3h), à température égale à 25°C (figure III.9).

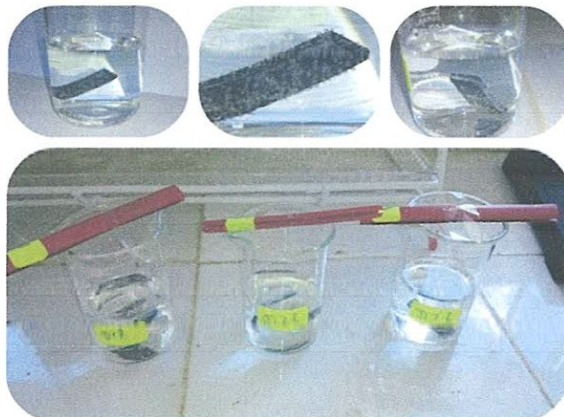


Figure III.8 : Essai de la corrosion

III.6.2. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse de la corrosion :

Afin de tester l'influence de la masse d'inhibiteurs sur la vitesse de corrosion, différentes prises de poids ont été effectuées dans un volume constant de HCl (figure III.10).

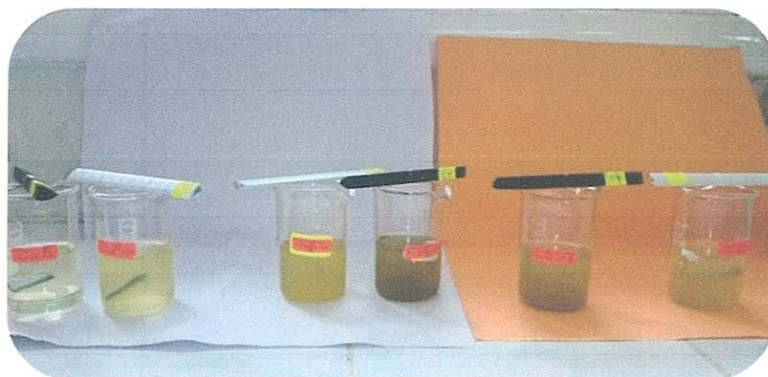


Figure III.9 : Essai d'inhibition de l'extrait obtenu

III.6.2.1. L'efficacité inhibitrice :

L'efficacité inhibitrice (E%) des composés étudiés est calculée en utilisant la relation suivante :

$$E\% = \frac{V - V_{inh}}{V} \times 100$$

V et V_{inh} représentent respectivement les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur.

III.6.3. Effet de la température sur l'efficacité d'inhibiteur sur la corrosion :

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice, On a plongé trois béchers contenant l'acier et l'extrait de chaque variété dans un Bain marie isotherme à différentes températures 30, 40 et 50°C et pendant un temps bien déterminé (figure III.11).

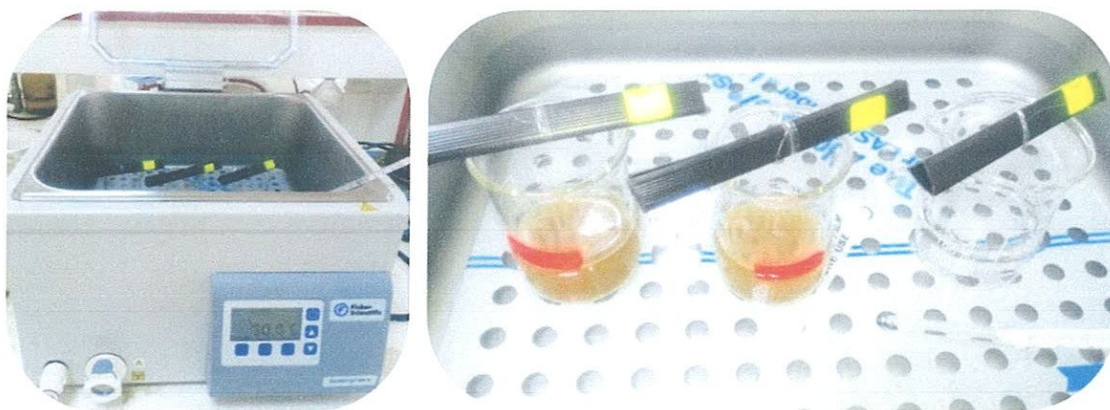


Figure III.10 : Bain marie isotherme « fisher scientific »

III.7. Etude électrochimiques :

III.7.1. Dispositif et protocole expérimentaux :

A. Préparation des solutions :

Acide chlorhydrique « HCl 1M » obtenue par dilution avec l'eau distillée de l'acide commercial concentré « 37% ».

On verse $m = 0.75$ g des extraits de feuille d'olivier des deux variétés dans HCl préparé.

B. Elaboration de l'électrode de travail :

Les échantillons d'acier A9 sont coupé à l'aide d'une tronçonneuse sous une forme rectangulaire puis enrobé dans une résine thermodurcissable pour avoir à la fin une surface de contacte de 1 cm^2 .

C. Dispositif :

La chaine électrochimique utilisée comprend (figure III.12):

- ④ Un potentiostat /galvanostat 273A EG&G PAR de la société Princeton applied research (PAR).
- ④ Une unité de traitement informatique comprenant un microordinateur PC dote d'un logiciel « power suite software » permettent de calcule les paramètres électrochimiques.
- ④ Une cellule d'électrolyse en verre pyrex a trois électrodes de capacité de 50 ml de forme cylindrique.
- ④ Une électrode de travail (acier) sous forme rectangulaire 1 cm^2 .

- ④ Une contre électrode en platine assure le passage du courant.
- ④ Une électrode de référence (ECS).
- ④ Les mesure s'effectuent lorsque le potentiel libre devient stable.
- ④ Les courbes de polarisation sont tracées dans un domaine de potentielle -200 à 200 mV/ E_{corr} à une vitesse de balayage de 5 mv/s

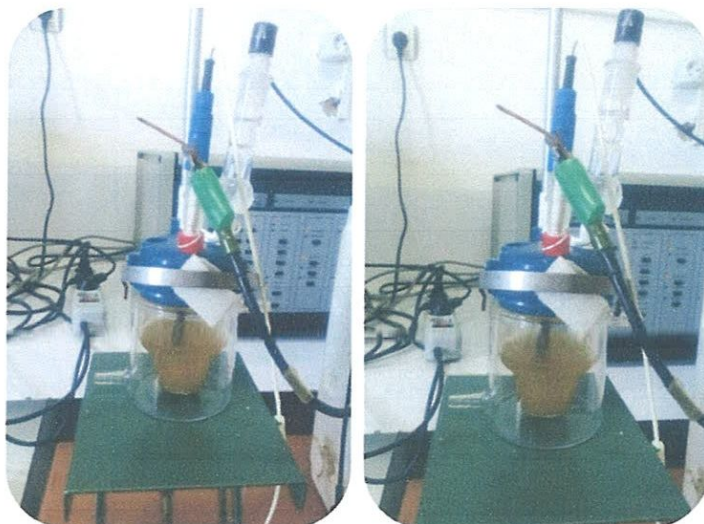


Figure III.11 : Cellule électrochimique

III.8. Spectroscopie infrarouge :

L'étude par infrarouge (FTIR) est réalisée au niveau du laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux (LAIGM), université Guelma.

Le spectromètre IR à Transformée de Fourier utilisé pour cette étude est le Spectrum one de Perkin Elmer piloté par un micro-ordinateur menu d'un logiciel d'acquisition des données Spectrum permettant l'enregistrement des spectres dans le moyen infrarouge en fonction de la combinaison source/séparatrice/détecteur utilisée.

Le spectromètre Spectrum One (FTIR) de Perkin Elmer (Figure III.13) est un instrument autonome à poser sur la surface de travail et qui offre les caractéristiques suivantes :

- ✓ Un large compartiment à échantillons que l'on peut purger. Le spectrum One peut fonctionner en mode rapport, faisceau simple ou interférogramme.

- ✓ Un système optique qui permet de recueillir les données sur un éventail total de 4500 à 400 cm^{-1} (220 cm^{-1} avec le fractionneur de faisceau CsI) avec une résolution idéale de 0.5 cm^{-1} .
- ✓ Un détecteur à infrarouge central.
- ✓ Un système électronique basé sur le processeur à signaux numériques.



Figure III.12 : Spectromètre FTIR « Spectrum One »

On a effectué l'analyse pour les quatre extraits des feuilles d'olivier. Une goutte de chaque extrait est déposée et bien étalée sur la surface centrale de la pastille en KBr à l'aide d'un tube capillaire. Le nettoyage des deux pastilles après chaque mesure est effectué avec le chloroforme.

III.8.1. Prétraitements des données spectrales :

Les prétraitements ont deux objectifs principaux : l'amélioration du signal et la condensation des données. Les prétraitements visant à améliorer le signal sont évidemment en relation avec le mode ultérieur d'exploitation des données spectrales et incluent :

- ✓ La réduction du bruit dans les spectres.
- ✓ L'élimination de l'effet des déformations de la ligne de base.
- ✓ L'affinage de la position des bandes d'absorption.
- ✓ L'élimination des variations d'intensité globale sans intérêt.

III.8.2. Amélioration du signal

Les spectres sont affectés par les propriétés physiques de l'échantillon (tailles et distribution des particules) et par des variations du chemin optique. Les prétraitements permettant d'améliorer le signal sont ainsi indispensables pour une meilleure analyse des données, en éliminant l'effet du bruit ou d'une déformation dans le spectre. Ces traitements comprennent [7]:

- ✓ Correction linéaire de la ligne de base : Transforme une ligne de base pentue en une ligne de base horizontale.
- ✓ Normalisation : réduit très fortement les variations d'intensité générales des spectres. Il consiste à diviser la valeur de chaque variable d'un spectre par un nombre représentatif de l'intensité générale de ce spectre.

Références bibliographiques

- [1] Mafart P., Béliard E, Génie Industriel Alimentaire techniques séparatives (1993).
- [2] Dibert K., Contribution à l'étude de l'extraction solide-liquide de l'huile et de l'acide chlorogénique du café vert. LYON, Claude Bernard LYON I. Engineer's Handbook. New York, McGraw-Hill Book Co, 247-289 (1989).
- [3] Bimbenet J. J., Duquenoy A. et al. Génie des procédés alimentaires des bases aux applications. Paris (1993).
- [4] Karumi Y., Onyeyili P.A., Ogugbuaja V.O. Identification of active principals of *M. balsamina* (Balsam apple) leaf extract. Journal of Medical Sciences, 4: 179-182 (2004).
- [5] Harborne J. B. Phytochemical Methods. Chapman and Hall.Ltd. London.49- 188 (1973).
- [6] Singleton V. L., Rossi J. A. J. Colorunetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. Amer. American Journal of Enology and *Viticulture*,16:144-58 (1965).
- [7] Rouessac F., RouessacA. Analyse chimique Méthodes et techniques Instrumentales Modernes, 2^{ème} édition Masson, Paris (1995).

Chapitre 4

Résultats et Discussion

Ce chapitre est consacré à la mise au point d’une formulation inhibitrice de corrosion utilisé les composés phénoliques pour protéger l’acier en milieu acide. Par utilisation des feuilles d’olivier comme source d’inhibiteur. Dans notre travail nous avons utilisé deux techniques : La perte de masse et la méthode électrochimique (courbe de polarisation).

La première technique a pour but d’étudier différents paramètres qui influent sur l’inhibition de la corrosion en présence des inhibiteurs, notamment la concentration, le temps et la température.

La méthode électrochimique est utilisée pour déterminer le type et le mode d’action de ces inhibiteurs (inhibiteur anodique, cathodique ou mixte).

IV. Etude phytochimiques :

IV.1. Extraction des polyphénols totaux à partir des feuilles d’olivier :

Les polyphénols des variétés de Chemlal et Rougette sont extraites par deux méthodes d’extraction : La méthode classique « macération » et l’autre méthode est assistée par ultrason (tableau IV.1).

Le rendement de l’extraction est calculé par la relation suivante:

$$R = \frac{m_f}{m_0} \times 100$$

R : le rendement (%)

m_f : la masse finale obtenue après évaporation du solvant (g).

m_0 : la masse initiale de la poudre (g).

Tableau IV.1 : les mesures effectuées pour chaque méthode

Méthodes	Macération		Ultrason	
	Chemlal	Rougette	Chemlal	Rougette
Masse d’extrait (g)	5.71	5.9	8.35	8.5
Rendement (%)	19.03	19.66	83.5	85

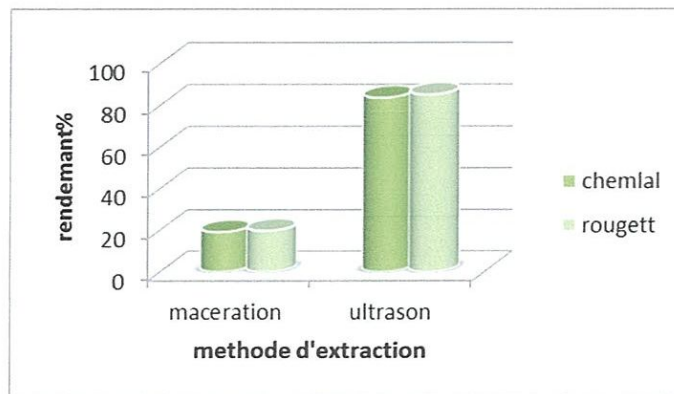


Figure IV.1 : Le rendement d'extrait des feuilles d'olivier

On remarque (figure IV.1) que le rendement de la méthode qui est assistée par ultrason a un rendement élevé que la méthode de macération donc on peut dire que : L'extraction par ultrasons de composés actifs, à partir de matières végétales aide à rendre l'application très réussie car la cavité ultrasonore perturbe les cellules végétales et améliore le transfert de masse de sorte que le matériel dans les cellules devient disponible. Ainsi, une extraction plus efficace et des rendements plus élevés sont atteints [1].

L'intensification de l'extraction par l'utilisation des ultrasons peut être attribuée à la propagation des ondes de pression ultrasonores dans le solvant [2]. Un phénomène de cavitation acoustique est créé (figure IV.2).

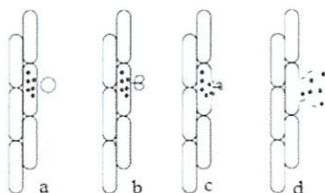


Figure IV.2 : Formation d'une bulle de cavitation et libération du matériel végétal

Donc la méthode assistée par ultrason a des avantages sont :




- ✓ les solutés diffusent plus rapidement dans le milieu d'extraction ce qui réduit le temps d'extraction.
- ✓ la température de l'extraction est plus faible, ce qui permet d'extraire des substances thermosensibles (polyphénols...).
- ✓ Temps très court.

IV.2. Tests phytochimiques

IV.2.1. Tests d'identification :

Les composés phénoliques dans les feuilles d'olivier sont très divers et leurs structures sont très variables. Nous avons effectués quelques tests phytochimiques sur nos extraits qui sont présentés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Les résultats des tests effectués

Test	La couleur	le signe de la présence	Résultats
Polyphénol	bleu-noirâtre ou verte plus ou moins foncée	+	
Flavonoïde	rouge ou orange	+	
Tanins	verdâtre ou bleu-noir	+	

D'après les résultats obtenus, nous remarquons la présence des polyphénols, flavonoïdes et des tanins dans notre extrait (tous les tests sont positifs).

IV.2.2. Dosage de la concentration en phénols totaux :

La teneur en polyphénols a été estimée par la méthode colorimétrique de Folin-Ciocalteu. La quantification des composés phénoliques a été faite en fonction d'une courbe

d'étalonnage linéaire ($y=ax+b$) réalisé par une solution étalon (l'acide gallique) à différentes concentrations.

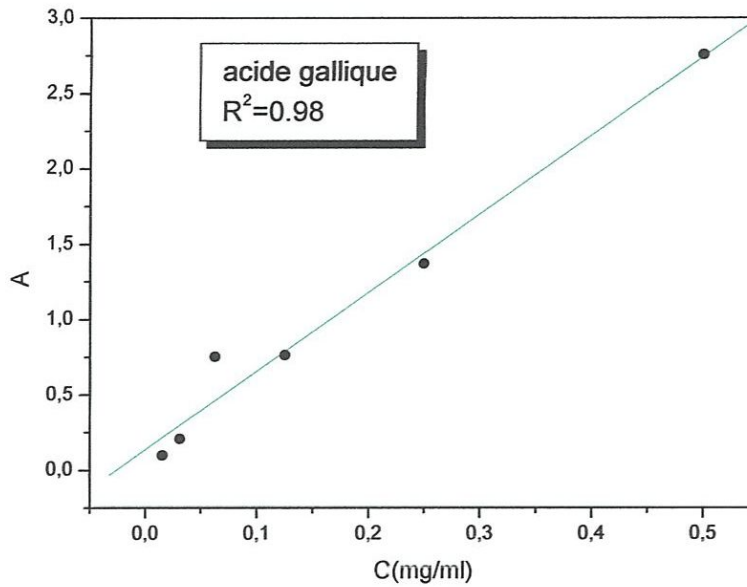


Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage

La concentration des polyphénols totaux présents dans nos échantillons exprimée En mg Eq d'acide gallique/mg de l'extrait est calculée selon la formule suivante :

$$[\text{Polyphenol}] = a.f/b.v$$

a: concentration des polyphénols (mg/ml) détermine à partir de courbe étalon.

f: facteur de dilution (x100).

b: masse de l'extrait (1mg)

v: volume initial de la solution d'extrait (1ml).

Tableau IV.3 : Concentration des polyphénols de chaque variété

Variétés	Chemlal	Rougette
Concentration du polyphénol (mg/ml)	14.37	39.01

Le taux des composés phénoliques le plus élevé a été détecté dans l'extrait de la variété Rougette (figure IV.4).

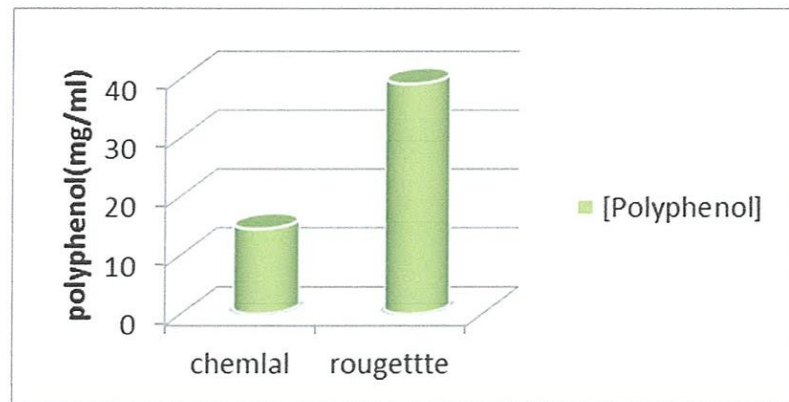


Figure IV.4 : Concentration du polyphénol dans les 2 variétés

IV.3. Méthode de mesure directe : La gravimétrie

IV.3.1. Méthode par perte de masse :

Les mesures de la perte de masse sont effectuées dans une solution corrosive « HCl 1M » sans et avec addition des inhibiteurs testés.

La vitesse de la corrosion d'acier V_{corr} exprimé en $\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$

IV.3.1.1. Etude de la corrosion en absence des inhibiteurs :

A. Effet du temps sur la vitesse de corrosion :

Parmi les facteurs qui influent sur la vitesse de corrosion de l'acier est le temps d'immersion, nous avons testé différents temps.

Les valeurs de la vitesse de corrosion au cours du temps sont résumées dans le tableau IV.4 suivant :

Tableau IV.4 : Les valeurs de la vitesse de corrosion en fonction du temps

t(h)	1h	2h	3h
$V_{\text{corr}} (\text{g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1})$	11.36×10^{-5}	6.11×10^{-5}	6.493×10^{-5}

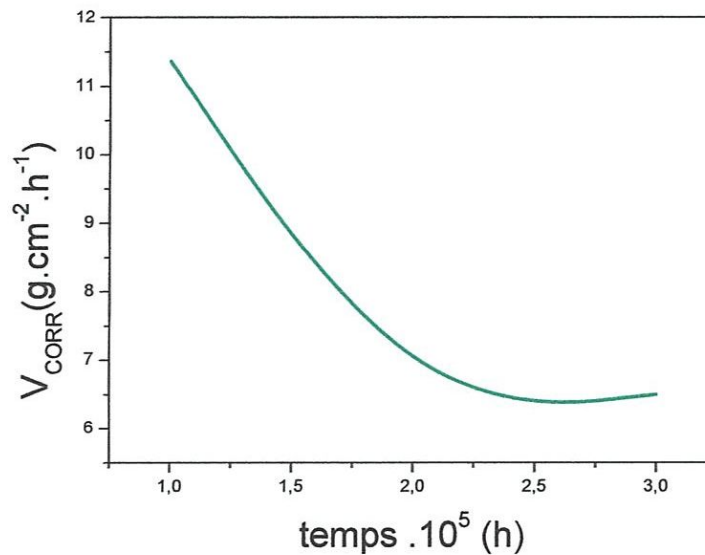


Figure IV.5 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps dans HCl 1M

La figure IV.5 montre clairement que la vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1M, diminue avec l'augmentation du temps d'immersion. Cette diminution provient de la formation spontanée de la couche protectrice adsorbée à la surface du métal qui diminue la dissolution de ce dernier [3].

IV.3.1.2. Etude de la corrosion en présence des inhibiteurs :

A. Effet de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse de la corrosion :

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 2 heures d'immersion, à la température 25°C.

Le tableau IV.5 donne les valeurs de la vitesse de corrosion (V) et le pourcentage de l'efficacité inhibitrice (E%) calculée par gravimétrie à différentes concentrations des inhibiteurs en milieu acide chlorhydrique 1M pour les deux variétés d'extrait.

1^{er} cas : Extraction par macération:

Tableau IV.5 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion

Macération									
Chemlal					Rougette				
Masse d'inhibiteur(g)	C (g/ml)	$V_{corr} \cdot 10^{-5}$ g.cm ⁻² .h ⁻¹	E(%)	θ	Masse d'inhibiteur(g)	C (g/ml)	$V_{corr} \cdot 10^{-5}$ g.cm ⁻² .h ⁻¹	E(%)	θ
0.25	0.005	4.20	31.19	0.3119	0.25	0.005	3.34	45.33	0.4533
0.45	0.009	2.80	53.97	0.5397	0.45	0.009	2.50	58.95	0.5895
0.75	0.015	0.856	85.99	0.8599	0.75	0.015	2.30	62.29	0.6229
0.85	0.017	0.856	85.99	0.8599	0.85	0.017	0.76	87.42	0.8742
1.3	0.026	0.82	82.53	0.8253	1.3	0.026	1.71	72.01	0.7201

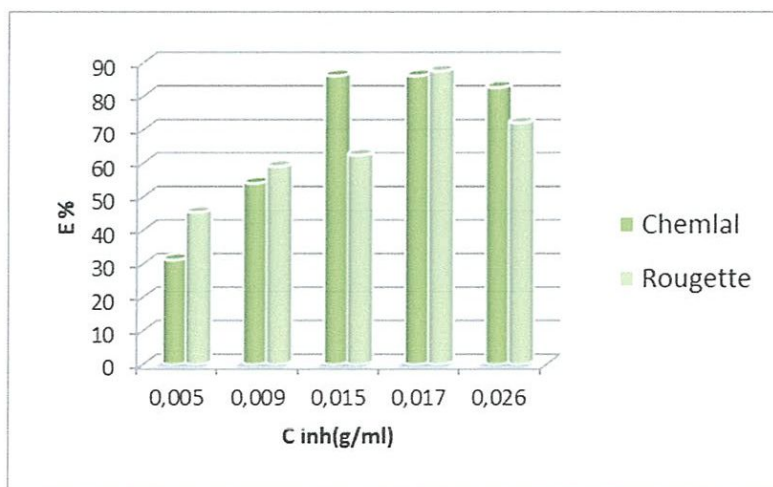


Figure IV. 6 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur par la méthode de la macération

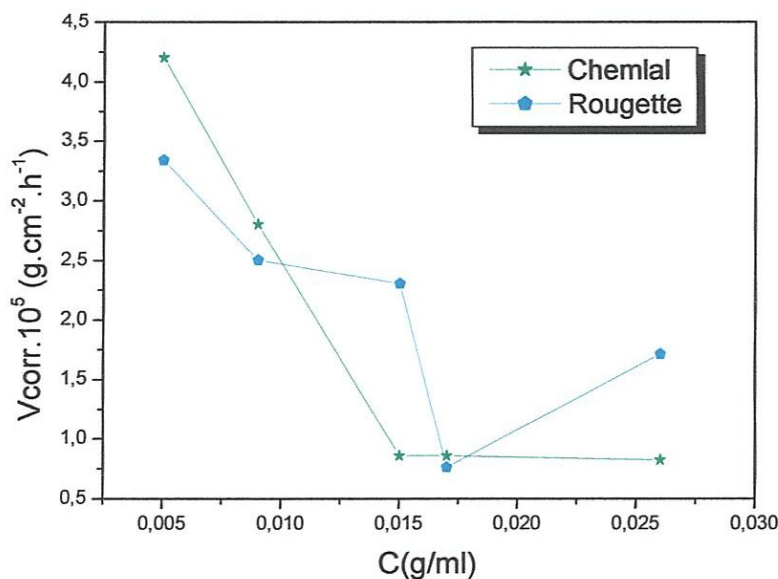


Figure IV.7 : Vitesse de corrosion de l’acier dans HCl 1 M et des inhibiteurs avec addition de différentes concentrations

2^{em} Cas : Extraction assistée par Ultrason

Tableau IV.6 : Vitesse de corrosion et efficacité inhibitrice de la corrosion

Ultrason									
Chemlal					Rougette				
Masse d’inhibiteur(g)	C (g/ml)	V _{corr} .10 ⁻⁵ g.cm ⁻² .h ⁻¹	E(%)	θ	Masse d’inhibiteur(g)	C (g/ml)	V _{corr} .10 ⁻⁵ g.cm ⁻² .h ⁻¹	E(%)	θ
0.25	0.005	2.85	53.33	0.5333	0.25	0.005	2.77	54.56	0.5456
0.4	0.008	2.30	62.53	0.6253	0.4	0.008	2.50	59.08	0.5908
0.75	0.015	1.42	76.01	0.7661	0.75	0.015	1.46	76.07	0.7607
0.8	0.016	2.38	61.04	0.6104	0.8	0.016	2.85	53.33	0.5333

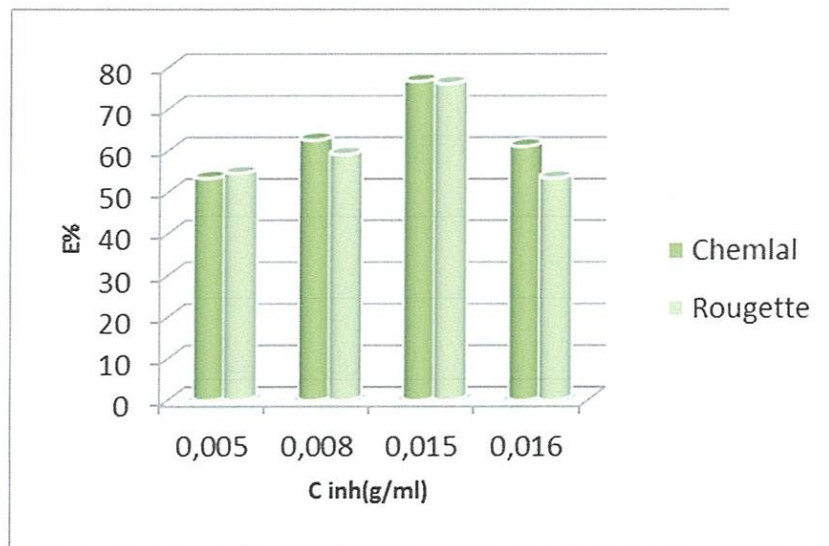


Figure IV.8 : Evolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur par la méthode de l'ultrason

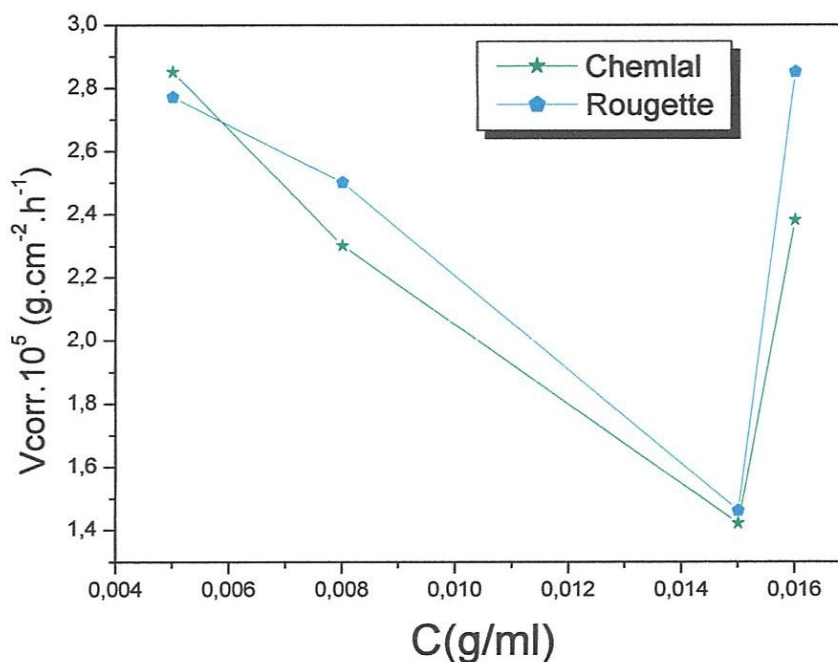


Figure IV.9 : Vitesse de corrosion de l'acier dans HCl 1 M et des inhibiteurs avec addition de différentes concentrations

- ✓ La diminution de la vitesse de corrosion et parallèle à l'augmentation du taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice. Ce comportement est dû à l'adsorption d'inhibiteur sur les sites les plus actifs, formant ainsi une couche protectrice [4].

- ✓ La variation de l'efficacité inhibitrice de ce tensioactif en fonction de la concentration apparait quand la vitesse de corrosion diminue ce qui conduit à une augmentation de l'efficacité de la protection avec la concentration en inhibiteur, qui atteint une valeur maximale, à une concentration optimal.
- ✓ Cette diminution de la vitesse de corrosion est vraisemblablement due à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal et la formation d'une couche barrière ou film moléculaire entre le métal et le milieu corrosif selon Obot [5].

B. Effet de la température sur la vitesse de corrosion :

Nous avons représenté sur le tableau IV.7 l'effet de la température sur l'efficacité d'inhibiteur sur la corrosion.

Tableau IV.7 : Les valeurs de vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice en fonction de la température

Variétés	T (°C)	$V_{corr} (g.cm^{-2}.h^{-1})$	θ	E (%)
Blanc	20	6.11×10^{-5}	-	-
	30	9.33×10^{-5}	-	-
	40	21.5×10^{-5}	-	-
	50	91.1×10^{-5}	-	-
Chemlal	20	1.42×10^{-5}	0.7661	76.61
	30	6.40×10^{-5}	0.3140	31.40
	40	17.5×10^{-5}	0.1745	17.45
	50	21.5×10^{-5}	0.7639	76.39
Rougette	20	1.462×10^{-5}	0.7607	76.07
	30	5.78×10^{-5}	0.3804	38.04
	40	13.79×10^{-5}	0.3495	34.95
	50	14.00×10^{-5}	0.8463	84.63

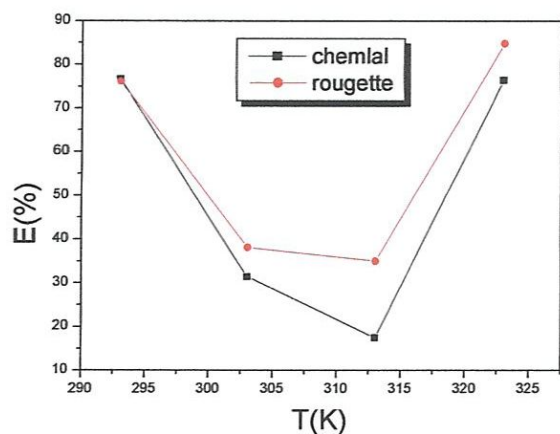


Figure IV.10 : Effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de l'acier en milieu HCl 1M

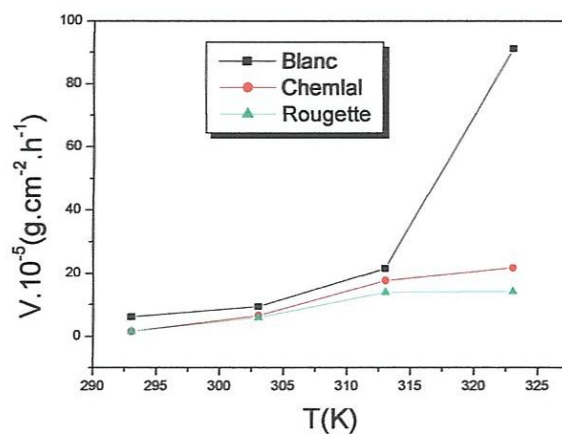


Figure IV.11 : Effet de la température sur la vitesse de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M

A partir des résultats obtenus nous constatons que :

- ✓ Dans tous les cas, il y'a une augmentation de la vitesse de corrosion en fonction de la température. L'évolution de la vitesse de corrosion dans la solution corrosive seule (HCl 1M) présente une croissance rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température.
- ✓ La variété Rougette présente une efficacité inhibitrice meilleure que la variété Chemlal.
- ✓ L'efficacité inhibitrice diminue montrant un phénomène de désorption.
- ✓ L'efficacité inhibitrice et le taux de recouvrement augmentent avec l'augmentation de la température. Ce comportement a été expliqué par Ammar et Coll. Comme le résultat des interactions spécifiques possibles entre la surface de fer et l'inhibiteur [6]. Singh et Coll. Considèrent que l'augmentation de la température produit une augmentation de la densité électronique au tour des centres d'adsorption, ce qui explique la meilleure efficacité inhibitrice [7].
- ✓ Ivanov considère l'augmentation de (E%) avec la température comme le changement dans la nature du mode d'adsorption, l'inhibiteur est physisorbé à basse températures, alors que chimisorption est favorisé à mesure que la température augmente [8].

C. Détermination des énergies d'activation :

La dépendance de type Arrhenius observée entre la vitesse de corrosion et la température, nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion, à différentes températures, en l'absence et en présence de l'inhibiteur, selon la relation [9] :

$$V = K \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right)$$

Où E_a est l'énergie d'activation, k une constante, R est la constante des gaz Parfait, T la température absolue et V la vitesse de corrosion.

Nous pouvons donc calculer les énergies d'activation à partir de la relation d'Arrhenius. Les valeurs de l'énergie d'activation (E_a) sans et avec addition des inhibiteurs sont données dans le tableau IV.8.

La courbe est dessinée par la formule suivant :

$$\ln v = f(1/T)$$

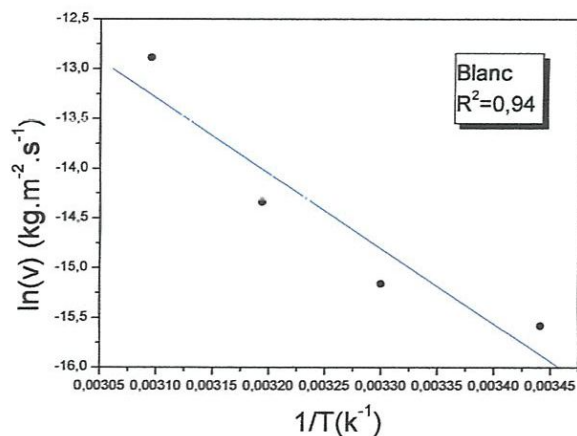


Figure IV.12 : Variation de $\ln(V)$ en fonction de l'inverse de la température du blanc

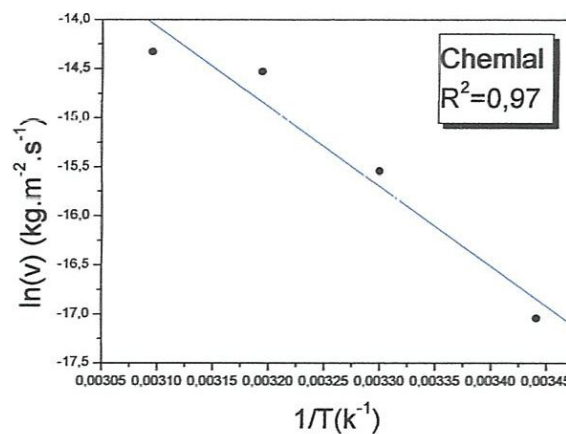


Figure IV.13 : Variation de $\ln(V)$ en fonction de l'inverse de la température du Chemlal

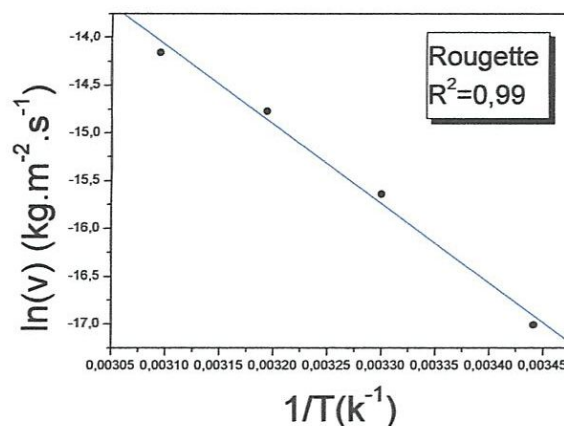


Figure IV.14 : Variation de Ln (V) en fonction de l'inverse de la température du Rougette.

La figure IV.14 illustre la variation du logarithme de vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du $\text{Ln } v=f(1/T)$ est une droite pour les différentes variétés sans et avec inhibiteur. A partir de la relation d'Arrhenius, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation.

Tableau IV.8 : Les valeurs d'énergie d'activation de chaque variété

Variétés	R ²	Pente	E _a (KJ.mol ⁻¹)
Blanc	0.94	-7557.46174	62.832
Chemlal	0.97	-8127.63305	67.573
Rougette	0.99	-8296.09687	68.973

- ✓ La diminution des valeurs d'E_a en présence des inhibiteurs est typique à **la chimisorption**
- ✓ l'augmentation des valeurs d'E_a en présence des inhibiteurs est typique à **la physisorption**

D'après le tableau IV.8, on constate l'augmentation de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteurs. Cette dernière peut être attribuée au phénomène de physisorption par des interactions électrostatiques entre les inhibiteurs et la surface de l'acier A9 [11].

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie d'activation selon l'équation suivante [12] :

$$V = \frac{RT}{Nh} \exp(\Delta S_a^\circ / R) \exp(-\Delta H_a^\circ / RT)$$

Où : h est la constante de Plank, N est le nombre d'Avogadro, ΔH_a° est l'enthalpie d'activation et ΔS_a° est l'entropie d'activation.

La variation de $\ln(V/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite, avec une pente de $(\Delta H_a^\circ / R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ / R)$ (figure IV.15). Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° .

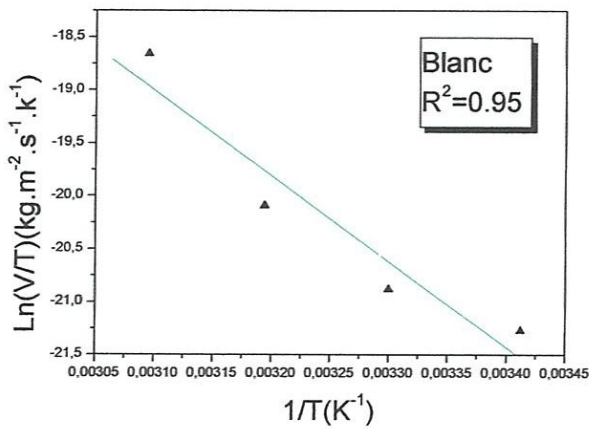


Figure IV.15 : Variation de $\ln(V/T)$ en fonction de l'inverse de la température du blanc

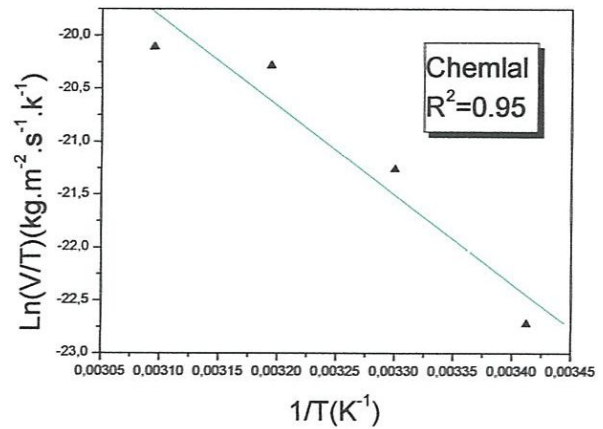


Figure IV.16 : Variation de $\ln(V/T)$ en fonction de l'inverse de la température du chemlal

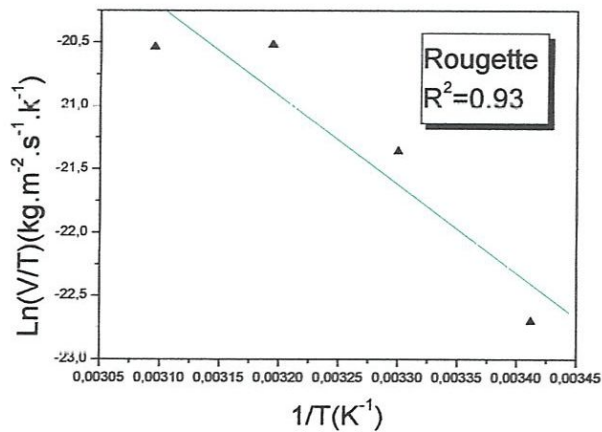


Figure IV.17 : Variation de $\ln(V/T)$ en fonction de l'inverse de la température du Rougette

Les valeurs des enthalpies ΔH°_a et des entropies ΔS°_a sont données dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Enthalpie ΔH°_a et entropie ΔS°_a d'activation pour l'acier dans HCl 1M en absence et en présence des inhibiteurs

	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J /mol)
Blanc	67.198	-147.265
Chemlal	69.867	-145.81
Rougette	58.168	-185.329

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

- ④ Les inhibiteurs étudiés s'adsorbent sur la surface par des liaisons de nature électrostatiques (physisorbé à la surface de l'électrode). En effet, les valeurs d' E_a pour nos extraits sont supérieures à la valeur d' E_a obtenue pour la solution sans inhibiteur.
- ④ Les signes positifs de l'enthalpie ΔH°_a , reflètent la nature endothermique de la dissolution de l'acier et indiquent que la dissolution de l'acier a été difficile [13].
- ④ Les signes positifs des enthalpies reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. En effet, l'augmentation de l'enthalpie d'activation avec la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal.
- ④ Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS°_a impliquent que le complexe actif dans l'étape déterminante de la vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, signifiant qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe activé.

IV.3.2. Isotherme d'adsorption :

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. Afin d'obtenir l'isotherme, le taux de recouvrement de la surface métallique en fonction de la concentration en inhibiteur doit être obtenu.

Pour identifier le type d'adsorption correspondant à notre étude, différents types d'isotherme ont été testés : Langmuir, Temkin, Freundlich et Frumkin.

$$\theta = E(\%) / 100$$

Les valeurs de taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations des inhibiteurs obtenues à partir des mesures de perte de poids [14].

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Langmuir})$$

$$\exp(-2a\theta) = K \cdot C_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Temkin})$$

$$1 - \theta / \theta \exp(-2a\theta) = K \cdot C_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Frumkin})$$

$$\theta = Kads \cdot C_{inh} \quad (\text{Isotherme d'adsorption de Freundlich})$$

Où a est une constante d'interaction entre les particules adsorbées. K est la constante d'équilibre du processus d'adsorption et (C_{inh}) la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Les relations pour les courbes :

- ✓ **Langmuir** $\frac{C_{inh}}{\theta} = f(C_{inh})$
- ✓ **Temkin** $\theta = f(\ln C_{inh})$
- ✓ **Freundlich** $\theta = f(C_{inh})$
- ✓ **Frumkin** $\ln \left[c \cdot \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right) \right] = f(\theta)$

Le tableau IV.10 présente les coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption pour les deux variétés et selon les deux méthodes d'extraction.

Tableau IV.10 : Les coefficients de détermination des isothermes d'adsorption

Inhibiteurs	méthode	Type d'isotherme d'adsorption	R ²
Chemlal	Macération	Langmuir	0.89
		Temkin	0.88
		Freundlich	0.87
		Frumken	0,87
	Ultrason	Langmuir	0.95
		Temkin	0.71
		Freundlich	0.66
		Frumken	0.58
Rougette	Macération	Langmuir	0.87
		Temkin	0.79
		Freundlich	0.70
		Frumken	0.70
	ultrason	Langmuir	0.91
		Temkin	0.84
		Freundlich	0.39
		Frumken	0.79

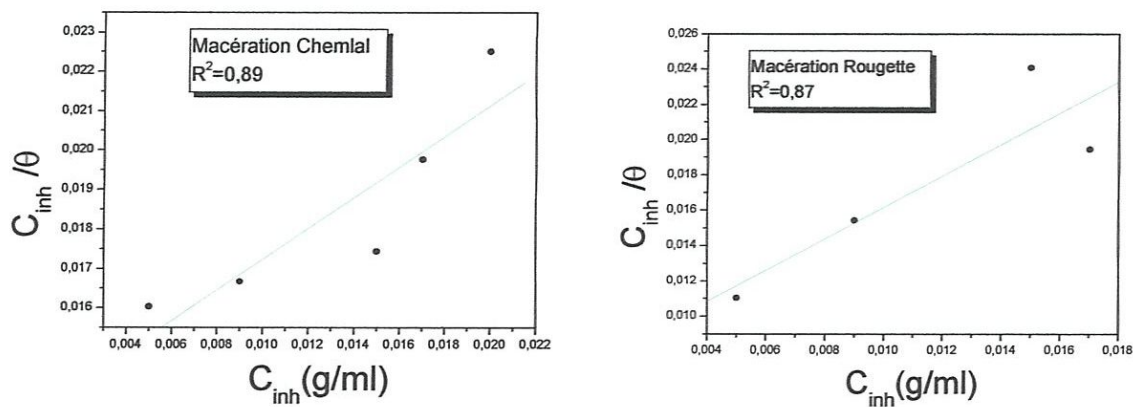


Figure IV.18 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A9 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs à 25°C pour MR et MC

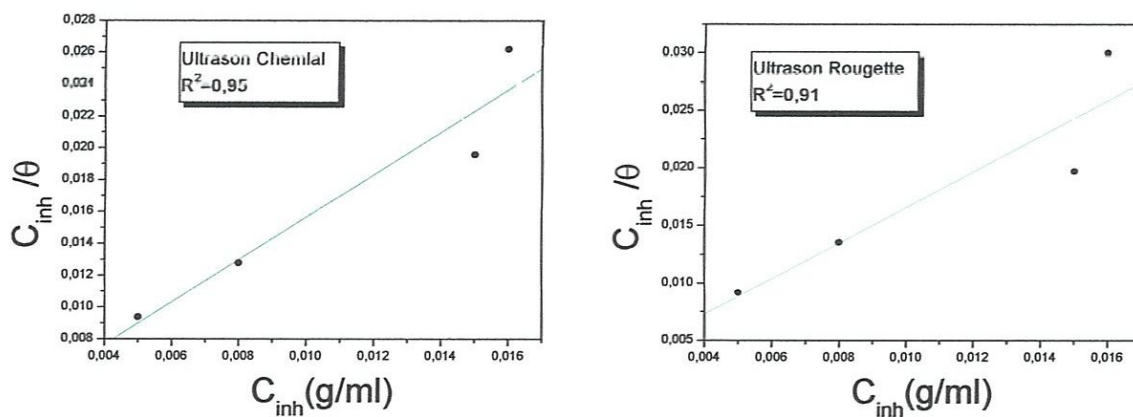


Figure IV.19 : Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'acier A9 dans HCl 1M en présence des inhibiteurs à 25°C pour UR et UC

L'analyse de ces représentations montre que l'adsorption des molécules de ces inhibiteurs sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir puisque la variation du rapport (C_{inh}/θ) en fonction de la concentration est linéaire et possède la grande valeur de coefficient de corrélation (figure IV.18 et figure IV.19).

De ce résultat, on peut conclure que les molécules de chaque inhibiteurs s'adsorbent sur la surface du l'acier, en formant une couche monomoléculaire sans interactions intermoléculaires.

Les valeurs de la constante d'équilibre (K) ont été calculées par :

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right)$$

R : Constante des gaz parfaits

T : Température

55,5 : Concentration de l'eau en solution (mole. l⁻¹).

Tableau IV.11 : Les valeurs de la constante d'adsorption et l'énergie d'adsorption à partir de l'isotherme de Langmuir

Variétés	Ordonné à l'origine (1/k _{ads})	K _{ads}	ΔG _{ads} (kJ.mol ⁻¹) T=20°C
Macération Chemlal	0.01333	75.01	-20.64
Macération Rougette	0.00727	137.55	-22.15
Ultrason Chemlal	0.00232	431.03	-24.98
Ultrason Rougette	0.00106	943.39	-26.92

D'après le tableau IV.11 :

- ✓ La valeur de K_{ads} peut être prise comme indicateur de la force d'adsorption de l'inhibiteur à la surface de métal [15]. Les grandes valeurs de K_{ads} impliquent adsorption plus efficace et donc une meilleure efficacité inhibitrice [16].
- ✓ Plusieurs chercheurs pensent que pour les valeurs de ΔG° proches de -20 kJ/mol, ceci correspondant aux interactions électrostatiques entre les molécules chargées et les charges du métal (physisorption), en revanche, lorsque ΔG° est voisine de -40 kJ/mole, elle correspond à un transfert de charges entre les molécules de l'inhibiteur et la surface du métal en formant des liaisons covalentes (chimisorption) [17, 18].

Selon les valeurs de ΔG°_{ads} obtenues nous pouvons faire les remarques suivantes :

Tous les valeurs de ΔG°_{ads} sont proches de -20 KJ.mol⁻¹ donc les inhibiteurs de les 4 variétés sont physisorbé.

Tous les valeurs de ΔG°_{ads} sont proches de -20 KJ.mol^{-1} donc les inhibiteurs de les 4 variétés sont physisorbé.

IV.4. Etude électrochimie:

IV.4.1. Courbe de polarisation :

La Figure IV.20 représente les courbes de polarisation cathodiques et anodiques de l'acier A9, en milieu HCl sans et avec addition des inhibiteurs pour les différentes méthodes d'extraction. Les paramètres électrochimiques tirés de ces courbes sont donnés dans le tableau IV.12:

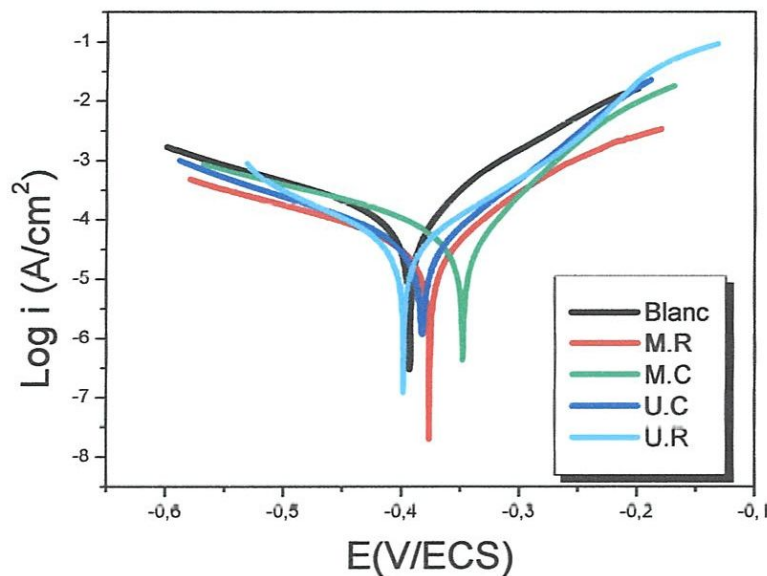


Figure IV.20 : Courbes de polarisation de l'acier A9 dans HCl 1M obtenues à 25°C sans et avec addition de l'inhibiteur

En présence d'inhibiteur nous constatons :

- ✓ Une diminution des branches cathodiques.
- ✓ Une diminution plus prononcée des branches anodiques induisant une diminution importante de la densité de courant correspondant à la dissolution de l'acier.

L'efficacité inhibitrice des inhibiteurs est donnée par la relation :

$$E(\%) = \frac{I_{corr} - I_{inh}}{I_{corr}}$$

Où I_{corr} et I_{inh} représentent les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion, en se servant du logiciel Volta Master, sans et avec addition de l'inhibiteur.

Tableau IV.12 : Paramètres électrochimiques obtenus de l'acier dans HCl 1M avec et sans addition d'extrait

Variétés	E_{corr} (mV)	I_{corr} (A/cm ²)	b_c (mV/dec)	b_a (mV/dec)	E (%)
Blanc	-392.929	1.1005×10^{-4}	-178.144	89.5114	/
Maceration Chemlal	-348.4	3.56×10^{-5}	-203.75	56.12	67.64
Maceration Rougette	-376.6	9.24×10^{-6}	-187.167	57.863	91.60
Ultra son Chemlal	-382.5	4.12×10^{-5}	-154.56	63.99	62.56
Ultrason Rougette	-398.5	2.81×10^{-5}	-107.11	79.098	74.46

- ✓ A partir des mesures de polarisation électrochimique, il ressort des résultats présentés dans le tableau IV.12, que l'addition d'inhibiteur provoque une diminution de la densité de courant. Cette diminution peut s'expliquer par l'action inhibitrice de ces inhibiteurs.
- ✓ L'ajout d'extrait UR montre qu'un processus de désorption apparaît à fort potentiel [19].
- ✓ Il a été suggéré que si le déplacement dans E_{corr} sur l'ajout d'inhibiteur est supérieur à 85 mV par rapport au potentiel de corrosion [20], l'inhibiteur peut alors être classé comme type cathodique ou anodique et si le déplacement est inférieur à 85 mV, alors l'inhibiteur peut être considéré comme de type mixte. En conséquence, les résultats obtenus indiquent que l'extrait agit comme inhibiteur de type mixte avec une efficacité anodique prédominante.

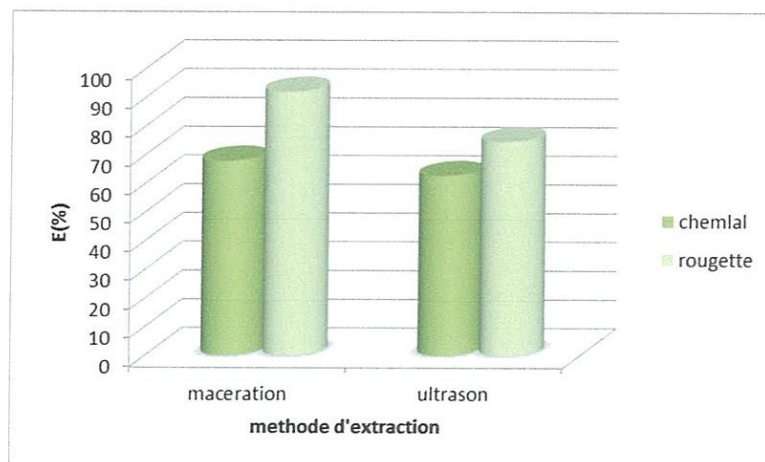
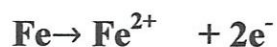


Figure IV.21 : l'efficacité inhibitrice à partir les mesures électrochimiques

A partir de ces résultats nous pouvons faire les remarques suivantes :

L'analyse de ces courbes (figure IV.20) montre, que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur qui en solution HCl 1M induit :

- ④ la diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction:

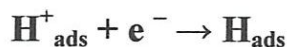


- ④ Une diminution du courant partiel cathodique. La réaction cathodique étant la réduction du proton,



On admet que celle-ci se déroule en deux étapes successives [21].

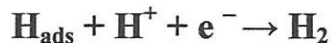
La première est la réaction de décharge (Volmer) :



La seconde étape qui pourrait être soit purement chimique (Tafel) :



Ou électrochimique (Heyrovski) :



- ✓ Les courbes de polarisation cathodique se présentent sous forme de droites indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.
- ✓ La diminution de la densité du courant de corrosion est due de l'effet de blocage des sites actifs sur la surface métallique par les molécules adsorbées de l'extrait [22].
- ✓ Les deux courants partiels anodiques et cathodiques sont également diminués. Ces observations confirment le caractère mixte de l'inhibiteur.

IV.5. Spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FTIR)

Les extraits des feuilles d'olivier sont analysés ainsi par FTIR et les spectres enregistrés sont représentés par la Figure IV.22.

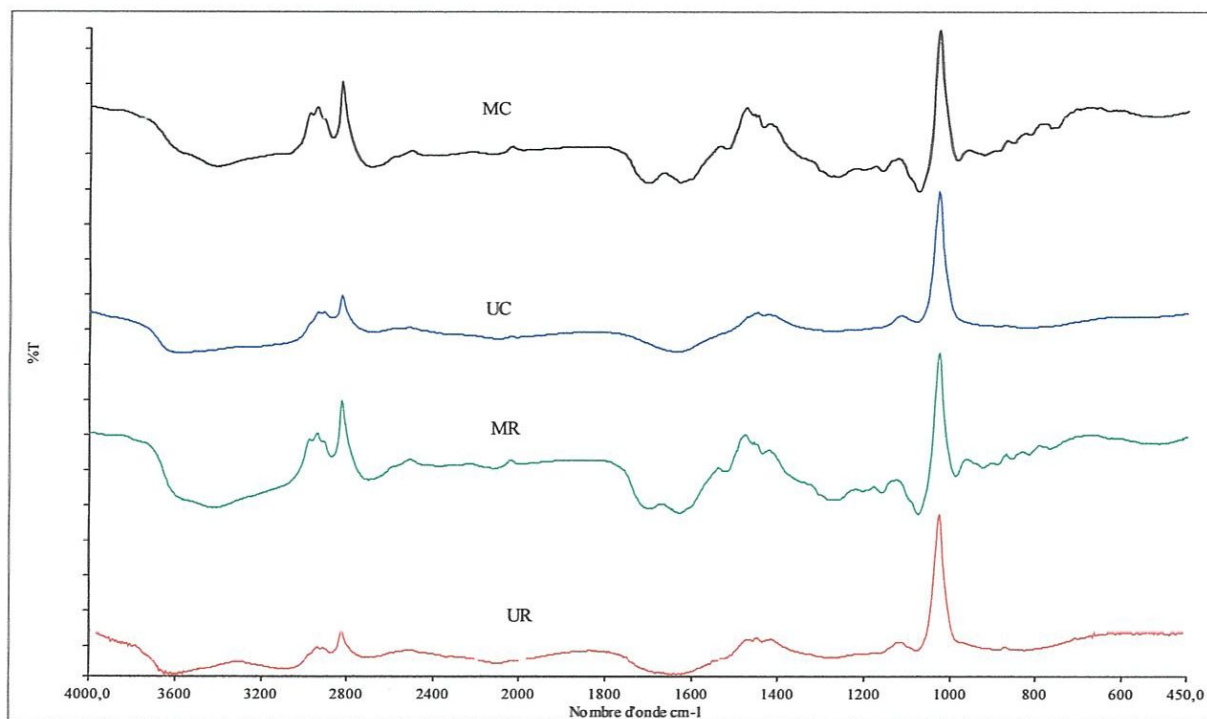


Figure IV.22 : Spectre FTIR des extraits des feuilles d'olivier (MR, MC, UC, UR)

Les spectres FTIR obtenus pour tous les échantillons étaient similaires, indiquant qu'aucune différence qualitative notable entre les extraits de feuilles.

Tous les spectres sont caractérisés par des bandes de transmittance communes. Cependant, les spectres présentent des différences faibles entre 1750 et 700 cm^{-1} dans les intensités de transmittance relatives à la variété et au mode d'extraction.

- ✓ Une large bande (3700-3000 cm^{-1}) est due aux vibrations d'étirement OH (oleuropéine, acides organiques, etc.) et aux deux bandes (3000-2800 cm^{-1}) des vibrations d'étirement CH symétriques et asymétriques (CH, alkyle).
- ✓ La région de 1800-1500 cm^{-1} correspond à C=O et C=C étirement des vibrations (esters, acide, carboxylate, anneau aromatique). La gamme de 1500-1200 cm^{-1} est très complexe avec en particulier des vibrations de déformation CH (CH, alkyl) et OH des vibrations de déformation sous forme de vibrations d'étirement du CO (phénols). Les bandes intenses entre 1150 et 950 cm^{-1} correspondent principalement aux vibrations d'étirement C-O des carbohydrates.

Références bibliographiques

- [1] <https://www.hielscher.com/fr/ultrasonically-assisted-saffron-extraction>.
- [2] Rombaut, N., Tixier, A.S., Bily, A., Chemat, F., Green extraction processes of natural products as tools for biorefinery. *Biofuels, Bioproducts&Biorefining*. 8 : 530- 544 (2014).
- [3] ZENASNI Choukria. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux par des copolymères à base de poly (4-vinylpyridine) (2013).
- [4] M.Bobina,A.Kellenberger,J-P..Millet,C.Muntean,N.Vaszilcsin,Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of L-histidine as corrosion inhibitor *Corros.Sci.*69 : 389-395 (2013).
- [5] I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, N.W. Odozi, Acenaphtho [1, 2-b] quinoxaline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄, *Corrosion Science*, 52: 923–926 (2010).
- [6] I. A. Ammar, F.M. El Khorafi, *Werkst. Korros.*, 24 : 702 (1973).
- [7] D.D.N. Singh, R. S. chadhary, B. Prakash, C.V. Agrawal, *Br. Corros.J.*, 14: 235 (1979).
- [8] E. S. Ivanov, *Inhibitors for Metal Corrosion in Acid Media*, Metallurgy, Moscow (1986).
- [9] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, *Appi. Surf. Sci.* 249-375 (2005).
- [10] M. M. Solomon, S. A. Umoren, I. I. Udosoro A. P. Udoh, Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution. *Corrosion Science*, 52(4): 1317-1325 (2010).
- [11] M. A. Migahed, E. M. S. Azzam S. M. I. Morsy, Electrochemical behaviour of carbon steel in acid chloride solution in the presence of dodecyl cysteine hydrochloride selfassembled on gold nanoparticles. *Corrosion Science*, 51(8): 1636-1644 (2009).
- [12] J.O'M. Bochriss, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 2 :1267 (1977)
- [13] M. A. Hegazy, A. M. Hasan, M. M. Emara, M. F. Bakr A. H. Youssef, Evaluating four synthesized Schiff bases as corrosion inhibitors on the carbon steel in 1M hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 65 : 67-76 (2012).

- [14] AEK. Khadraoui."Extraction et pouvoir de bio-inhibiteur de substances naturelles d'origine végétale vis-à-vis de la corrosion acide de l'acier" thèse de doctorat, Université de Blida, 1 (2014).
- [15] M. A. Ameer A. M. Fekry, Inhibition effect of newly synthesized heterocyclic organic molecules on corrosion of steel in alkaline medium containing chloride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(20) : 11387-11396 (2010).
- [16] S. a. M. Refaey, F. Taha A. M. Abd El-Malak, Inhibition of stainless steel pitting corrosion in acidic medium by 2-mercaptobenzoxazole. *Applied Surface Science*, 236 (1-4) :175-185 (2004).
- [17] S. Deng, X. Li, H. Fu, *Corros. Sci.* 53 : 822-828 (2011).
- [18] S. Safak, B. Duran, A. Yurt, G. Türkoğlu, *Corros. Sci.* 54 251-259 (2012).
- [19]A. Batah, A. Anejjar, L. Bammou, M. Belkhaouda, R. Salghi, L. Bazzi Carbon Steel Corrosion Inhibition by Rind and Leaves Extracts of Grapefruit in 1.0 M Hydrochloric Acid *JMES*, 8(9)3070-3080(2017).
- [20] N.E. Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, F.Bentiss, Alkaloids extract of *Retamamonosperma (L.) Boiss.* seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and surface studies, *Applied Surface Science* (2015),
- [21] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M.Troquet, *Matériaux et Techniques*, 76 : 36 (1988).
- [22] Xianghong Li, Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution, *Corros. Sci.*, 51: 620-634 (2009).

Conclusion général

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail a été d'étudier l'inhibition de corrosion d'acier A9 avec un inhibiteur vert qui l'on extrait à partir des feuille d'olivier, dans un milieu acide chlorhydrique 1M par deux méthodes d'extraction des polyphénols (macération et assisté par ultrason).

En outre, ce travail nous a permis à de comparer le rendement de l'extraction par macération et assisté par ultrason de deux variétés des feuille d'olivier cultivé à la région de Guelma.

A la lumière de notre travail, on peut tirer les informations suivantes :

- ✓ L'acier A9 subira de corrosion uniforme dans une solution de l'acide chlorhydrique.
- ✓ L'augmentation de la concentration d'inhibiteur (extrait des feuilles d'olivier) dans le milieu diminue la vitesse de corrosion.
- ✓ L'augmentation des valeurs des énergies d'activation en présence de nos inhibiteurs, nous a permet de tirer l'information que les molécules d'inhibiteur sont physisorbé.
- ✓ L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir.
- ✓ l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur a un point optimal.

Les résultats montrent que le meilleur rendement est obtenu à partir de la variété Rougette avec extraction assistée par ultrason « 85% » et quand nous quantifiant la concentration des polyphénols dans les deux variétés nous trouvons que la Rougette est la variété la plus concentré avec 39.011 mg/ml.

Dans l'étude gravimétrique, l'extraction par macération atteint une efficacité inhibitrice 87.42 % pour une concentration du 0.018 g/ml (0.85 g d'inhibiteur) pour la variété Rougette alors que l'extraction assistée par ultrason atteint 76.07 % pour une concentration du 0.017 g/ml (0.75 g d'inhibiteur).

Les courbes de polarisation obtenue indiquent que l'addition des inhibiteurs testés en milieu corrosif peut être classée comme des inhibiteurs mixtes.

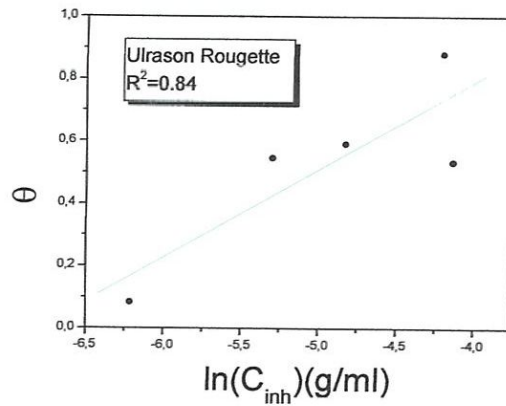
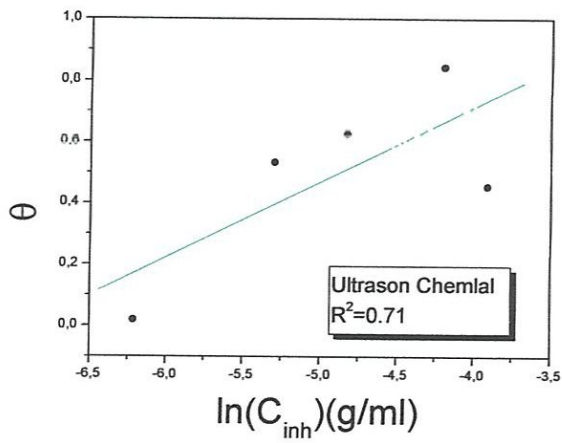
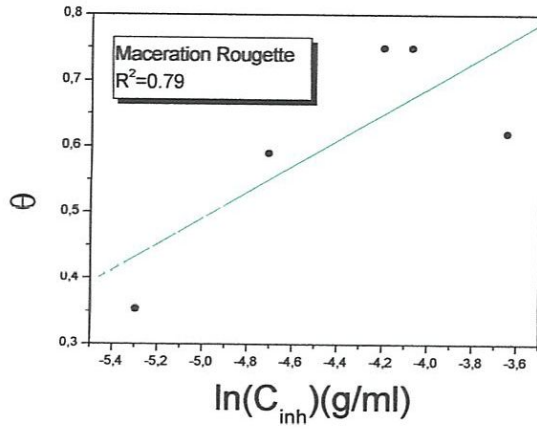
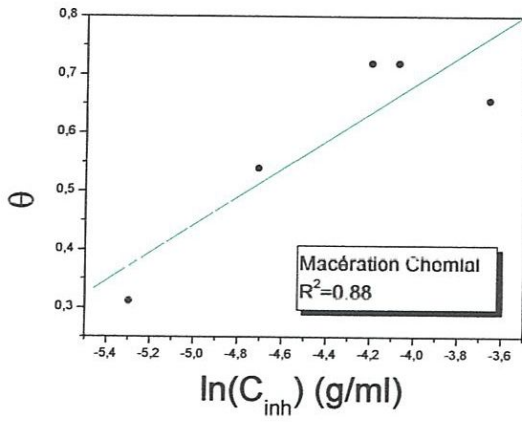
Le tracé des différentes isothermes d'adsorption a montré que l'adsorption des inhibiteurs testés obéit à l'isotherme de Langmuir. Ce model suppose que l'adsorption est mono moléculaire et que l'interaction entre les particules absorbées sont négligeables. Les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption ΔG_{ads} ont permis de proposer que l'adsorption des molécules des inhibiteurs verts est physisorbé.

L'effet de la température sur l'évolution de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs testés a été menée entre l'intervalle 20-50°C. Elle montre que l'efficacité inhibitrice de tous les inhibiteurs décroît avec l'augmentation de la température ensuite à un certain point elle augmente, on considère la variation de (E%) avec la température agit sur le changement dans la nature du mode d'adsorption, l'inhibiteur est physisorbé à basses températures, alors que la chimisorption est favorisée à mesure que la température augmente.

Annexes

Annexe 1

Isotherme de Temkin :



Annexe 3

Isotherme de Frumkin :

