

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université « Dr. Moulay Tahar » de Saïda



Faculté de sciences

Département de chimie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de licence

Filière : Génies de procédés

Spécialité : Gestion et Valorisation des Déchets.

Thème :

**Inhibition de la corrosion de l'acier ou carbone par l'extrait de déchets
valorisable (noyaux d'olive)**

Présenté par : Aouali samir

: mehalhal soufyane

Soutenu le : 15/06/2014

Devant le jury composé de :

Président : Mme O. Belarbi.....maitre assistant A

Encadreur : Ghali Noureddine..... maitre assistant A

Examinature : Mme Regaig.....maitre assistant B

Examinature : Boudenir.....maitre assistant B

Promotion

2013 - 2014



Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

Avant tout à ma chère mère, et mon père

A tous mes frères hadj, amine, Abdellah ,bachir ,

Ma sœur khalida

A mes filles Shaimaa, Asma , Fatima

Et à toute la famille Aouali .

*A tout mes amis spécialement Soufyane Mehalhal ,soufyane
karroumi ,et surtout à mon chère ami pour leur coloboration et
leur aide*

Et a toute la promotion 2013/2014

De Génie et valorisation de déchets

*A toutes mes adorables que j'ai connu pendant toute
ma vie ...*

Samir Aouali

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

Avant tout à ma chère mère, à l'esprit de mon père

Ma soure houria

A tout mes Filles de sœur inas, sirin, narjes

A touts mes frères bachir, omar,

mohamede, mokhtar,

Et à toute la famille mehalhal

A tout mes amis spécialement soufyane karroumi, guellil zakaria , Aouali samir pour leur coloboration et leur aide

Et a toute la promotion 2013/2014

De Génie de procédés

A toutes mes adorables que j'ai connu pendant toute

ma vie ...

Soufyane mehalhal

Remerciements

*Avant tout propos, je remercie « Dieu » le tout puissant
qui me donné sagesse et santé pour faire ce modeste
travail.*

*J'adresser mes remerciements, et à exprimer mes
Reconnaisances a toute la famille Mehalhal et Aouali
Et aussi à mon promoteur Mr : Ghali Nourridene
Sans oublier tous les enseignants de département de de
génie de procédés*

*Ma gratitude va particulièrement à toutes mes amies
Notamment Mr : Guellil. Zakaria Mr : Soufyane
karroumi*

Pour leur collaboration et leur aide.

Sommaire

Introduction

Chapitre I :

Corrosion de métaux

I. Généralité.....	1
I.1 Définition	1
I.2 Principes formes de corrosion	2
I.2.1 Corrosion généralisée ou uniforme	2
I.2.2 Corrosion de localisée	2
I.2.2.1 Corrosion par piqure	2
I.2.2.2 Corrosion inter granulaire	2
I.2.2.3 Corrosion caverneuse	2
I.2.2.4 Corrosion galvanique	3
I.2.2.5 Corrosion et dissolution sélective	3
I.2.2.6 Corrosion par frottement	3
I.2.2.7 Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion	3
I.3. Corrosion du fer.....	3
I.3 principe de la corrosion électrochimique	4
I.4 Inhibiteurs de corrosion	5
I.4.1 Généralité	5
I.4.2 Définition d'un inhibiteur.....	5
I.5 Classement des inhibiteurs	6
I.5.1 Inhibiteurs organiques	6
I.5.2 Inhibiteurs inorganiques.	6
I.5.3 Inhibiteur mixte	6
I.6 Protection par des extraits ou par les huiles essentielles de plantes	7

Chapitre II :

Présentation et Etude d'un déchet solide : Noyaux d'olives

II.1 Généralités sur les déchets	9
II.1.1 Historique.....	9
II.1.2 Définitions de déchet	9
II.1.3 Nature des déchets	10
II.1.4 Classifications des déchets	10
II.1.4.1 Déchets ménagers et assimilés	10
II.1.4.2 Déchets agricoles	11
II.1.4.3 Déchets industriels	11
II.1.4.4 Déchet organique	11
II.1.4.5 Déchets inertes	11
II.1.5 Traitement des déchets	12
II.1.5.1 Incinération	12
II.1.5.2 Traitement physico-chimique	12
II.1.5.3 Traitement Biologique	12
II.1.6 Valorisation des déchets	13
II.1.6.1 Définition de la valorisation	13
II.1.6.2 Type de valorisation	13
II.1.6.3 Formes de valorisation	13
1) Le recyclage	13
2) Le réemploi	13
3) La réutilisation	13
4) La régénération	13
II.2 Historique de l'olivier et sa culture	14
II.2.1 Production d'olive	14
II.2.2 Production mondiale d'olive	14
II.2.3 Production Nationale	15
II.2.4 Caractéristiques du fruit de l'olivier	15
II.2.4.1 Composition des olives	15

II.2.5 Huiles essentielles	16
II.2.5.1 Définition	17
II.2.5.2 Procédés d'extraction	17
a) Distillation	17
b) Extraction par micro-ondes	18
c) Extractions par les solvants et par les graisses	19
d) Extraction CO ₂ supercritique	20
Chapitre III :	
Matériaux techniques et résultats expérimentaux	
III.1 matériel et méthodes	22
III.2.1 Matériel végétale	22
III.1.2 Extraction des huiles essentielles	22
III.1.3 Dispositif expérimental de corrosion	23
III.1.4 Méthode gravimétrie	24
III.2 Résultats expérimentaux	25
III.2.1 Variation de la vitesse de corrosion de l'acier	25
III.2.2 Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier	26
III.2.3 Isotherme d'adsorption de Langmuir	27
III.2.4 Effet de la température du milieu.....	30
III.2.4.1 Vitesse de corrosion de l'acier	30
III.2.4.2 Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier	31
III.2.4.3 Loi d'Arrhenius.....	32
III.2.4.4 L'enthalpie et l'entropie d'adsorption	33
Conclusion	46

Liste des tableaux :

Tab.1 : L'olivier dans le monde 2006/2007 (COI, 2007) 15

Tab.2 : L'olivier en Algérie 2006/2007 (ministre de l'agriculture) 15

Tab.3 : Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique) 25

Tab.4 : Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'huile essentiel à différentes concentration et en fonction du temps d'immersion dans la solution de H_2SO_4 1 M à $T = 25^\circ C$.
..... 25

Tab.1 : Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentration de l'huile essentielles de noyaux d'olives en fonction du temps d'immersion dans solution H_2SO_4 1M à $T = 25^\circ C$.
..... 26

Tab.2 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'huile essentielle de noyaux d'olives sur l'acier à différents concentrations en fonction du temps d'immersion dans H_2SO_4 1M a $25^\circ C$.
..... 30

Tab.3 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'huile essentielle de noyaux d'olive concentration 2 g/l sur la surface de l'acier à différentes températures pour $t_{im} = 6$ h. 30

Liste des figures :

Fig.1 : Corrosion métallique du fer dans une eau neutre aérée..... 4

Fig.2 : Composition physique de l'olive 16

Fig. 3 : Système d'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur 16

Fig. 4 : Système d'extraction des huiles essentielles par micro-ondes..... 19

Fig.5 : L'extraction à l'aide de solvants organiques 20

Fig.6 : Noyaux d'olives séché et broyé 22

Fig.7 : la méthode d'hydro-distillation 23

Fig.8 : Huile essentielles de noyaux d'olives..... 23

Fig.9 : Dispositif expérimentale de la corrosion 24

Fig. 10 : Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentration de l'huile essentielle de noyaux d'olive en fonction du temps d'immersion. Solution H_2SO_4 1M.T = $25^\circ C$ 26

Fig. 11 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de l'huile essentielle de noyaux d'olives et en fonction du temps d'immersion. Solution H_2SO_4 1M. T = $25^\circ C$
..... 27

Fig.12: isotherme d'adsorption de Langmuir (C_{inh}/θ en fonction C_{inh}) de l'huile essentielle de noyaux d'olives. Pour un temps d'immersion dans H_2SO_4 1M, est fixé à 2 h et à $T = 25^\circ C$ 28

Fig.13: isotherme d'adsorption de Langmuir (C_{inh}/θ en fonction C_{inh}) de l'huile essentielle de noyaux d'olives. Pour un temps d'immersion dans H_2SO_4 1M, est fixé à 4 h et à $T = 25^\circ C$	29
Fig.14: isotherme d'adsorption de Langmuir (C_{inh}/θ en fonction C_{inh}) de l'huile essentielle de noyaux d'olives. Le temps d'immersion dans H_2SO_4 1M, est fixé à 6 h et à $T = 25^\circ C$	29
Fig. 15 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu H_2SO_4 1M. Concentration de l'huile essentielle = 2g/l pour $t_{im} = 6h$	31
Fig. 16 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en fonction de la température de la solution H_2SO_4 1M. Concentration de l'huile essentiel de noyaux d'olive = 2 g/l et $t_{im} = 6 h$	31
Fig.17 : Courbe d'Arrhenius de $\ln(V_{cor})$ en fonction de l'inverse de la température du milieu : (a) sans et (b) avec l'huile essentielle de noyaux d'olives (2 g/l).	33
Fig.18 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'huile essentielle de noyaux d'olive concentration 2 g/l sur la surface de l'acier à différentes températures pour $t_{im} = 6 h$	34

I. Généralité :

La corrosion des métaux est un phénomène universellement connu qui entraîne chaque année des pertes matérielles considérables, directes et indirectes, pour l'industrie et la collectivité. Plus grave encore, la corrosion peut causer des dommages irréversibles à l'environnement et 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 structures en service (matériels de transport par exemple) en provoquant de graves altérations telles que la diminution générale d'épaisseur, la génération de piqûres, mais aussi des fissures de corrosion sous tension dans les zones soudées ou à leur voisinage. Toutes ces considérations justifient l'intérêt manifesté actuellement dans tous les domaines pour la lutte anticorrosion et aussi les nombreux travaux consacrés à l'étude de la corrosion. Un métal conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment. Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal en contact avec le milieu ambiant peut dans certains cas subir des modifications. Dans ces conditions en effet, le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects (chimique, électrochimique ou bactérienne) et des morphologies (uniforme, localisée, etc.) très variés.

I.1 Définition :

Du latin *corrodere*, qui signifie ronger ou attaquer, la corrosion est définie comme : « l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique dont ils font partie » [1]. Les phénomènes de corrosion sont importants lorsque le métal est placé au contact de solutions aqueuses. Cette corrosion humide est dans la plupart des cas de nature électrochimique : Elle est due à une réaction d'oxydoréduction interfaciale et irréversible entre le métal et les agents oxydants contenus dans son environnement (eau, oxygène, acides...). Cette réaction s'écrit :



Où M désigne le métal et M^{n+} l'ion correspondant ; Red désigne l'espèce réduite et Ox^{z+} l'oxydant associé. Cette réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles anodique et cathodique. La réaction anodique correspond à la dissolution du métal :



La réaction cathodique, quant à elle, varie suivant la nature des espèces oxydantes présentes en solution. Les phénomènes cathodiques les plus fréquemment rencontrés sont la réduction du proton H^+ en milieu acide et la réduction de l'oxygène dans les milieux aérés (neutres ou basiques). Deux processus complémentaires interviennent ainsi dans la réaction électrochimique : le transfert électronique qui se produit à la surface de l'électrode dans la double couche (zone à partir de laquelle l'espèce est réactive vis-à-vis du métal, son épaisseur est de l'ordre de nanomètre) et le transport de matière des espèces redox du sein de la solution jusqu'à la surface de l'électrode : ce transport peut avoir lieu par diffusion, convection et migration. [2]

I.2 Principes formes de corrosion :

I.2.1 Corrosion généralisée ou uniforme :

La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement). [3]

I.2.2 Corrosion de localisée :

I.2.2.1 Corrosion par piqure :

Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir une attaque par piquuration, lorsqu'il se produit une rupture localisée du film. Ces piqures se localisent en certains points de la surface métallique, elles développent de façon insidieuse et s'auto-propagent : au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métalliques dissous entraînent une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretient le phénomène de corrosion. [3]

I.2.2.2 Corrosion inter granulaire :

C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales : appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Il a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodiques. [4]

I.2.2.3 Corrosion caverneuse :

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y a alors une attaque des parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène. [4]

I.2.2.4 Corrosion galvanique :

Il s'agit de l'attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou de la corrosion pouvant exister entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Il y a formation d'une pile. En cas de couplage, plus les métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus la pile formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations. Les phénomènes de corrosion sont amplifiés à la fois dans la cinétique de dégradation et dans la génération d'ions dans le milieu biologique. La partie la moins noble est l'anode et la plus noble est la cathode. Le rapport de surface anode/cathode joue un rôle très important. Il faut retenir que, plus l'anode n'est de petite taille, plus la vitesse de dissolution n'est élevée. Ce fait a une grande importance dans la pratique clinique en odontologie, en particulier lors du choix des alliages utilisés pour les réalisations prothétiques. [5]

I.2.2.5 Corrosion et dissolution sélective :

C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse. [5]

I.2.2.6 Corrosion par frottement :

C'est la détérioration qui se fait à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproqué des deux surfaces. [5]

I.2.2.7 Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion :

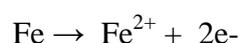
C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (Force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes. [5]

I.3 Corrosion du fer :

Tous les métaux usuels s'oxydent au contact de l'air, cependant les couches d'oxydes formées servent de protection aux parties internes, elles servent de carapace contre la corrosion. C'est le cas pour l'aluminium mais malheureusement ça n'est pas le cas pour le fer, car la rouille est poreuse et l'oxydation peut continuer à s'insinuer. On estime que chaque seconde, 5 tonnes d'acier sont perdues dans le monde (la production mondiale d'acier pour 2006 était proche de 1215 milliard de tonnes). [6]

I.3 principe de la corrosion électrochimique :

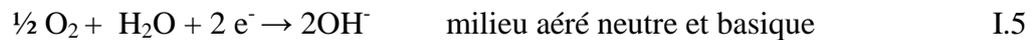
La corrosion d'un métal comme le fer est la résultante d'un processus qui peut être schématisé par l'équation suivante :



I.3

Cette équation signifie simplement que les atomes du métal (Fe) sous l'action d'un processus de corrosion se transforment en ions positifs (Fe^{2+}) qui quittent le métal pour passer dans le

milieu. Il y a changement d'état de la matière lié à la réaction de dissolution du métal. Ce changement d'état s'accompagne de la libération d'électrons ($2e^-$ dans le cas du fer). La conservation de la neutralité du milieu impose que les électrons émis par la réaction de dissolution (I.3) soient consommés dans une deuxième réaction qui peut être par exemple :



La deuxième réaction (I.4 et I.5) est liée à la nature du milieu avec lequel le matériau est en contact (électrolyte). Cette réaction s'agit de la décomposition du milieu.

- Lors d'un processus de corrosion, la surface du matériau est donc nécessairement le siège de deux réactions :
 - Réaction de dissolution ou d'oxydation (réaction anodique);
 - Réaction de décomposition du milieu : « réduction » (réaction cathodique).

Le processus de corrosion, superposition des réactions anodiques et cathodiques, s'accompagne de la circulation d'un courant électrique (circulation d'électrons dans le métal et d'ions dans l'électrolyte) entre les deux zones de l'interface. [7]

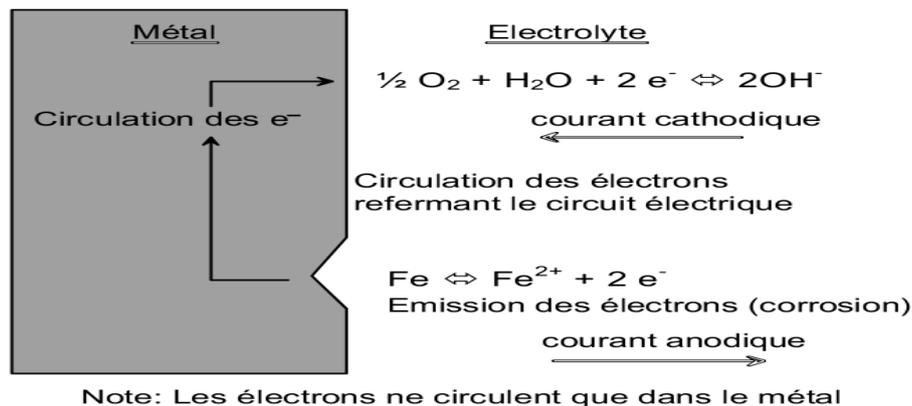


Figure I.1 : Corrosion métallique du fer dans une eau neutre aérée

Les électrons libérés par l'anode (libération d'un ion Fe^{2+} en solution) sont consommés par le processus cathodique. Pour ce faire, les électrons circulent dans le métal de l'anode vers la cathode dont le potentiel électrique est supérieur à celui de l'anode. Pour qu'un processus de corrosion se déclenche, il faut donc :

- une surface métallique comportant des zones anodiques et des zones cathodiques, donc des hétérogénéités de potentiel;

- un électrolyte assurant le transport des ions afin de refermer le circuit électrique pour permettre la circulation des électrons. L'électrolyte est assurée par le milieu (sol immergé, eau ...).

Lorsque la corrosion est généralisée, les différents points de la surface du métal sont successivement cathodiques et anodiques et la perte d'épaisseur est globalement uniforme. Dans ce cas, la vitesse de corrosion peut être évaluée, par exemple, par la mesure de l'épaisseur ou de la perte du poids permettant ainsi d'estimer la durée de vie de la pièce concernée. [7]

La corrosion est donc très importante sur le plan économique. Il existe des protections pour limiter cet impact.

I.4 Inhibiteurs de corrosion :

I.4.1 Généralité :

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. Aujourd'hui très au point, la protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements intervenant sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, ...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, ...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion). En général, le choix de la technique se porte sur une combinaison de plusieurs méthodes qui prend en compte les caractéristiques du matériau, celles de l'environnement et le coût de l'opération. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte récent contre la corrosion des métaux et des alliages ; l'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même, mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude. [8]

I.4.2 Définition d'un inhibiteur :

Selon la norme internationale ISO 8044 [9] et la National Association of Corrosion Engineers (NACE) [10], un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté à

faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu. Une telle définition ne saurait être parfaite ; elle évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). À l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène). [11]

I.5 Classement des inhibiteurs :

I.5.1 Inhibiteurs organiques :

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...), soit de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile. Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P. [12]

I.5.2 Inhibiteurs inorganiques :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_n^{4-} tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates,... Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- . Le nombre de molécules en usage à l'heure néfaste pour l'environnement. [13]

I.5.3 Inhibiteur mixte :

Les inhibiteurs de corrosion qui augmentent la résistance ohmique de l'électrolyte sont considérés, dans certains cas, comme inhibiteurs filmant (anodique et cathodique). La résistance de la solution augmente suite à la formation d'un film à la surface du métal. Lorsque le film est déposé sélectivement sur la surface anodique, le potentiel de corrosion se

déplace vers des valeurs positives. Dans le cas où le film est déposé à la surface cathodique, le potentiel de corrosion balance vers des valeurs négatives. Dans le cas de la formation d'un film sur les surfaces anodiques et cathodiques, le déplacement du potentiel de corrosion est du côté de la tendance prédominante. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient peu le potentiel de corrosion. [14] et [15] et [16]

I.6 Protection par des extraits ou par les huiles essentielles de plantes :

Les huiles essentielles forment un film de protection huileux de différentes épaisseurs. Un film huileux se forme sur les pièces usinées traitées faisant barrière à l'humidité et aux substances corrosives de l'air ambiant. Plus la viscosité de l'huile est élevée, plus épais est le film et meilleure est la protection anticorrosion. Des pièces avec film sec ou gras seront ainsi protégées pendant un stockage. L'effet anticorrosion du film gras est fortement rehaussé par des additifs pour le stockage intérieur long durée et le transport. L'humidité et les traces d'eau seront repoussées (water-repellent) avant de pouvoir atteindre le matériau et le corroder. Les huiles anticorrosion sont appropriées aussi bien pour les matériaux ferreux que pour les matériaux galvanisés ou phosphatés. [19]

Introduction

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide et l'élimination de dépôts localisés. Du fait de l'agressivité des solutions préconisées, l'utilisation des inhibiteurs de corrosion est indispensable pour limiter la corrosion des matériaux métalliques (les protéger). Un inhibiteur est défini comme un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu corrosif, afin de réduire significativement les cinétiques de corrosion des alliages métalliques.

Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier ; et il est nécessaire de connaître le mode d'action, les limites d'utilisation, la toxicité particulière, du produit utilisé (inhibiteur) afin de garantir une marge de sécurité suffisante.

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important.

Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures. Les performances recherchées de ces produits s'évaluent donc en termes de protections métallique et environnementale.

L'utilisation d'extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion est une thématique de recherche en développement comme en témoigne le nombre annuel croissant de publications dans les revues internationales sur ce sujet. Ces extraits naturels contiennent, en effet, de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins, ...) « écologiques », aisément disponibles, renouvelables et pouvant offrir des propriétés inhibitrices de la corrosion pour de nombreux alliages métalliques en fonction.

Le traitement des déchets est un l'ensemble de procédés visant à réduire dans des conditions contrôlées le potentiel polluant initial, leur quantité ou leur volume et à en favoriser les valorisations. De la vient notre travail, d'où choix d'un déchet

ménagère tel que les noyaux d'olives afin de valoriser dans l'industrie comme inhibiteur de corrosion.

L'objectif de notre travail est étudié l'interaction entre les huiles essentielles de noyaux d'olives et la surface de l'acier au carbone dans un milieu acide à différentes température.

Le présent document est subdivisé en trois chapitres essentiels :

Dans le premier chapitre nous parlons sur la corrosion métallique, nous donnons les formes et les types de corrosion, et nous parlons aussi sur les inhibiteurs de corrosion et leurs différents types.

Dans le deuxième chapitre, nous donnons une étude bibliographique sur les déchets valorisables d'une face générale et aussi sur les noyaux d'olives en particulier. Nous parlons aussi sur les huiles essentielles, et différentes méthodes de l'extraction de la plante.

Le troisième chapitre comporte deux parties essentielles. La première partie est consacrée à l'optimisation de la concentration de l'huile essentielle de noyaux d'olives ajouté dans la solution de H_2SO_4 1M à température constante (25 °C) à différents temps d'immersion. La seconde consiste à étudier l'effet de la température du milieu pour une concentration optimale de l'huile d'olives pour un temps d'immersion fixe.

II.1 Généralités sur les déchets

II.1.1 Historique

Pendant la Préhistoire, les hommes se contentent de laisser leurs déchets dans la nature. Essentiellement des restes de nourritures, ceux-ci se décomposent selon le cycle naturel et sont produits en petite quantité. Le problème des déchets apparaît avec le développement des villes où les ordures s'entassent sur la voie publique.

En 1185, incommodé par la puanteur, Philippe Auguste commande au prévôt de Paris d'organiser avec les bourgeois le pavage des principales rues de Paris. [18] Pendant le Moyen Âge, les décrets royaux se succèdent pour améliorer la gestion des déchets. Néanmoins l'absence d'égouts fait que les caniveaux au milieu des rues pavées sans trottoirs servent encore de rigole d'écoulement pour évacuer les eaux de pluies et les eaux usées déversées par les habitants. Les résidus et déchets trop encombrants sont quant à eux abandonnés dans des dépotoirs aux abords des villes. On appelait « voiries » des lieux « où l'on portait les ordures, les immondices, les vidanges, les fumiers et les débris d'animaux ». [18] À Paris, entre 1750 et 1850, la voirie de Montfaucon en fournit un exemple typique.

Certains déchets sont mélangés aux contenus des fosses d'aisance pour servir d'engrais. À la fin du XIX^e siècle, l'industrie utilise de plus en plus les matières plastiques et l'agriculture les engrais issus de la carbochimie (phosphates fossiles, fertilisation azotée), ce qui entraîne le développement du système des décharges. [18]

Il faut attendre le XIX^e siècle pour que l'hygiène et la salubrité publiques deviennent un véritable sujet de préoccupation. La révolution arrive avec le préfet de la Seine Eugène Poubelle qui met en place un premier arrêté le 24 novembre 1883 obligeant les propriétaires parisiens à mettre à disposition à chacun de leurs locataires un récipient destiné aux ordures ménagères. Par glissement sémantique, ces récipients prennent vite le nom de « poubelles ». Le pavage des rues devient systématique, les égouts se multiplient et le développement de l'adduction d'eau vise à équiper les ménages mais aussi à nettoyer l'espace public. [19]

II.1.2 Définitions de déchet :

un déchet est « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien, meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon ». Autrement dit, tout élément qui est abandonné est un déchet. [20]

II.1.3 Nature des déchets :

Les déchets sont classés, selon les dangers qu'ils présentent, en trois catégories : Les déchets Inertes : il s'agit essentiellement des déchets minéraux, ne se décomposent pas, ne brûlent pas et ne produisent aucune autre réaction physique ou chimique, ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas d'autres matières avec lesquelles ils rentrent en contact, d'une manière susceptible d'entraîner une pollution de l'environnement ou de nuire à la santé humaine Exemples : bétons, tuiles, céramiques, briques, etc. Les Déchets Non Dangereux (DND) : ils comprennent les déchets de toute nature dès lors qu'ils ne sont ni inertes, ni dangereux. Lorsqu'ils proviennent des entreprises, ils sont appelés Déchets Industriels Banals (DIB). Les DND sont de natures assimilables aux déchets ménagers et peuvent être éliminés de façon identique. Exemples : métaux, papiers, cartons, plastiques, bois, etc. Un DND souillé par un produit dangereux devient un Déchet Dangereux, et doit donc suivre une filière d'élimination adaptée. Les Déchets Dangereux (DD) : ils contiennent des substances dangereuses pour l'homme et pour l'environnement. Leur élimination nécessite des traitements particuliers dans des centres spécialisés. Lorsqu'ils proviennent des entreprises, ils sont également appelés DIS (Déchets Industriels spéciaux). Un DD produit en petites quantités est communément appelé DDD (Déchet Dangereux Diffus). Exemples : huiles, absorbants souillés, solvants, etc. [21]

II.1.4 Classifications des déchets :

II.1.4.1 Déchets ménagers et assimilés :

Les ordures ménagères sont des déchets issus de l'activité domestique quotidienne des ménages (restes alimentaires...) et des déchets des activités économiques collectés dans les mêmes conditions que celles-ci. Ces déchets sont ceux collectés par la collecte traditionnelle des ordures ménagères résiduelles et par les collectes sélectives (matériaux recyclables issus des emballages : verre, métal, matière plastique, carton..., fraction putrescible) hors déchèteries, collectes d'encombrants et collectes de déchets verts. Une partie de cette fraction putrescible fait souvent l'objet d'une gestion domestique par les ménages : compostage ou alimentation animale (poules, chiens, chats...). Elles font partie, avec les encombrants et les déchets verts collectés au porte-à-porte ou en déchèterie ainsi qu'avec les déchets dangereux des ménages, des déchets ménagers. [22]

II.1.4.2 Déchets agricoles :

Ce type de déchet est issu essentiellement de l'industrie agro-alimentaire et du secteur agricole. Les déchets et sous-produits organiques des industries agroalimentaires (IAA) sont générés par les activités de transformation des produits végétaux et animaux. Ils se caractérisent par une grande hétérogénéité (lactosérum, marcs de raisin, vinasses, déchets de légumes ou de fruits, déchets de l'industrie de la viande...) et par leur capacité à subir une fermentation (Utilisation pour la méthanisation). [23]

II.1.4.3 Déchets industriels :

Les déchets industriels sont définis comme étant la perte des déchets produits en fabriquant le produit ou lors des processus industriels. Les types de déchets industriels incluent les déchets de la cafétéria, la saleté, le gravier, la maçonnerie, le béton, les ordures, le pétrole, les solvants, les produits chimiques.....

Les déchets industriels peuvent être solides, liquides ou gazeux qui sont divisé en deux catégories les déchets dangereux et les déchets non-dangereux. Les déchets dangereux peuvent résulter de la fabrication du produit ou par le processus industriels. Certains produits commerciaux comme des détachants, de la peinture ou des pesticides qui sont renoncés par certains édifices commerciaux car ils sont aussi définis comme déchets dangereux. Les déchets non-dangereux industriels ne rencontrent pas la définition du ministère de l'environnement des déchets non-dangereux et ne sont pas des déchets municipaux. Les déchets sont un problème depuis la révolution industrielle. Les déchets industriels peuvent être toxiques et corrosifs. Si c'est déchets sont mal traités ils peuvent être dangereux pour la santé et l'environnement. [24]

II.1.4.4 Déchet organique :

Autre appellation des déchets fermentescibles. Ce sont les résidus d'origine végétale ou animale qui peuvent être dégradés par les micro-organismes pour lesquels ils représentent une source d'alimentation. Ils incluent : les végétaux, les déchets putrescibles de la cuisine et ceux collectés auprès des cantines et restaurants d'entreprises, les papiers et cartons souillés sous certaines conditions. Ces déchets sont utilisés pour la fabrication du compost. [25]

II.1.4.5 Déchets inertes :

Ces déchets n'évoluent pas, ne se décomposent pas et ne se dégradent pas. Ce sont les gravats issus de travaux de démolition : briques, béton, terre, vitres...etc. Ils ne sont

pas dangereux, mais compte tenu de leurs volumes et de leurs quantités, ils sont stockés dans des centres spécialisés. [26]

II.1.5 Traitement des déchets :

II.1.5.1 Incinération :

Méthode de traitement thermique des déchets qui consiste en une combustion (technologie et température variant selon la nature du déchet) et un traitement des fumées. De cette technique résultent trois catégories de résidus : mâchefers, cendres et résidus d'épuration des fumées. La chaleur générée par l'incinération fait l'objet de valorisation énergétique (production d'électricité et de chaleur) dans la plupart des unités. L'incinération consiste en une décomposition de la matière : oxydation, avec cinq types d'émissions : 1) Eaux. 2) Gaz (CO, CO₂, NOX, SO₂, HCl). 3) Poussière minérale (cendres). 4) Métaux lourds (plomb, cuivre, mercure, cadmium, nickel, arsenic). 5) Molécules organiques (carbone, composés organiques chlorés (dioxines et furannes,...)). [25]

II.1.5.2 Traitement physico-chimique :

Le traitement physico-chimique des déchets réalise leur transformation par des méthodes utilisant des réactions chimiques ou des procédés physiques de séparation. Le choix de tel ou tel procédé de traitement doit être adapté aux caractéristiques de déchet, et de son contenu, et des éléments qu'il contient ; les principaux paramètres de choix sont :

- 1) l'état du déchet : liquides, boues ;
- 2) le type de polluant contenu (Chrome 6, cyanure, etc...)
- 3) la nature de la pollution organique ou minérale ;
- 4) le pH de la solution [27].

II.1.5.3 Traitement Biologique :

Le traitement biologique est une fermentation anaérobique ou un compostage à grande échelle. La fermentation anaérobique détruit les éléments biodégradables des déchets pour produire du biogaz et du terreau. Le biogaz peut être utilisé pour créer de l'énergie renouvelable. Elle peut aussi faire référence à une étape de compostage. Dans ce cas, les composants organiques sont traités par des micro-organismes à l'air libre. Ils détruisent les déchets en les transformant en dioxyde de carbone et en compost ce qui ne produit pas d'énergie. [28]

II.1.6 Valorisation des déchets :

II.1.6.1 Définition de la valorisation :

En gestion des déchets, la valorisation des déchets ou revalorisation est un ensemble de procédés par lesquels on transforme un déchet matériel en un nouveau matériau. La valorisation des déchets est généralement considérée comme l'inverse du décyclage ou de la mise en décharge du contenu des poubelles. Dans son acceptation usuelle, la valorisation n'implique cependant pas la production de matériaux de qualité ou d'utilité supérieure, à l'inverse du surcyclage . [29]

II.1.6.2 Type de valorisation :

Le type de valorisation est subdivisé généralement en deux :

- 1) La valorisation matières qui vise à obtenir une matière première à partir d'un déchet ou à utilisé le déchet comme matière première
- 2) La valorisation énergétique: utilisation d'une source d'énergie résultant du traitement des déchets. [30]

II.1.6.3 Formes de valorisation:

Les formes de valorisation sont regroupées en quatre formes principales :

1) Le recyclage:

Le technique de valorisation dans laquelle le déchet est remis en tête du procédé de fabrication du produit dont il est issu afin de régénérer à l'état de produit neuf (exemple: ferrailles, verres....) ayant la même finalité ou finalité différente incluant le recyclage organique. [31]

2) Le réemploi :

Le réemploi est un nouvel emploi d'un déchet pour un usage analogue à celui de sa première utilisation. C'est, en quelque sorte, prolonger la durée de vie du produit avant qu'il ne devienne un déchet, par exemple, les bouteilles consignées qui peuvent être de nouveau utilisées après nettoyage. [31]

3) La réutilisation :

La réutilisation consiste à utiliser un déchet pour un usage différent de son premier Emploi, ou à partir d'un déchet, un autre produit que celui qui lui a donné naissance. [31]

- 4) **La régénération :** « procédé physique ou chimique qui permet de redonner à un déchet les caractéristiques permettant de l'employer à la place d'une matière première neuve» (cas du désencrage des papiers) [31].

II.2 Historique de l'olivier et sa culture :

Depuis cinq mille ans, l'olivier est cultivé sur la rive orientale de la Méditerranée et les olives sont pressées pour en extraire l'huile. La Phénicie, l'Égypte et la Crète sont les pays producteurs à l'origine du commerce de l'huile d'olive, qui dès le VI^e siècle avant notre ère, touchait des pays septentrionaux puisqu'on en trouve trace dans la civilisation scythe des grandes steppes russes. L'expansion des oliveraies vers l'ouest est allée de pair avec l'implantation des civilisations grecques et romaines. À la renaissance, les explorateurs implantèrent l'olivier dans le nouveau monde, puis ce fut le tour de l'Afrique du Sud et de l'Australie. L'olivier et la production d'huile, si caractéristiques pendant longtemps des pays du pourtour méditerranéen, concernent aujourd'hui des régions situées entre le 25° et le 45° degré de latitude Nord et Sud (Amérique latine), de préférence en bord de mer [32] et [33]. L'olivier est classé dans la famille des oléacées où l'on rencontre aussi le frêne et le lilas. Le genre est appelé *Olea* et comporte 30 espèces différentes réparties sur la surface du globe. L'espèce qui est cultivée dans le bassin méditerranéen est l'*Olea europea*, dans laquelle on rencontre l'oléastre ou olivier sauvage, et l'olivier cultivé [34].

II.2.1 Production d'olive :

La quasi-totalité d'olives est produite par les pays méditerranéens dont l'Algérie qui produit environ 1% de la production mondiale.

II.2.2 Production mondiale d'olive :

Sans entrer dans les considérations se rapportant à la disparité des informations statistiques disponibles sur la scène mondiale, l'huile d'olive est pour l'essentiel produite en termes quantitatifs par l'Espagne à environ 50% de la production mondiale qui doit se situer actuellement entre 2,7 et 3 millions de tonnes, selon les estimations et les années. L'Italie viendrait ensuite avec environ 20%, suivie par la Grèce 10%, la Tunisie 8%, la Syrie 6% et le reste des pays contribuant avec 6% à la production mondiale. Dans ce dernier pourcentage, il y a un nombre important d'autres états méditerranéens qui y contribuent comme le Maroc, le Portugal, l'Algérie, Chypre, la France, la Libye, etc. C'est dire que la production mondiale provient à plus de 99% non seulement de pays qualifiés de méditerranéens mais aussi et pour l'essentiel de zones appartenant au pourtour assez limitrophe du bassin

en question [35]. Les statistiques de la production mondiale pour la saison oléicole 2006/2007 sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : L'olivier dans le monde 2006/2007 (COI, 2007)

Surface totale plantée	9,5 millions hectares
Arbres en production	900 millions
Olives récoltés	14 millions tonnes
Huile d'olive produite	2,8 millions tonnes
Olives de table produite	1,8 millions tonnes

II.2.3 Production Nationale :

L'Algérie fait partie des pays du pourtour méditerranéen dont le climat est des plus propices à la culture de l'olivier. Elle se positionne après l'Espagne, l'Italie, la Grèce et la Tunisie qui sont, par ordre d'importance, les plus gros producteurs au monde d'huile d'olive sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau II.3 : L'olivier en Algérie 2006/2007 (ministre de l'agriculture (Algérie))

Surface totale plantée	276 253 hectares
Arbres en production	18 313 260
Olives récoltés	2 089 52 tonnes
Huile d'olive produite	20538 tonnes
Olives de table produite	817 78 tonnes

II.2.4 Caractéristiques du fruit de l'olivier :

II.2.4.1 Composition des olives :

Le fruit est une drupe ovoïde ou ellipsoïde. Elle est constituée d'un épicarpe, d'un mésocarpe et d'un endocarpe (Figure II.1) :

- L'épicarpe qui est en fait la peau de l'olive. Elle est recouverte d'une matière cireuse, la cuticule, qui est imperméable à l'eau.
- Le mésocarpe est la pulpe du fruit. Elle est constituée de cellule dans lesquelles vont être stockées les gouttes de graisses qui formeront l'huile d'olive.
- L'endocarpe est le noyau. Il est formé de deux sortes de cellules :

- l'enveloppe qui se sclérifie l'été à partir de fin juillet.
- l'amande à l'intérieur du noyau qui contient deux ovaires dont l'un n'est pas fonctionnel et donc stérile, Le deuxième produit un embryon qui, en situation favorable d'humidité, de chaleur et d'environnement, donnera peu être un jour un nouvel olivier. [36]

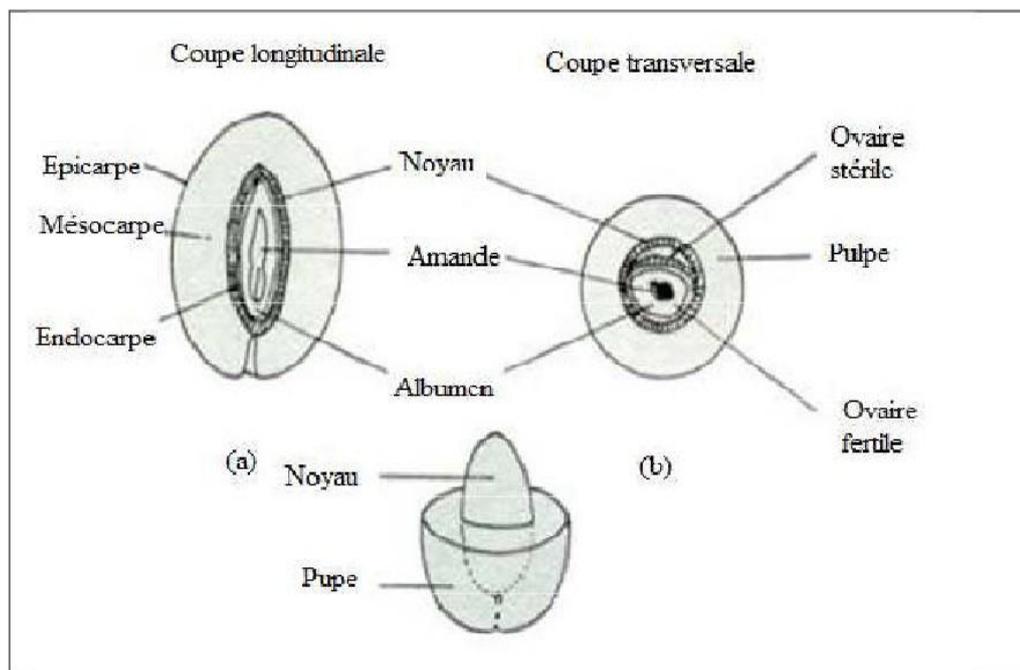


Figure II.1 Composition physique de l'olive

II.2.5 Huiles essentielles :

Les plantes, les fleurs et autres arbres à essence produisent des huiles essentielles pour se protéger des insectes, des maladies ou éliminer des substances de leurs métabolismes. Ces substances volatiles et odorantes, extraites par entraînement à la vapeur ou par expression, étaient déjà connues et utilisées par les Grecs et les Égyptiens. Aujourd'hui, après un essor constaté à partir des années 1960 [32], on observe que les huiles essentielles sont de plus en plus utilisées par les particuliers, soit en soin thérapeutique, soit en « bien-être ». Il est de plus en plus fréquent que les industriels ajoutent des huiles essentielles pour parfumer leurs produits manufacturés : savons, détergents, lessives, mais aussi désodorisants ou parfums d'intérieur, ou encore denrées alimentaires.

II.2.5.1 Définition :

Les huiles essentielles sont des substances volatiles et aromatiques contenues dans des végétaux et extraites le plus souvent par entraînement à la vapeur ou par expression. Les huiles essentielles ne sont pas présentes dans toutes les plantes : parmi les 800 000 espèces végétales recensées, seules 10% sont capables de synthétiser une essence. Ces plantes sont alors dites « aromatiques ». Les huiles essentielles sont uniquement constituées de molécules aromatiques volatiles car de très faible masse moléculaire. Elles sont très inflammables et très odorantes. Les huiles essentielles sont de nature hydrophobe : elles sont totalement solubles dans l'alcool et les huiles (végétales ou minérales) mais pas dans l'eau. Bien qu'on les appelle huiles, ces substances ne contiennent aucun corps gras : contrairement à une huile végétale, une goutte déposée sur un papier s'évaporerait sans laisser de trace.[37]

II.2.5.2 Procédés d'extraction :**a) Distillation :**

La technique d'extraction des huiles essentielles utilisant l'entraînement des substances aromatiques grâce à la vapeur d'eau est de loin la plus utilisée à l'heure actuelle. La méthode est basée sur l'existence d'un azéotrope de température d'ébullition inférieure aux points d'ébullition des deux composés, l'huile essentielle et l'eau, pris séparément. Ainsi, les composés volatils et l'eau distillent simultanément à une température inférieure à 100 °C sous pression atmosphérique normale. En conséquence, les produits aromatiques sont entraînés par sa vapeur d'eau sans subir d'altérations majeures [38]. Il existe précisément trois différents procédés utilisant ce principe: l'hydrodistillation, l'hydrodiffusion et l'entraînement à la vapeur d'eau. Beaucoup de confusions règnent autour de l'utilisation de ces trois termes. Quelques éclaircissements s'imposent donc. Ensuite, la distillation par entraînement à la vapeur d'eau (steam distillation). Dans ce type de distillation, le matériel végétal ne macère pas directement dans l'eau. Il est placé sur une grille perforée au travers de laquelle passe la vapeur d'eau (Figure II.2).

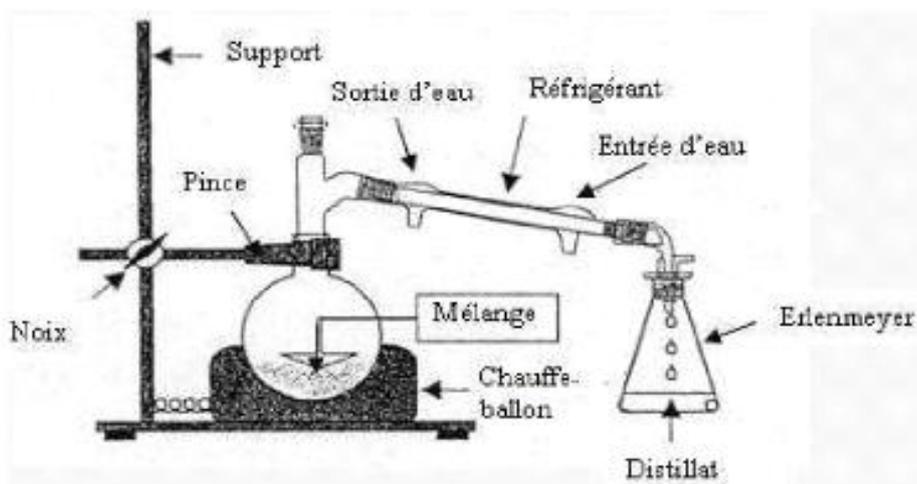


Figure II.2 Système d'extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur (LASEVE)

La vapeur endommage la structure des cellules végétales et libère ainsi les molécules volatiles qui sont ensuite entraînées vers le réfrigérant. Cette méthode apporte une amélioration de la qualité de l'huile essentielle en minimisant les altérations hydrolytiques: le matériel végétal ne baignant pas directement dans l'eau bouillante. [38] Enfin, la troisième technique est l'hydro-diffusion. Cette technique relativement récente est particulière. Elle consiste à faire passer, du haut vers le bas (*per descendum*) et à pression réduite, la vapeur d'eau au travers de la matrice végétale. L'avantage de cette méthode est d'être plus rapide donc moins dommageable pour les composés volatils. Cependant, l'huile essentielle obtenue avec ce procédé contient des composés non volatils ce qui lui vaut une appellation spéciale:

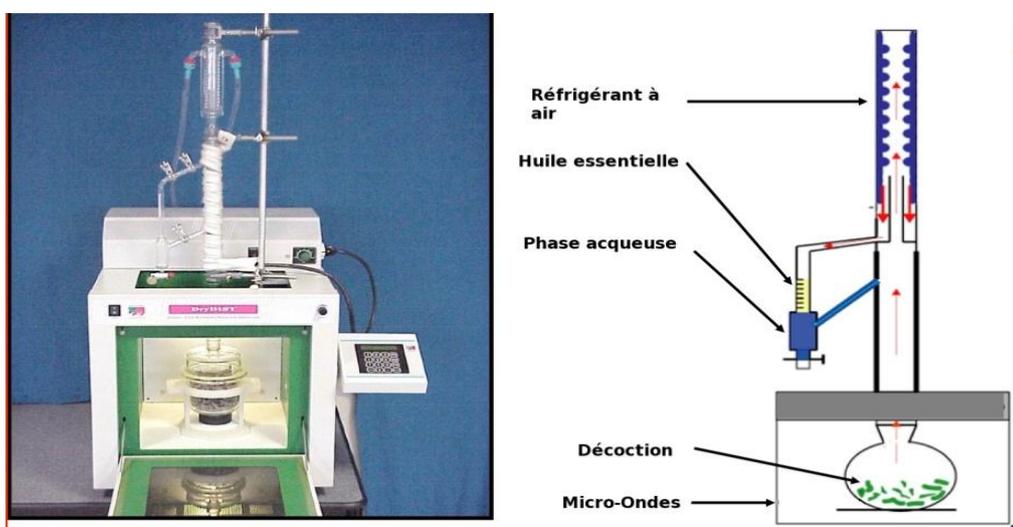
« Essence de percolation ». [38]

b) Extraction par micro-ondes :

Au début des années 1990 est apparue une toute nouvelle technique appelée Hydro distillation par micro-ondes sous vide (Figure II.3). Dans ce procédé, la matrice végétale est chauffée par micro-ondes dans une enceinte close dans laquelle la pression est réduite de manière séquentielle. Les composés volatils sont entraînés par la vapeur d'eau formée à partir de l'eau propre à la plante. Ils sont ensuite récupérés à l'aide des procédés classiques de condensation, refroidissement et décantation. Ce procédé permet un gain de temps (temps d'extraction divisé par 5 à 10) et d'énergie (température plus basse) considérable. En guise d'exemple, l'extraction par micro-

ondes de deux kilos de *Mentha piperita* permet d'obtenir environ 1% d'huile essentielle en 15 minutes alors que deux heures d'hydro distillation sont nécessaires pour obtenir un rendement similaire à partir de la même masse de plante. [39] La composition de l'huile essentielle obtenue par ce procédé est bien souvent semblable à celle obtenue avec un procédé d'entraînement à la vapeur traditionnel. Toutefois, une plus grande proportion de composés oxygénés est généralement observée dans les huiles essentielles extraites par micro-ondes. Ceci est dû à la faible quantité d'eau présente dans le système et à la rapidité du processus de chauffage. Ainsi, les dégradations thermiques et hydrolytiques des composés oxygénés sont limitées. [40] Cette technique présente donc beaucoup d'avantages: technologie verte, économie d'énergie et de temps, investissement initial réduit et dégradations thermiques et hydrolytiques minimisées. L'extraction par micro-ondes fait aujourd'hui l'objet de beaucoup d'études et ne cesse d'être améliorée. [41]

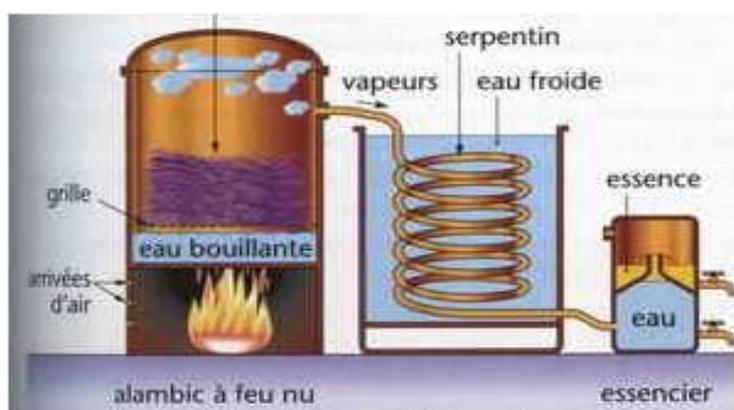
Figure. II.3. Système d'extraction des huiles essentielles par micro-ondes.



c) Extractions par les solvants et par les graisses :

Certains procédés d'extraction ne permettent pas d'obtenir des huiles essentielles à proprement parler mais des concrètes. Il s'agit d'extraits de plantes obtenus au moyen de solvants non aqueux. Ces derniers peuvent être des solvants usuels utilisés en chimie organique (hexane, éther de pétrole) mais aussi des graisses, des huiles (absorption des composés volatils lipophiles par des corps gras) ou même encore des gaz. Ces solvants ont un pouvoir d'extraction plus élevé que l'eau si bien que les

extraits ne contiennent pas uniquement des composés volatils mais également bon nombre de composés non volatils tels que des cires, des pigments, des acides gras et bien d'autres (Figure II.3). [42] Dans le cas des extraits à l'aide de corps gras, un lavage à l'éthanol permet l'élimination de ces composés non désirables. La solution alcoolique ainsi récoltée est refroidie jusqu'à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour en séparer les cires végétales qui se solidifient. Après distillation de l'alcool, le produit obtenu est appelé "absolu" et sa composition se rapproche de celle d'une huile essentielle. [43] L'extraction à l'aide de solvants organiques pose un problème de toxicité des solvants résiduels ce qui n'est pas négligeable lorsque l'extrait est destiné aux industries pharmaceutique et agro-alimentaire. [43]



Alambic pour Lavande.

Figure II.3 :L'extraction à l'aide de solvants organiques

d) Extraction CO_2 supercritique :

La technique du CO_2 Supercritique utilise du gaz carbonique (CO_2), qui dans certaines conditions de pressions et de températures, se comporte comme un solvant. Cette technique connue depuis environ 25 ans dans l'industrie présente de nombreux intérêts. Elle permet de travailler à une température modérée (à partir de 31°C), ce qui ne dénature pas les qualités organoleptiques et les principes actifs de l'extrait obtenu, l'extrait reste dans un état proche du naturel. Elle permet d'autre part d'obtenir des extraits exempts de tous résidus de solvant d'extraction. A la fin de l'extraction, par abaissement de la pression (phase de détente), on provoque le passage du gaz carbonique de l'état supercritique à l'état gazeux et le CO_2 s'élimine tout seul de l'extrait sous pression atmosphérique. [41]

On peut définir le traitement des déchets comme l'ensemble de procédés visant à réduire dans des conditions contrôlées le potentiel polluant initial, leur quantité ou leur volume et à en favoriser les valorisations. De là vient notre travail, d'où choix d'un déchet agricole tel que les noyaux d'olives afin de valoriser dans l'industrie comme inhibiteur de corrosion.

La valorisation d'un déchet (noyaux d'olives) est régénérée par :

- l'extraction des huiles essentielles
- l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu corrosif tel que : H_2SO_4 1M.

III.1. Matériel et méthodes

Notre travail a été réalisé au laboratoire de chimie N° 5 du département de chimie de l'université de Saida.

III.1.1. Matériel végétale

Le déchet agricole utilisé aux cours de notre travail est récupéré auprès de l'usine d'olive de Sig ; wilaya de Mascara. L'échantillon ramené au laboratoire est nettoyé et étalé sur des papiers filtre, séché dans une pièce à l'abri de la lumière et à la température ambiante comme montre la figure III.1.



Figure III.1 : Noyaux d'olives séché et broyé

III.1.2. Extraction des huiles essentielles

L'extraction des huiles essentielles de noyaux d'olives a été effectuée par Hydro-distillation dans un appareil de type Clevenger (figure III.2). Une ébullition pendant deux

heures de 200 g de noyaux d'olives (séché à l'ombre et broyé) avec un litre d'eau dans un ballon de 2 litres surmonté d'une colonne de 60 cm de longueur reliée à un réfrigérant. La récupération de l'huile se fait à l'aide d'une ampoule à décanté.

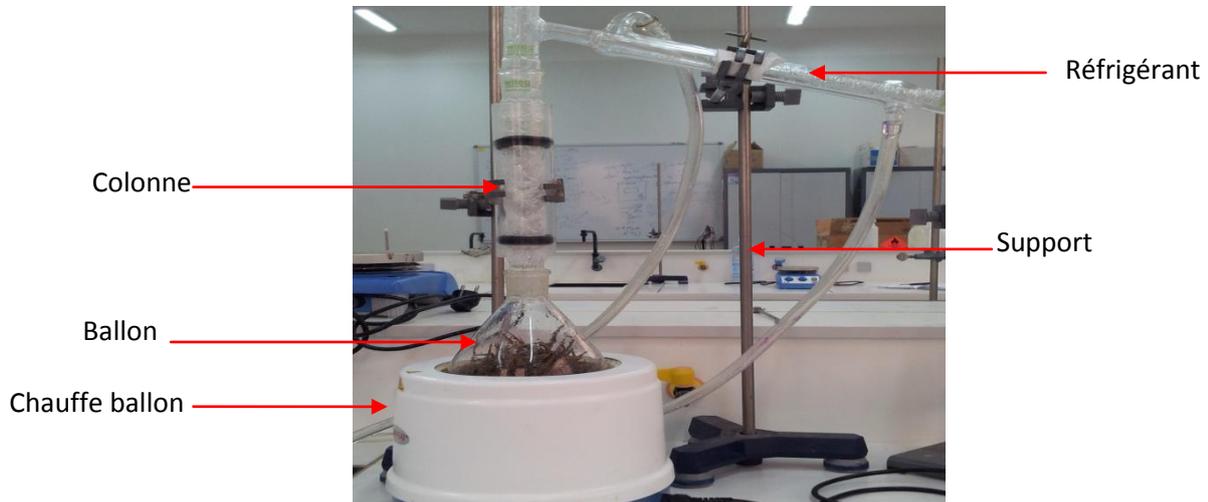


Figure III.2: Montage utilisé pour l'extraction des huiles essentielles de noyaux d'olives par la méthode d'hydro-distillation

L'huile essentielle de noyaux d'olives (figure III.3) a été stockée à 4 °C à l'obscurité en présence de sulfate de sodium anhydre (d'après : Afnor, 2000).



Figure III.3: Huile essentielles de noyaux d'olives

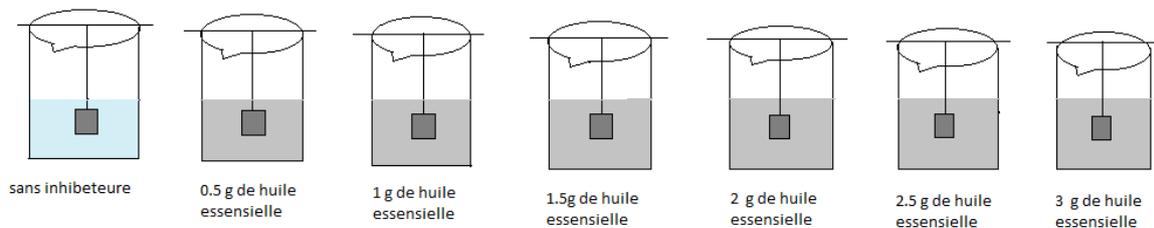
III.1.3. Dispositif expérimental de corrosion

Le matériau testé dans cette étude est un acier au carbone (C 38) dont leur utilisation est très répandu. Sa la composition chimique (%) est donnée dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Composition chimique de l'échantillon d'acier (en % massique)

Elément	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	Al	Fe
%	≤ 0.1	≤ 0.03	≤ 0.2	≤ 0.02	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.03	Balance

L'échantillon subit avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'échantillon par différents abrasifs (240, 600, 8000, et 1200) suivie d'un rinçage à l'eau distillée, puis dégraissée dans l'acétone et séché à l'air comprimé. La solution corrosive est une solution aqueuse de H_2SO_4 1 M, la température du milieu varie entre 25 °C et 50°C. Le dispositif expérimental pour les tests d'immersion des échantillons rectangulaires est représenté schématiquement sur la figure III.4

**Figure III.4** : Dispositif expérimentale de la corrosion

III.1.4. Méthode gravimétrie

L'évaluation de la corrosion de l'acier dans notre travail a été déterminée par la méthode gravimétrique (la perte de masse). La perte de masse des échantillons est mesurée après chaque temps d'immersion. Pour des raisons de reproductibilité, les mesures sont répétées trois à quatre fois pour chaque échantillon dans un nouveau milieu ne contenant pas initialement d'ions métalliques. Les surfaces du l'acier immergées sont calculées avant.

L'huile essentielle de noyaux d'olives est considérée comme un inhibiteur de corrosion durant la partie expérimentale.

La détermination de la vitesse de corrosion se fait d'après l'équation suivante :

$$V_{cor} = \frac{\Delta m}{S.t} \quad \text{III. 1}$$

Sachant que $\Delta m = m_i - m_f$ avec m_i et m_f respectivement correspond à la perte de masse avant et après l'immersion ; V_{cor} : la vitesse de corrosion, S : la surface totale de l'acier immergée et t : le temps d'immersion.

III.2. Résultats expérimentaux

III.2.1. Variation de la vitesse de corrosion de l'acier

La vitesse de corrosion de l'acier au carbone sans et avec l'huile essentielle de noyaux d'olives est calculée à partir des mesures de perte de masse avant et après un temps d'immersion bien définie dans un milieu acide (H_2SO_4 1 M).

Le tableau III.2 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier (V_{cor}) à différentes concentrations de l'huile essentielle en fonction du temps d'immersion (t_{im}).

Tableau III.2 : Vitesse de corrosion de l'acier sans et avec l'huile essentiel à différentes concentration et en fonction du temps d'immersion dans la solution de H_2SO_4 1 M à $T = 25$ °C.

C_{inh}	$t_{im} = 2$ h	$t_{im} = 4$ h	$t_{im} = 6$ h
	V ($mg/cm^2 \cdot h$)		
0	6,62	6,87	7,82
0,5	2,49	2,13	2,55
1	2,35	2,01	2,41
1,5	2,20	1,99	2,30
2	2,16	1,87	1,87
2,5	2,14	1,82	1,82
3	2,12	1,82	1,72

Les valeurs de tableau III.2, montrent clairement que la vitesse de corrosion diminue avec la concentration de l'huile de noyaux d'olives dans H_2SO_4 1M, ce qui indique que l'huile possède d'excellente propriété inhibitrice de la corrosion de l'acier dans H_2SO_4 1 M. On constate aussi que la vitesse diminue aussi avec le temps de séjour dans le milieu expliquant que l'augmentation du temps d'immersion favorise de plus en plus l'adsorption de l'huile sur la surface de l'acier ce qui empêche la dissolution de l'acier. On constate également que la vitesse de corrosion se stabilise à partir une concentration de 2 g/l de l'huile de noyaux de d'olives et prend une valeur d'environ ($1,8$ $mg/cm^2 \cdot h$) pour un temps d'immersion de 6 h.

L'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile essentielle de noyaux d'olives à différents temps d'immersion (2 h , 4 h, et 6 h) dans le milieu H_2SO_4 1M est illustrée sur la figure III.5.

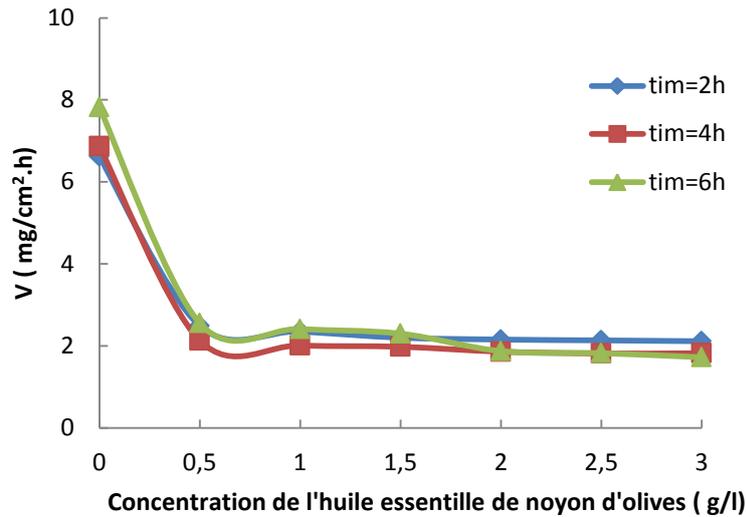


Figure III.5: Evolution de la vitesse de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile essentielle de noyaux d'olive en fonction du temps d'immersion. Solution H_2SO_4 1M. $T = 25^\circ\text{C}$.

La figure III.5 montre clairement la chute de la vitesse de corrosion dès qu'on ajoute l'huile essentielle dans le milieu à différentes concentrations pour un temps d'immersion très court (2 heures). A cet effet on peut dire qu'une grande quantité de l'huile essentielle adsorbe au premiers temps. Après la vitesse de corrosion diminue légèrement avec augmentation le temps d'immersion et la concentration de l'huile.

III.2.2. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier

Les valeurs de la variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile essentielle en fonction du temps d'immersion dans H_2SO_4 1M est regroupées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier à différentes concentration de l'huile essentielles de noyaux d'olives en fonction du temps d'immersion dans solution H_2SO_4 1M à $T = 25^\circ C$.

C_{inh} (g/l)	$t_{im} = 2$ h	$t_{im} = 4$ h	$t_{im} = 6$ h
	E (%)		
0	-	-	-
0,5	62,39	68,99	67,39
1	64,50	70,74	69,18
1,5	66,76	71,03	70,59
2	67,37	72,78	76,08
2,5	67,67	73,50	76,72
3	67,97	73,50	78,00

D'après le tableau III.3 nous remarquons que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente en fonction de la concentration de l'huile essentielle, par exemple : elle est de l'ordre 67 % pour une concentration de 3 g/l, alors qu'elle était avant de l'ordre de 62 % pour une concentration de 0,5 g/l pour $t_{im} = 2$ h. Nous constatons aussi que l'efficacité inhibitrice augmente avec le temps d'immersion atteignant une valeur de 78 % pour $t_{im} = 6$ h, alors qu'elle était avant 68 % pour $t_{im} = 2$ h pour une concentration constante (3g/l).

La variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier à différentes concentrations de l'huile essentielle de noyaux d'olives en fonction du temps d'immersion dans H_2SO_4 1M est illustrée sur la figure III.6.

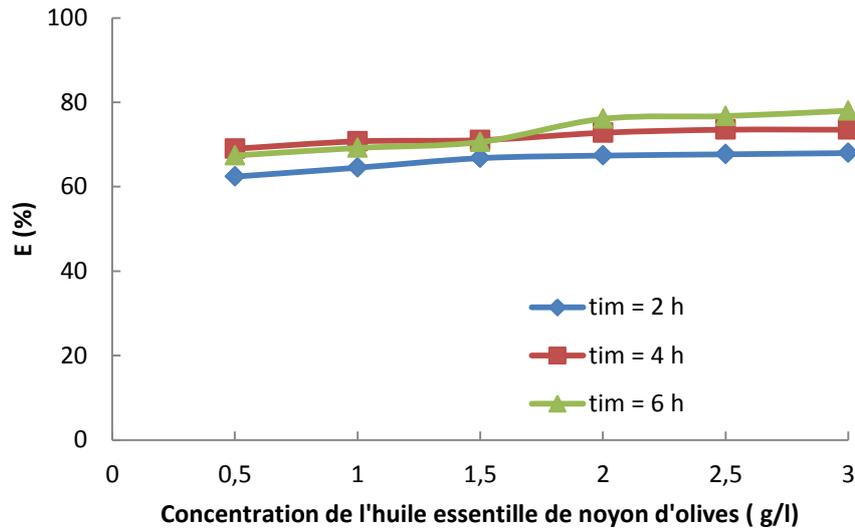


Figure III.6 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en fonction de la concentration de l'huile essentielle de noyaux d'olives et en fonction du temps d'immersion. Solution H_2SO_4 1M. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

D'après cette figure nous remarquons, que l'efficacité inhibitrice de corrosion augmente avec la concentration de l'huile essentielle, et atteint une valeur d'environ 77 % après l'ajout une concentration de 2 g/l de l'huile de noyaux d'olives pour $t_{im} = 6\text{ h}$.

III.2.3. Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'adsorption de l'huile essentielle sur la surface de l'acier au carbone a été étudiée d'après l'équation d'isotherme de Langmuir, écrite sous la forme équation [44] :

$$\theta = \frac{m_0 - m_{inh}}{m_0 - V_m} \quad \text{III.2}$$

Sachant que m_m est la perte de masse de l'acier où la concentration d'inhibiteur est maximale. Cette isotherme est basée sur trois hypothèses: l'adsorption ne peut pas procéder au delà d'une monocouche, tous les emplacements sont égaux et enfin les capacités d'adsorber une molécule sont indépendantes de l'emplacement voisin occupé. L'équation peut être réécrite sous la forme linéaire:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh} \quad \text{III.3}$$

Où C est la concentration d'inhibiteur, K est une constante d'adsorption et Θ : taux de couverture. Ce dernier est calculé à partir des pertes de masse de l'acier immergés dans la solution, avec en l'absence ou en présence de l'huile essentielle de noyaux d'olive.

L'énergie libre d'adsorption, ΔG°_{ads} est calculée à partir de la constante d'adsorption d'équilibre [45] :

$$K = \frac{1}{55,5} e^{\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}} \quad \text{III.4}$$

Où 55,5 est la concentration de l'eau dans la solution en mole. l⁻¹, R : la constante de gaz universelle dans J/mol K, T : la température thermodynamique en K.

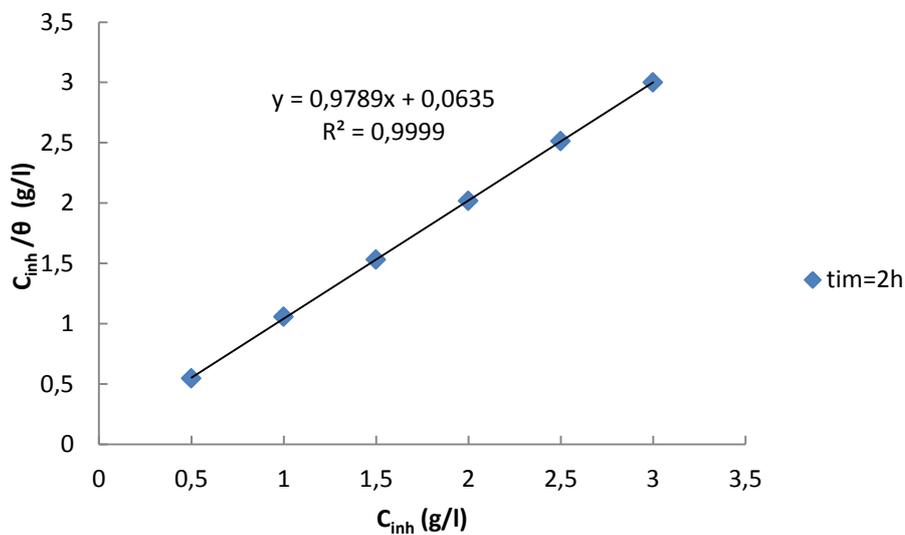


Figure III.7.a : isotherme d'adsorption de Langmuir (C_{inh}/θ en fonction C_{inh}) de l'huile essentielle de noyaux d'olives. Pour un temps d'immersion dans H_2SO_4 1M, est fixé à 2 h et à $T = 25^\circ C$.

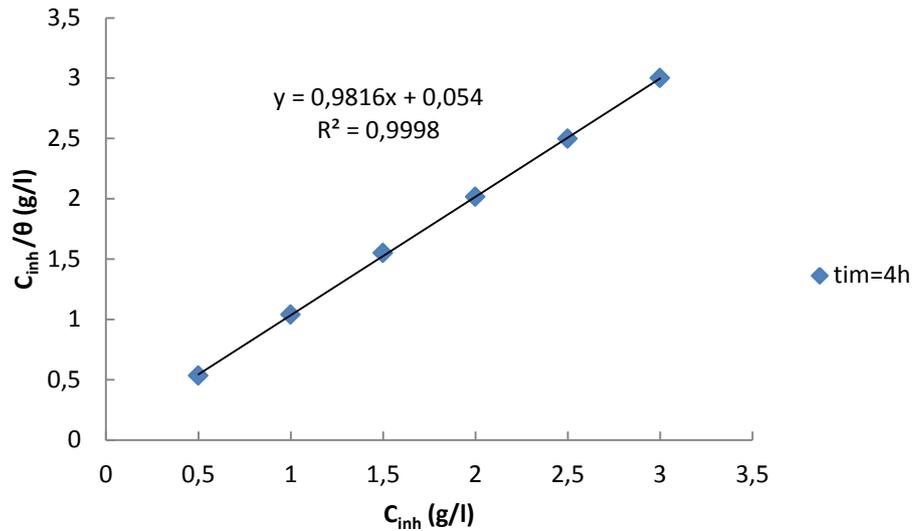


Figure III.7.b : isotherme d'adsorption de Langmuir (C_{inh}/θ en fonction C_{inh}) de l'huile essentielle de noyaux d'olives. Pour un temps d'immersion dans H_2SO_4 1M, est fixé à 4 h et à $T = 25^\circ C$.

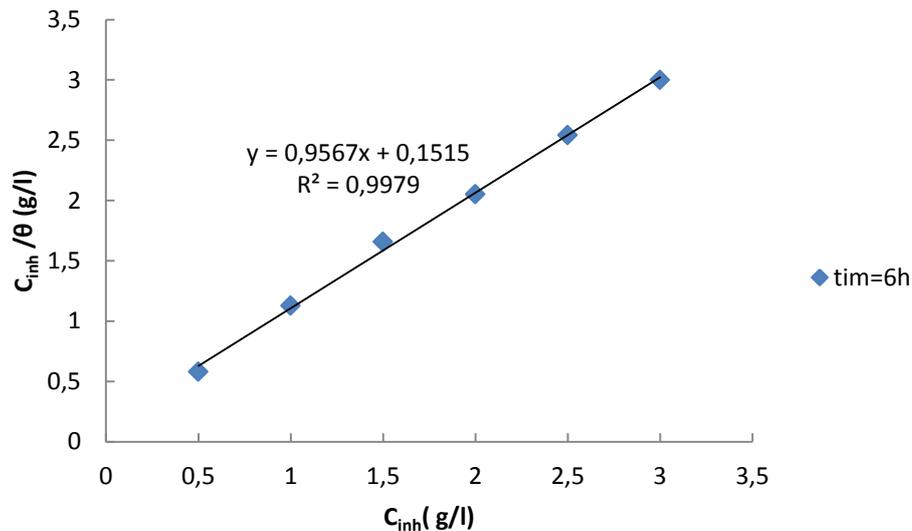


Figure III.7.c : isotherme d'adsorption de Langmuir (C_{inh}/θ en fonction C_{inh}) de l'huile essentielle de noyaux d'olives. Le temps d'immersion dans H_2SO_4 1M, est fixé à 6 h et à $T = 25^\circ C$.

Le tracé C/θ en fonction la concentration de l'huile essentielle de noyaux d'olives pour chaque temps d'immersion bien défini donne une droite (Figure III.7.a, b et c), montrant que l'adsorption de l'huile essentielle dans la solution de l'acide sulfurique 1M sur les surfaces de l'acier au carbone obéit une isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce même comportement est obtenu pour tous les temps d'immersions étudiés. Par conséquent, l'inhibition de la

corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte.

Cette droite donne la valeur $1/K$ pour chaque temps d'immersion et à partir de cette valeur, on déduit la valeur de K .

Les valeurs de l'énergie libre de l'adsorption ($-\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) à des temps d'immersion différents sont calculées à partir des valeurs de K et sont regroupées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'huile essentielle de noyaux d'olives sur l'acier à différents concentrations en fonction du temps d'immersion dans H_2SO_4 1M a 25 °C.

t_{im} (h)	K (l/g)	$\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
2h	15,74	-16,78
4h	18,51	-17,18
6h	6,60	-14,26

D'après le tableau III.4, nous observons que les valeurs de l'énergie libre d'adsorption négatives de $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ sont négatives, ce qui conduit de dire que l'adsorption sur la surface de l'acier est spontanée. Les valeurs de l'énergie libre de l'adsorption ($-\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) augmentent légèrement, par exemple elle est d'environ $-14,26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour $t_{\text{im}} = 6 \text{ h}$, alors elle était avant d'environ $-16,78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour $t_{\text{im}} = 2 \text{ h}$. Donc généralement, ces valeurs indiquent que la fixation les molécules chargées d'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone, généralement se fait par l'interaction électrostatique pour former une couche adhérente protectrice. Et d'après littérature, ces valeurs montrent que l'adsorption physique est plus favorisée que l'adsorption chimique entre l'huile essentielle sur la surface de l'acier au carbone.

III.2.4. Effet de la température du milieu

Cette partie du travail consiste à étudier l'effet de l'augmentation de la température du milieu H_2SO_4 1M sur les propriétés anticorrosion de l'acier pour une concentration bien définie de l'huile essentielle de l'armoise (2 g/l) et pour un temps d'immersion est fixé à 6 h.

III.2.4.1. Vitesse de corrosion de l'acier

La vitesse de corrosion de l'acier au carbone pour une concentration ajout de l'huile essentielle (2 g/l) en fonction de la température du milieu (de 30 à 50 °C) est calculée de

même façon pour une température de 25°C. La variation de la vitesse de corrosion est illustrée sur la figure III.8.

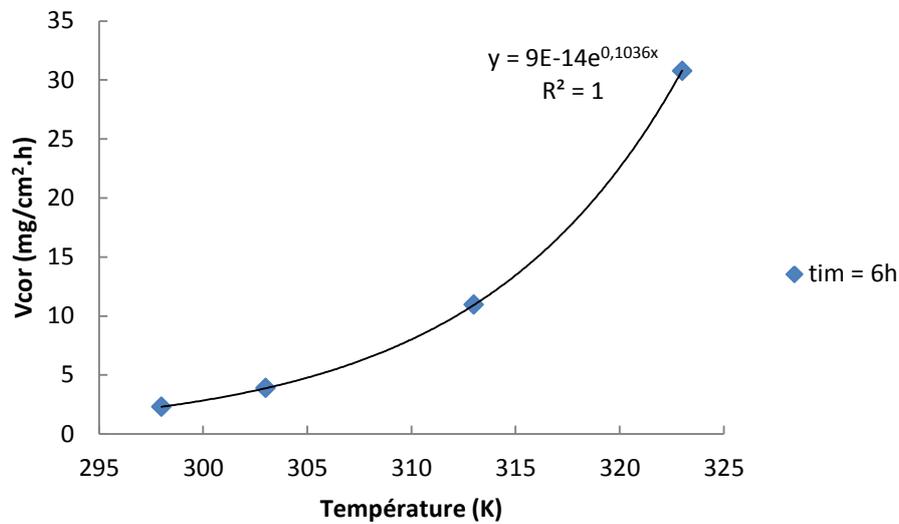


Figure III.8: Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu H₂SO₄ 1M. Concentration de l'huile essentielle = 2g/l pour t_{im} = 6h.

La figure IV.8 montre que l'augmentation de la vitesse de la corrosion de l'acier est exponentielle avec la température des milieux (H₂SO₄ 1M), ce qui permet de dire que la quantité de l'huile ajout en milieu n'est pas suffisante pour empêcher la dissolution de l'acier. L'augmentation de la température du milieu détruit la couche formée sur la surface de l'acier.

III.2.4.2. Variation de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier

La variation de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier à différentes températures du milieu pour une concentration de l'huile essentielle de noyaux d'olives est de 2 g/l et avec un temps d'immersion dans H₂SO₄ 1M est de 6h est illustrée sur la figure III.9.

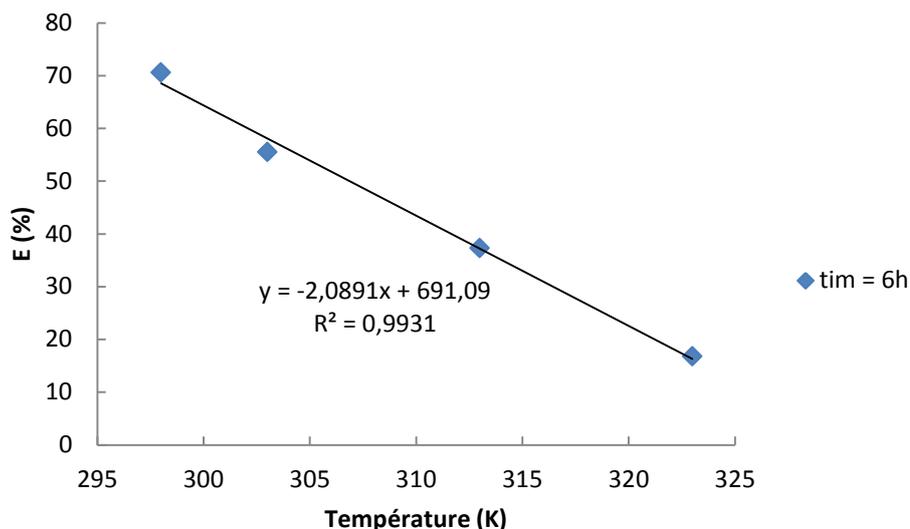


Figure III.9 : Evolution de l'efficacité inhibitrice de corrosion de l'acier en fonction de la température de la solution H_2SO_4 1M. Concentration de l'huile essentiel de noyaux d'olive = 2 g/l et $t_{im} = 6$ h.

Cette figure montre que l'efficacité inhibiteur diminue avec la température du milieu pour un $t_{im} = 6$ h. Elle est par exemple de l'ordre 16,78 % pour une température de 50°C, alors qu'elle était avant de l'ordre 78 % pour une température de 25° C. La chute de la valeur de l'efficacité inhibitrice confirme la destruction de la couche déposée sur la surface de l'acier, ce qui permet de l'infiltration de l'électrolyte vers la l'acier causant la dissolution.

III.2.4.3. Loi d'Arrhenius

La loi d'Arrhenius permet de décrire la variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction de la température du milieu. La loi d'Arrhenius est donc une loi empirique, ce qui signifie qu'elle est basée sur des résultats observés expérimentalement dans un grand nombre de cas (équation III.5) [45].

$$\log(V) = \log(A) - \frac{E_a}{2,303 RT} \quad \text{III.5}$$

- V : Vitesse de corrosion ($mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$) ; T : Température en K
- R : Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).
- E_a : Energie d'activation d'Arrhenius donnée en $J \cdot mol^{-1}$.

Le tracé $\log(V)$ en fonction de l'inverse de la température de la solution de HCl 1M sans et avec l'ajout de l'huile essentielle de l'armoise donne une droite linéaire (figure III.9.a et b).

La pente de cette droite donne la valeur de $-\frac{E_a}{2,303 R}$.

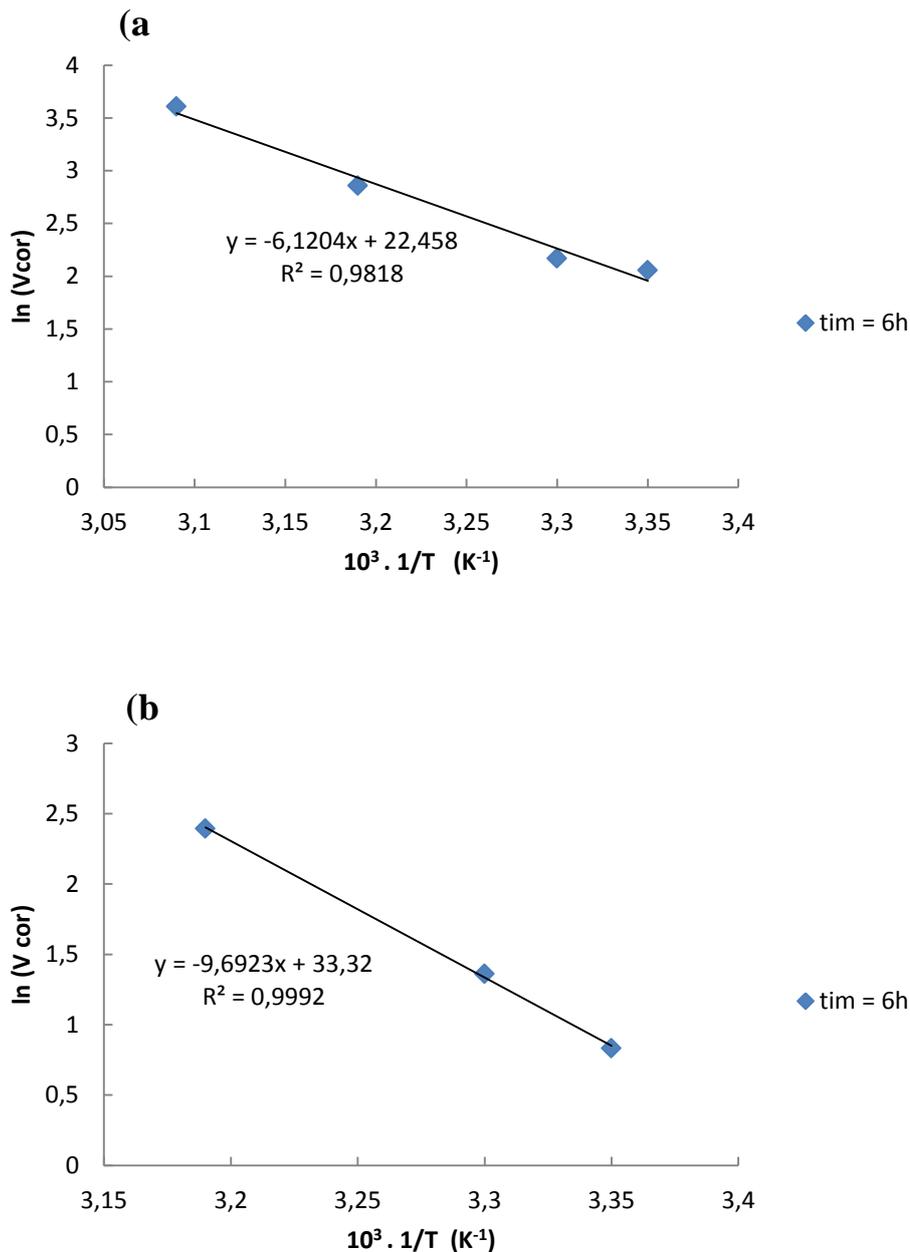


Figure III.10: Courbe d'Arrhenius de $\ln(V_{cor})$ en fonction de l'inverse de la température du milieu : (a) sans et (b) avec l'huile essentielle de noyaux d'olives (2 g/l).

Les valeurs d'énergies d'activation sont calculées à partir des pentes des droites d'Arrhenius (figure III.10). Les valeurs obtenues de E_a sont 117,19 et 185,56 KJ/mole sans et avec l'huile essentielle ajout dans milieu, respectivement. La comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence (E_a) ou en présence de l'inhibiteur (E_{ai}) permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur vis-à-vis de la température. En 1965, Radovici proposa un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue :

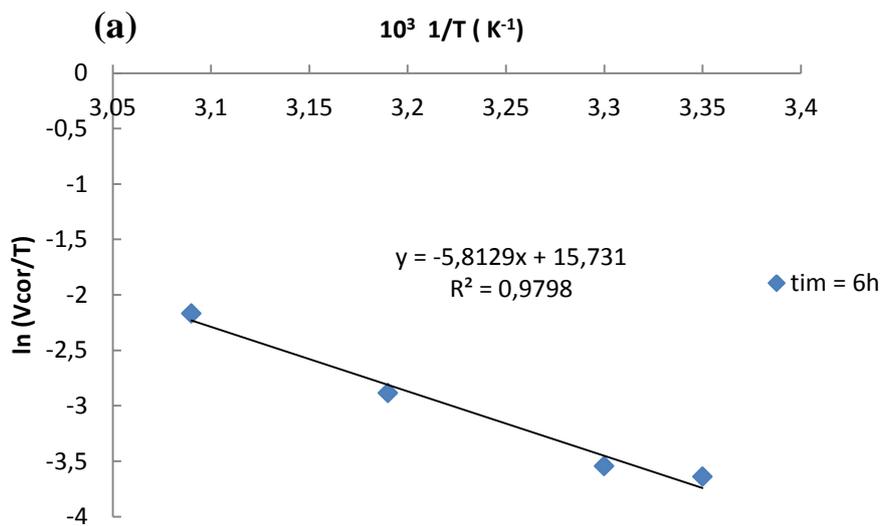
Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

III.2.4.4. L'enthalpie et l'entropie d'adsorption

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie, et ce selon l'équation suivante [45] :

$$K = \left(\frac{RT}{Nh}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_{ads}}{R}\right) \quad \text{III.6}$$

Où K : la vitesse de la réaction ; ΔH_{ads} : l'enthalpie d'adsorption (J.mole^{-1}); ΔS_{ads} : l'entropie d'adsorption ($\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ; R : Constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ; T : température du milieu (K) ; N : nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ molécule .mole}^{-1}$) et h : constante de Plank ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.sec .mole}^{-1}$).



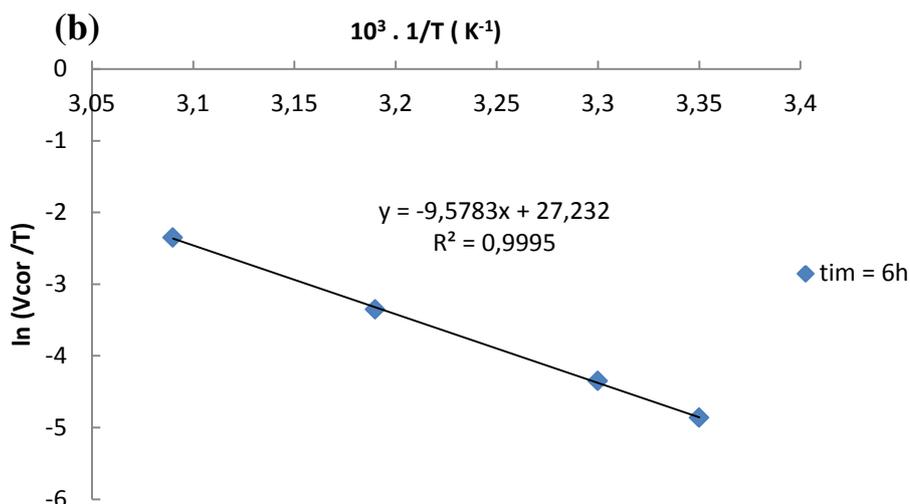


Figure III.11: Courbe de $\ln(V_{cor}/T)$ en fonction $(1/T)$ de l'acier immergé dans la solution H_2SO_4 1M pendant 6h, (a) : sans et (b) avec l'ajout de l'huile essentielle de noyaux d'olive (2 g/l).

Les figures III.11.a et b illustrent la variation du en fonction de l'inverse de la température pour l'acide seul et avec l'ajout de l'huile essentielle de noyaux d'olive (2 g/l). Les droites obtenues ont une pente égale à $-(\frac{\Delta H_{ads}}{R})$ et une ordonnée à l'origine égale à $\ln\left(\frac{R}{Nh}\right) + \frac{\Delta S_{ads}}{R}$. Grâce à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_{ads} et ΔS_{ads} . Les valeurs des enthalpies ΔH_{ads} et des entropies ΔS_{ads} sont données dans le tableau III.5.

Tableau III. 5: Paramètres thermodynamique de l'adsorption de l'huile essentielle de noyaux d'olive concentration 2 g/l sur la surface de l'acier à différentes températures pour $t_{im} = 6$ h.

	ΔH_{ads} (kJ.mole ⁻¹)	ΔS_{ads} (j mole ⁻¹ .k ⁻¹)
Sans huile essentielle	48,32	-66,75
Avec huile essentielle	79,63	28,86

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

- les signes positifs des enthalpies (ΔH_{ads}) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. En effet l'augmentation de l'enthalpie d'adsorption correspond à une diminution de la dissolution du métal.
- la valeur élevée et négative de l'entropie (ΔS_{ads}) de l'acier sans inhibiteur signifie qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution.

- la valeur négative de l'entropie (ΔS_{ads}) de l'acier avec inhibiteur signifie que d'adsorption de l'huile sur la surface de l'acier est en désordre lors de la formation de la couche protectrice complexe fer- molécule.

✓ **Effet de la concentration de l'huile essentielle de noyaux d'olive**

a) Sans inhibiteur

	Temps d'immersion (h)		
	2	4	6
Δm (mg)	61.30	142.89	228.50
S (cm ²)	4.63	5.20	4.87
V _{cor} (mg /cm ² .h)	6.62	6.87	7.82

b) Avec inhibiteur à différentes concentrations de l'huile essentiel de noyaux d'olive

- C_{inh} = 0,5 g / l

	Temps d'immersion (h)		
	2	4	6
Δm (mg)	28.4	30.4	61.8
S (cm ²)	5.705	3.57	4.03
V _{cor} (mg /cm ² .h)	2.489	2.125	2.554
E (%)	62.39	68.99	67.39

- C_{inh} = 1g / l

	Temps d'immersion (h)		
	2	4	6
Δm (mg)	23.5	38.8	72.61
S (cm ²)	4.99	4.20	4.633
V _{cor} (mg /cm ² .h)	2.352	2.011	2.612
E (%)	64.50	70.74	69.39

- C_{inh} = 1,5 g / l

	Temps d'immersion (h)		
	2	4	6
Δm (mg)	25.65	33.54	68.54
S (cm ²)	5.20	4.23	4.96
V _{cor} (mg /cm ² .h)	2.20	1.98	2.30
E (%)	66.76	71.03	70.59

▪ $C_{inh} = 2 \text{ g/l}$

	Temps d'immersion (h)		
	2	4	6
Δm (mg)	23.17	35.12	54.60
S (cm ²)	5.37	4.72	4.85
V_{cor} (mg /cm ² .h)	2.159	1.865	1.87
E (%)	67.37	72.78	76.08

▪ $C_{inh} = 2,5 \text{ g/l}$

	Temps d'immersion (h)		
	2	4	6
Δm (mg)	21.47	32.83	46.33
S (cm ²)	5.02	4.51	4.23
V_{cor} (mg /cm ² .h)	2.135	1.815	1.82
E (%)	67.67	73.50	76.72

▪ $C_{inh} = 3 \text{ g/l}$

	Temps d'immersion (h)		
	2	4	6
Δm (mg)	23.41	33.68	43.53
S (cm ²)	5.53	4.61	4.20
V_{cor} (mg /cm ² .h)	2.115	1.82	1.72
E (%)	67.97	73.50	78.00

c) Isotherme d'adsorption

La variation de la concentration de l'huile essentielle de noyaux d'olives, la température du milieu est fixée à 25 °C

✓ **La variation du temps d'immersion dans la solution de H₂SO₄ 1M :**

à $t_{im} = 2$ h

C_{inh} (g /l)	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Θ						
C_{inh} (g /l)/ Θ	0.5635	1.0635	1.5635	2.0635	2.5635	3.0635

à $t_{im} = 4$ h

C_{inh} (g /l)	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Θ	0.902	0.956	0.965	0.977	0.978	0.982
C_{inh} (g /l)/ Θ	0.554	1.045	1.554	2.054	2.554	3.054

à $t_{im} = 6$ h

C_{inh} (g /l)	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Θ	0.877	0.934	0.955	0.966	0.972	0.977
C_{inh} (g /l)/ Θ	0.5701	1.0701	1.5701	2.0701	2.5701	3.0701

La variation de K_{ads} et $-\Delta G$ en fonction du temps d'immersion dans H₂SO₄ 1M à 25 °C.

t_{im} (h)	2	4	6
$1/K_{ads}$ (g /l)	0.0635	0.0540	0.0701
K_{ads}	15.74	18.51	6.60
$-\Delta G$ (kJ/mol)	-16.87	-17.18	-14.26

✓ **Effet de la température du milieu :**

La concentration de l'huile essentielle de noyaux d'olives est fixée à 2 g/l

- à T = 30 ° C

Sans inhibiteur	Temps d'immersion (h)		
	2	4	6
Δm (mg)	82	162	257.6
S (cm ²)	4.987	5.2254	5.9892
V _{cor} (mg /cm ² .h)	8.22	5.9892	7.3

Avec l'huile de noyaux d'olive	Temps d'immersion (h)		
	2	4	6
Δm (mg)	49.1	108.5	119.2
S (cm ²)	3.463	4.4078	3.5476
V _{cor} (mg /cm ² .h)	7.08	6.15	5.6
E (%)	13.86	20.64	23.28

- à T = 40 ° C

Sans inhibiteur	Temps d'immersion (h)		
	2	4	6
Δm (mg)	344.924	563.04	825.17
S (cm ²)	5.30	4.60	4.87
V _{cor} (mg /cm ² .h)	32.54	30.60	28.24

Avec l'huile de noyaux d'olive	Temps d'immersion (h)		
	2	4	6
Δm (mg)	200.1	361.48	597.16
S (cm ²)	4.63	4.37	5.20
V _{cor} (mg /cm ² .h)	21.47	20.68	19.14
E (%)	34.01	32.41	32.22

- à $T = 50^{\circ} \text{C}$

Sans inhibiteur	Temps d'immersion (h)		
	2	4	6
Δm (mg)	347	750	1021
S (cm^2)	4.32164	5.2548	5.1234
V_{cor} ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$)	40.14	35.68	33.21

Avec l'huile de noyaux d'olive	Temps d'immersion (h)		
	2	4	6
Δm (mg)	226.9	397	464.7
S (cm^2)	3.6052	3.49	3.499
V_{cor} ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$)	31.46	27.14	24.2
E (%)	21.62	23.93	27.13

- ✓ Effet de la température sans inhibiteur et $t_{\text{im}} = 6$ h dans H_2SO_4 1M

Température ($^{\circ}\text{C}$)	25	30	40	50
Δm (mg)	228.5	257.6	825.17	1021
S (cm^2)	4.87	5.9892	4.87	5.123
V_{cor} ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$)	7.82	7.3	28.24	33.21

- ✓ Effet de la température avec inhibiteur et $t_{\text{im}} = 6$ h dans H_2SO_4 1M

Température ($^{\circ}\text{C}$)	25	30	40	50
Δm (mg)	54.60	119.2	597.16	464.7
S (cm^2)	4.85	3.5476	5.20	3.499
V_{cor} ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$)	1.87	5.6	19.14	24.20
E (%)	76.08	23.28	32.22	27.13

- Δm (mg)** : la perte de masse
 S (cm²) : la surface immergée
 V_{cor} (mg/cm².h) : la vitesse de corrosion
 Θ : le taux de recouvrement
 T : la température du milieu corrosif
 E (%) : l'efficacité inhibitrice de corrosion
 K_{ads} : le constant d'adsorption
 $-\Delta G$: l'énergie libre d'adsorption
 C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur de corrosion (inhibiteur : huile de noyaux d'olive)

Conclusion :

Suite aux nouvelles normes antipollution auxquelles les industriels sont soumis, l'utilisation de procédés propre (parmi ses procédés : l'utilisation de l'extraction des huiles essentielles) constitue une alternative intéressante aux procédés actuellement utilisés par l'industrie pour l'inhibition à la corrosion.

L'obtention l'huile essentielle de noyaux d'olives a été accomplie par hydro-distillation à l'aide d'un dispositif de type cleverger.

Notre travail est constitué une contribution à l'utilisation d'un nouveau type inhibiteur de corrosion dit inhibiteur vert de base déchet ménagère (noyaux d'olives).

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices de l'huile essentielle de noyaux d'olives s'est subdivisée en deux axes principaux : Le premier consiste à déterminer l'efficacité inhibitrice de l'huile essentielle de noyaux d'olives vis-à-vis de la corrosion de l'acier C38 en milieu acide H_2SO_4 ainsi que les facteurs qui affectent la vitesse de corrosion de l'acier, notamment la température, la concentration et le temps d'immersion. Pour réaliser cette étude nous avons utilisé la méthode gravimétrie.

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de 3 g/L, avec un pourcentage de 78 % après l'ajout de l'huile de noyaux d'olives. La courbe de la variation de la vitesse de corrosion a montré une diminution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration.

L'effet du temps d'immersion a également été réalisé, cette étude effectuée pour une concentration de 2 g/L a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée sur la surface métallique

L'adsorption de l'huile sur la surface de l'acier en milieu acide sulfurique suit l'isotherme de Langmuir, les valeurs obtenues des constantes d'adsorption sont caractéristiques d'une forte adsorption physique de l'inhibiteur à la surface de l'acier, les valeurs négatives de (ΔG) pouvant indiquer le processus d'adsorption est spontané.

Le deuxième consiste à étudier plus en détail l'influence de l'effet de la température du milieu ($25C^\circ$ - $50C^\circ$) sur le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier C38 par l'huile essentielle de noyaux d'olives à une concentration fixe (2 g/l).

Conclusion :

A cet effet une approche thermodynamique se fait, en traçant la courbe de variation de la vitesse de corrosion qui nous a permis, tout d'abord, de quantifier plusieurs paramètres thermodynamiques, à savoir, les énergies d'activation E_a , les enthalpies d'adsorption (ΔH_{ads}°) et les entropies d'adsorption (ΔS_{ads} .)

-L'énergie d'activation (E_a) du processus qui est plus élevée en présence de l'inhibiteur ce qui montre que l'adsorption se fait par le phénomène physisorption.

- La valeur positive de l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}) montrant que le phénomène d'adsorption entre les molécules de l'huile essentielle de noyaux d'olives et la surface de l'acier se fait par des réactions endothermiques pour ces molécules.

- la valeur élevée et positive de l'entropie d'adsorption (ΔS_{ads}) montrant que la déposition de la couche protectrice est désordonné ce qui conduit à la diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température du milieu. Cette diminution est due à l'infiltration de l'électrolyte vers le substrat causant la dissolution de l'acier.

Bibliographique :

- [1] C. Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion », Techniques de l'ingénieur, COR1005
- [2] W. Machu, Proc. 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, Suppl. n°5 (1971).
- [3] G. ELIADES, T. ELIADES, W. BRANTLEY, D. WATTS, « Dental materials in vivo », Quintessence Book, Carol Stream, (2003).
- [4] B. GROSGOGEAT, J. BRUGIRARD, « Les essais de corrosion des biomatériaux : leurs usages, leurs limites, leurs fondements », Matériaux et Techniques 5-6 (2001).
- [5] JJ. GUYONNET, G. GREGOIRE, S. JONOT-CHAMPIO, « Electrolyse buccale et sa pathologie. Moyens et protocoles d'expérimentation ». Encyclopédie Médico-chirurgicale (1993).
- [6] http://physique-chimie-college.fr/cours-chimie-3eme/cc3_13_corrosion_metaux.html
- [7] B. GROSGOGEAT, P. COLON « La Corrosion Société Francophone de Biomateriaux Dentaire »
- [8] D. Chen, J. Li, Surf. Sci. Reports, 61 (2006).
- [9] F. Schreiber, Prog. In Surf. Sci., 65 (2000).
- [10] A. Ulman, Chem. Rev., 96 (1996).
- [11] I. Felhosi, E. Kalman, Corros. Sci., 47 (2005).
- [12] <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/methodes-de-prevention-et-lutte-contre-la-corrosion-42374210/inhibiteurs-de-corrosion-cor1005/classes-d-inhibiteurs-cor1005niv10003.html>
- [13] <http://bu.umc.edu.dz/theses/chimie/LAD6083.pdf>
- [14] M. BOUNOUGHAZ, « les inhibiteurs de corrosion », CRD/SH/CALCOR, 17 mai (1995), pp 34-38.
- [15] CHRISTIAN FIAUD, « Protection des tuyauteries contre la corrosion » www.techniques-ingenieur.com -, *CORR 660 (2006)*
- [16] D. LANDOLT, « Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux », Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).
- [18] C. de Silguy, « Histoire des hommes et de leurs ordures : du Moyen Âge à nos jours », Le Cherche Midi, (2009).
- [19] S. Barles, « L'invention des déchets urbains », Éditions Champ Vallon, (2005).
- [20] www.futurasciences.com/magazines/environnement/infos/dico

- [21] http://optigede.ademe.fr/sites/default/files/Guide_dechets
- [22] « La composition des ordures ménagères et assimilées en France. » Campagne nationale de caractérisation 2007. ADEME Éditions (2010).
- [23] <http://www.cd2e.com/node/264>
- [24] www.safewater.org/PDFS/resourcesknowthefacts
- [25] <http://www.actu-environnement.com/ae>
- [26] <http://www.observatoiredesdechets76.net/definition-dun-dechet/>
- [27] <http://www.installationsclassees.developpement-durable.gouv.fr/Traitements-physico-chimiques.html>
- [28] <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=15465>.
- [29] http://fr.wikipedia.org/wiki/Valorisation_des_d%C3%A9chets .
- [30] www.safewater.org/PDFS/resourcesknowthefacts .
- [31] http://www.lombric.com/espace_scolaire/p%C3%A9dagogique/histoire-d%C3%A9chets
- [32] P. Villa, « La culture de l'olivier », Edition De Vecchi, (2006).
- [33] J. Graille, « Lipides et corps gras alimentaire », Editions TEC et DOC, (2003).
- [34] R-E. Spichiger, « botanique systématique des plantes à fleurs. Edition Presses polytechniques et universitaires romandes ». 2eme édition (2002).
- [35] B. Thabet Boubaker., A. Laajimi, « L'huile d'olive: un produit méditerranéen à valoriser davantage», Les notes d'alerte du CIHEAM (centre international des hautes études agronomiques méditerranéennes) (2006).
- [36] Pellerin, P. 1991. Supercritical fluid extraction of natural raw materials for the flavour and perfume industry. *Perfum. Flavor*.
- [37] P. Franchomme, D. Péroël, « L'aromathérapie exactement. Encyclopédie de l'utilisation thérapeutique des huiles essentielles », Roger Jallois éditeur. Limoges. (1990).
- [38] P. Mengel, D. Beh, G.M. Bellido, B. Monpon, « extraction d'huile essentielle par micro-ondes ». *Parfums Cosmétiques Arômes*, (1993).
- [39] M. Bendahou,; A. Muselli,.; M. Grignon-Dubois,.; M. Benyoucef,; J.M. Desjobert,.; J.F Bernardini,.; J.Costa, « Antimicrobial activity and chemical composition of *Origanum glandulosum* Desf. Essential oil and extract obtained by microwave extraction: Comparison with hydrodistillation», *Food Chem.* (2007).
- [40] Chemat, F.; Lucchesi, M.E.; Smadja, J.; Favretto, L; Colnaghi, G.; Visinoni, F. 2006. Microwave accelerated steam distillation of essential oil from lavender: A rapid, clean and environmentally friendly approach. *Anal. Chim. Acta* 555,157-160

- [41] H. Richard, 1992. *Épices et Aromates. Technologie et Documentation Lavoisier*. Paris (1992).
- [42] S. Burt, « Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods – a review ». *Int. J. Food Microbiol.* 94, (2004).
- [43] J. bruneton, « Pharmacognosie. Phytochimie des plantes médicinales ». 2^{ème} édition. *Technique et Documentation Lavoisier*. Paris. (1999).
- [44] H. Amar, A. Tounsi, A. Makayssi, A. Derja, J. Benzakour, A. Outzourhit, « Corrosion inhibition of armco iron by 2-mercaptobenzimidazole in sodium chloride 3% media », *corr. Sci.* 49(2007) 2936-2945.
- [45] M. Faustin, « Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées) », thèse de doctorat (2013), Université des Antilles et de la Guyane

Résumé :

L'effet de l'addition de l'huile essentielle de noyaux d'olives sur la corrosion de l'acier C38 en milieu H_2SO_4 1M à $25^\circ C$ a été réalisé à l'aide d'une méthode gravimétrie. Les résultats obtenus ont montré que la vitesse de corrosion diminue en fonction de l'augmentation de la concentration de l'huile ajout et se stabilise à partir d'une valeur de 2 g/l. A Cet effet l'efficacité inhibitrice de la corrosion atteint une valeur maximale d'environ 77 % pour un temps d'immersion est de 6 h.

D'après les résultats des paramètres thermodynamique obtenus (ΔG_{ads} , ΔH_{ads}), nous constatons que l'interaction électrostatique (adsorption physique) est plus dominante que l'adsorption chimique entre les molécules chargées de l'huile et la surface de l'acier pour former une couche protectrice et insoluble. La valeur ΔS_{ads} de l'acier en présence de l'huile montre que l'adsorption est désordonnée. L'augmentation de la température du milieu à $50^\circ C$ détruit la couche formée, ce qui diminue l'efficacité inhibitrice de corrosion jusqu'à une valeur de 17 %.

و قد تحقق تأثير إضافة الزيت العطري من حبات الزيتون على تأكل الصلب في منتصف محلول حمض كبريتيك عند درجة مئوية باستخدام طريقة الجاذبية. أظهرت النتائج أن معدل التآكل يتناقص مع زيادة تركيز بالإضافة النفط وتستقر عند قيمة من 2 غرام / لتر. لهذا الغرض فعالية المثبطة للتآكل يصل الحد الأقصى لقيمة حوالي 77٪ لفترة الغمر هو 6 ساعات.

من نتائج المعلمات الحرارية التي تم الحصول عليها، نجد أن التفاعل الكهربائي (الامتزاز المادية) هو أكثر هيمنة من الامتزاز الكيميائي بين الجزيئات المشحونة من النفط و سطح الصلب وتشكيل طبقة واقية غير قابلة للذوبان. يبين الصلب قيمة في وجود النفط أن الامتزاز والمختلين. زيادة درجة حرارة متوسطة عند 50 درجة مئوية يدمر طبقة شكلت، مما يقلل من كفاءة تثبيط التآكل إلى قيمة 17٪ .