

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie chimique

Intitulé du mémoire

**Etude des performances de l'Extrait de la Sabline Rouge
« Spergularia Rubra » comme inhibiteur vert de corrosion de
l'acier ordinaire en environnements sévères**

Présenté par :
NAILI DOUAOUDA malha

encadré par :
Mme. A. KOUACHE
Mr. A.KHELIFA

Année universitaire 2019/2020

ملخص

هذا العمل يركز على دراسة تأثير المثبط للتآكل لمستخلص نبات سبيرجولاريا روبرا *Spergularia Rubra* وهو مصدر اقتصادي، قابل للتحلل وصديق للبيئة. تم اجراء دراسة نظرية حول طرق تحديد الكفاءة المثبطة لتآكل الفولاذ X70 في محلول حمض الهيدروكلوريك الحمضي M1 و حول شكل سطح الفولاذ ، مثل طريقة الجاذبية والمنحنيات من الاستقطاب الديناميكي الفعال ، مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية ، طريقة المسح المجهر الإلكتروني (SEM) وطريقة مجهر القوة الذرية (AFM). و من جهة اخرى تمت دراسة الخصائص الإلكترونية لجزيئات المستخلص بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT).

الكلمات المفتاحية : الفولاذ، تثبيط التآكل ، مثبط أخضر ، التآكل الحمضي، سبيرجولاريا روبرا، كيمياء الكم.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude théorique de l'effet inhibiteur de corrosion de l'extrait de la plante *Spergularia Rubra* qui est une source économique, biodégradable et respectueuse à l'environnement. Un aperçu théorique sur les méthodes de détermination de l'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier X70 dans une solution acide HCl 1M et La morphologie de la surface de l'acier a été réalisé, tel que la méthode de gravimétrie, les courbes de polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la méthode de microscopie électronique à balayage (MEB) et la méthode de microscopie a force atomique (AFM). En outre les propriétés électroniques des molécules de l'extrait ont été étudiées on se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

Mots clés : Acier, Inhibition de corrosion, inhibiteur vert, Corrosion Acide, *Spergularia rubra*, DFT, chimie quantique.

Abstrac

This work focuses on the study of the corrosion inhibiting effect of the extract of the *Spergularia Rubra* plant, which is an economical, biodegradable and environmentally friendly source. A theoretical overview on the methods of determination of corrosion inhibition efficiency of X70 steel in an acidic HCl solution 1M and The morphology of the steel surface was carried out, such as the gravimetric method, the curves of potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, the method of scanning electron microscopy (SEM) and the method of atomic force microscopy (AFM). In addition, the electronic properties of the molecules in the extract were studied based on the functional density theory (DFT).

Keywords: Steel, corrosion Inhibition, Green Inhibitor, Acid Corrosion, *Spergularia rubra*, DFT, quantum chemistry.

Remerciements

Au terme de ce mémoire je tiens à remercier, en premier lieu le bon Dieu, le tout puissant, qui m'a donné la force, le courage et la patience pour terminer ce modeste travail.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce mémoire.

Je voudrais dans un premier temps remercier mes encadreurs Mme A. KOUACHE Attachée de Recherche au CRTI de Chéraga- ALGER et Mr. A.KHELIFA Professeur- Génie des procédés à l'université de BLIDA 1 pour leur aide et leurs précieux conseils durant le déroulement de ce travail.

Je tiens aussi à remercier les responsables du CRTI qui m'ont ouvert les portes de leur établissement.

Je n'oublierai pas de remercier Mr S. AOUDJ, Maître de conférences et Mr H. Boutoumi, Professeur à l'Université de Saad Dahlab de Blida-1 pour leurs aides respectives.

Dédicaces

*A mes très chers parents, source d'énergie et de ma réussite que
dieu les préserve*

A mon très cher frère Abdelkader

A tous mes amis plus particulièrement : Habiba

*Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux et le fruit de
votre soutien infailible*

Table des matières

Résumé	
Remerciement	
Liste des symboles	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
Chapitre I : Corrosion des aciers	3
I.1 Généralités sur la corrosion	3
I.1.1 Définition de la corrosion.....	3
I.1.2 Les types de corrosion.....	3
I.1.3 Les formes de corrosion	4
I.1.4 Les facteurs de la corrosion.....	5
I.2 Les alliages d'aciers	6
I.3 Corrosion des aciers au Carbone dans les milieux acides	6
I.4 Lutte contre la corrosion.....	7
I.5 Inhibition de la corrosion et modes d'action des inhibiteurs.....	7
I.5.1 Définition des inhibiteurs :.....	7
I.5.2 Conditions d'utilisation :.....	8
I.5.3 Utilisations industrielles courantes	8
I.5.4 Classification des inhibiteurs :	9
I.5.5 Adsorption des molécules inhibitrices en milieu acide.....	10
I.5.6 Limitation des inhibiteurs classiques :	12
I.5.7 Les inhibiteurs verts de corrosion	12
I.5.8 Matière végétale étudié : Spergularia Rubra	14
I.5.8.1 La classification de la plante	15
I.5.8.2 Nomenclature	15
I.5.8.3 Description de la plante	15
I.5.8.4 Propriétés thérapeutiques	16
I.5.8.5 La composition chimique de la plante étudiée	16
Chapitre II : Techniques d'étude et d'évaluation des performances des inhibiteurs de corrosion	18

II.1	Méthode directe	18
II.1.1	La gravimétrie	18
II.1.2	La gazométrie.....	19
II.2	Méthodes indirectes (Méthodes électrochimiques)	19
II.2.1	Méthodes stationnaires.....	19
II.2.2	Méthode transitoire	22
II.3	Expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion	24
II.4	Techniques d'analyse de surface	25
II.4.1	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	25
II.4.2	Microscopie à force atomique (AFM).....	25
Chapitre III :Synthèse bibliographique sur l'emploi des végétaux en inhibition de corrosion		26
Chapitre IV: Etude théorique des performances d'adsorption et d'efficacité d'inhibition des molécules majoritaires par la DFT (density functional theory).....		39
Conclusion générale.....		46

Liste des symboles

Variables	Désignations
k	Constante d'équilibre du processus d'adsorption
c_{inh}	La concentration de l'inhibiteur dans la solution
θ	Le taux de couvrement
a	Caractérise l'attraction ou la répulsion entre les espèces adsorbées.
S	La surface de l'échantillon
T	Le temps d'immersion
v_{corr}	Vitesse de corrosion ($\text{mg.cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
Δm	La différence de masse ($m_i - m_f$)
CR_{inh}	Taux de dégagement d'hydrogène en absence d'inhibiteurs
CR_{abs}	Taux de dégagement d'hydrogène en présence des différentes concentrations d'inhibiteurs
$E \%$	Efficacité de l'inhibiteur en pourcentage
I_a, I_c	Densités des courants partiels anodique et cathodique
A	Coefficient de transfert de charge
T	Température absolue
I_{corr}	Le courant de corrosion
F	Constante de Faraday
R	La constante universelle des gaz parfaits
N	Le nombre d'électrons transférés
E°	Amplitude maximale du signal.
I°	Amplitude maximale du signal résultant
Φ	Angle de déphasage entre la tension et le courant
Ω	Pulsation (rad /seconde).
ΔE	La différence entre le potentiel de l'équilibre (E_{eq}) et le potentiel de l'électrode(E) lorsqu'un courant de polarisation lui est appliqué et appelée "surtension ".

Liste des figures :

Figure I.1: Classement des inhibiteurs de corrosion

Figure I.2 : représentation schématique et en photo de la plante *Spergularia rubra*

Figure I.3 : vue de près des différentes parties de la plante

Figure II.1 : courbe de polarisation

Figure II.2 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

Figure II.3 : Courbe de polarisation linéaire

Figure II.4: diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit électrique

Figure II.5: Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation

Figure IV.1 : Géométrie optimisée, Orbitale HOMO et LUMO de la molécule 6,8-di C-glucosyl apigenin.

Figure IV.2 : Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de la molécule 6,8-di C-glucosyl apigenin.

Liste des tableaux :

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion

Tableau II.1 : Extraits de plantes comme inhibiteur de corrosion sur les aciers dans différents milieux acides.

Tableau IV.1 : Paramètres des calculs de chimie quantique de 6,8-di C-glucosyl apigenin.

Introduction Générale

L'acier au carbone est l'un des matériaux les plus utilisés dans de nombreuses applications industrielles, en raison de ses excellentes propriétés physiques et mécaniques. Cependant, le problème majeur de l'acier est la corrosion, phénomène désastreux qui se produit lorsque celui-ci est exposé à des environnements acides agressifs dans une variété de procédés industriels tels que : le décapage, le détartrage et les solutions acidifiantes de puits de pétrole [1] . Il a été estimé que la corrosion détruit un quart de la production annuelle mondiale d'acier, ce qui représente environ 150 millions de tonnes par an [2].

La corrosion est un processus destructeur majeur affectant les performances des matériaux dans de nombreux secteurs. Ce défi majeur engendre des pertes économiques considérables, qui peuvent frôler les 2,5 billions de dollars dans le monde [3].

Aujourd'hui, La prévention contre la corrosion est une problématique importante pour l'emploi à l'échelle industrielle des matériaux métalliques. Il existe de nombreuses mesures préventives parfois concurrentielles pour assurer leur protection telles que les revêtements, la protection électrochimique (cathodique ou anodique) et/ou les inhibiteurs de corrosion.

L'inhibition de la corrosion est une alternative très appréciée pour lutter contre les attaques corrosives. La plupart des inhibiteurs de corrosion efficaces en milieux acides sont des composés organiques ; ils agissent par adsorption sur la surface métallique conduisant à un blocage des sites actifs de corrosion [1]. Un grand nombre de composés organiques ont été étudiés et utilisés en tant qu'inhibiteurs de corrosion, révélant que presque toutes les molécules organiques contenant des liaisons multiples, des cycles aromatiques et/ou des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore et l'oxygène présentent des efficacités inhibitrices significatives [4] .

En dépit de l'efficacité avérée et reconnue de ces inhibiteurs organiques, ils présentent néanmoins des activités nuisibles à l'encontre de la santé publique et de l'environnement. Récemment, l'utilisation de ces inhibiteurs nocifs à l'écosystème a été fermement dénoncée et proscrite par diverses réglementations internationales [5] . Par conséquent, ces derniers temps, l'attention des chercheurs s'est portée sur l'utilisation d'inhibiteurs

verts de corrosion respectueux de l'environnement ou, souvent dits, amis de l'environnement, de nature biologique.

Les extraits de plantes se sont avérés comme une source véritable inépuisable pour les inhibiteurs verts de corrosion, écologiquement acceptables, abondamment disponibles et utilisables pour une vaste gamme de préventions contre la corrosion [6]. Les constituants phytochimiques abondants dans les extraits de plantes comme les flavonoïdes, les phénols, les alcaloïdes, les tannins, etc., possèdent un potentiel considérable d'intérêt industriel incontestable. Le rendement de ces produits naturels, ainsi que les capacités d'inhibition de la corrosion des extraits de plantes varient largement en fonction de la partie sélectionnée de la plante et son emplacement. L'extrait de parties diverses de la plante, racines, graines, feuilles, tige, fleur et fruits pourrait être utilisé comme inhibiteur de corrosion.

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude du pouvoir inhibiteur de l'extrait de la plante *Spergularia Rubra*, luxuriante dans la région du sud algérien, contre la corrosion d'un acier au carbone X70 en milieu d'acide chlorhydrique (HCl 1M).

Ce manuscrit comporte cinq chapitres, le premier fait le tour sur la corrosion des aciers au carbone et les méthodes de prévention contre la corrosion.

Le deuxième est une synthèse bibliographique relatant l'actualité des inhibiteurs de corrosion en particulier les inhibiteurs verts, suivie par une description botanique de la sabline rouge « *Spergularia Rubra* », plante sélectionnée.

Le troisième chapitre traite les différentes méthodes mises en œuvre dans l'étude de la corrosion et de l'inhibition de la corrosion.

Le quatrième chapitre représente : une synthèse bibliographique sur les travaux déjà réalisés concernant l'étude du pouvoir des inhibiteurs vert et le pouvoir inhibiteur de la « *Spergularia Rubra* » étudié au laboratoire contre la corrosion des aciers dans un milieu acide.

Le cinquième chapitre présentera la partie originale de notre travail qui consiste en les prévisions de la théorie de DFT quant à l'efficacité inhibitrice de molécules constituantes de l'extrait de la « *Spergularia Rubra* »

A la fin nous clôturons cette étude par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I

Corrosion des aciers

Les aciers par leurs propriétés intéressantes sont les alliages les plus préférés comme matériaux de construction dans diverses installations industrielles. Le problème principal avec l'utilisation de l'acier, est sa faible résistance à la corrosion, particulièrement dans diverses industries impliquant un nettoyage acide. Du fait de l'agressivité de ces acides, une perte économique substantielle est subie par les industries concernées résultant de la corrosion des pièces métalliques. La corrosion est une détérioration du métal qui entraîne des pertes économiques et humaines majeures et des tragédies écologiques irrémédiables. Cependant, l'emploi des techniques de protection contre la corrosion des aciers est indispensable. [7]

I.1 Généralités sur la corrosion

I.1.1 Définition de la corrosion

La corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [8].

La corrosion est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux à leur état d'oxyde par une attaque plus ou moins rapide du milieu corrosif.

I.1.2 Les types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus induisant plusieurs types de corrosion.

I.1.2.1 Corrosion chimique

Il s'agit d'une réaction purement chimique entre la surface du métal et un liquide ou un gaz. Elle consiste généralement à la transformation des métaux en oxydes, formant ainsi des couches superficielles. Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche [9]

I.1.2.2 Corrosion biochimique

La corrosion biologique correspond à une attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. Elle est due essentiellement aux sécrétions des microorganismes présents dans le milieu, en contact avec le métal [10].

I.1.2.3 Corrosion électrochimique

C'est une réaction électrochimique entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Elle est accompagnée par la formation de piles qui sont le siège de circulation de courant électrique [10].

I.1.3 Les formes de corrosion

Plusieurs formes de corrosion peuvent être rencontrées et classées selon l'aspect extérieur ou selon les modifications des propriétés physiques du métal.

I.1.3.1 Corrosion généralisée

La corrosion généralisée ou uniforme est une corrosion régulière progressant à la même vitesse sur toute la surface du métal en contact avec un milieu agressif. Elle se traduit en diminution de l'épaisseur si les produits de corrosion sont solubles et par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas. Cette forme de corrosion peut se trouver sur les portes ou les véhicules corrodés [11].

I.1.3.2 Corrosion localisée

Visent une certaine zone bien distinguée du matériau et on peut distinguer plusieurs types

I.1.3.3 Corrosion par piqure

Attaque très localisée en certains points de la surface métallique produite par certains anionhalogénure (chlorure) sur la surface des métaux qui se protègent par un film d'oxyde passif tel que le cuivre, l'aluminium, l'acier inoxydable... cette attaque peut se progresser en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne [10].

I.1.3.4 Corrosion galvanique

Lorsque deux différents métaux ou alliages sont en contact et forment une pile électrochimique, Le métal le moins résistant, se dégrade et sa dégradation s'intensifie avec le temps [9].

I.1.3.5 Corrosion caverneuse

Attaque sélective due à la différence d'accessibilité d'oxygène entre deux parties d'une structure créant une pile, elle est observée dans les endroits peu accessibles à l'oxygène [9].

I.1.3.6 Corrosion intergranulaire

Attaque sélective aux joints des grains due à la présence d'impureté dans le joint ou à la précipitation des phases et combinaison chimique lors d'un traitement thermique peut provoquer des fissures qui affaiblissent les caractéristiques mécaniques du métal [10].

I.1.3.7 Corrosion sélective

Se traduit par la dissolution sélective de l'élément le plus actif d'un alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse [11].

I.1.3.8 Corrosion par érosion

Liée à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'une abrasion mécanique due à la vitesse d'écoulement du fluide [11].

I.1.3.9 Corrosion sous contrainte

Correspond à une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique, qui peut se développer jusqu'à la rupture complète de la pièce métallique [10]

I.1.4 Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau I.2).

Tableau I.1 : Les principaux facteurs de corrosion [11]

Milieu d'attaque	Nature du métal	Conditions d'emploi	Influence du temps
-Concentration du réactif - Teneur en oxygène - résistivité du milieu - l'acidité du milieu - Température - Pression	- Composition du métal ou l'alliage -Procédés d'élaboration - Impuretés -Traitement thermique - Traitement mécanique	- État de surface - Forme des pièces -Emploi d'inhibiteur - Procédés d'assemblage	- métaux ne subissant pas de Vieillessement -Tensions mécaniques - Modification des revêtements protecteurs

I.2 Les alliages d'aciers

L'acier est un alliage métallique constitué principalement de fer et de carbone de teneur inférieure à 2 %. Cette dernière peut définir la dureté de l'acier, un acier avec une haute teneur en carbone est de grande dureté alors qu'un acier de faible teneur en carbone est un acier malléable. L'acier est connu par ces propriétés mécaniques qui permettent de connaître les niveaux atteints par les caractéristiques de résistance statique, résistance au choc, tenacité, endurance [12].

En raison de leur faible coût, la maîtrise des techniques de leur élaboration et leur production, les aciers sont largement employés dans l'industrie, principalement dans le secteur de l'énergie, comme les plateformes de forage, le transport du pétrole ou du gaz naturel [7]. Selon leurs compositions les aciers sont habituellement de différentes nuances telles que X60, X65, X80, X52, X70, etc.

I.3 Corrosion des aciers au Carbone dans les milieux acides

Les milieux acides sont largement utilisés dans les opérations de décapage, détartrage, élimination de dépôts localisés. Dans l'industrie pétrolière, l'emploi de solutions d'acide chlorhydrique est considéré comme le moyen le moins coûteux. Ces environnements sont très corrosifs et constituent des milieux agressifs pour les métaux et alliages. Malgré les qualités qualifiées de l'acier, il possède l'inconvénient majeur de s'oxyder rapidement lorsqu'il est soumis à un milieu acide et offre une très faible résistance à la corrosion [1]. La corrosion est aujourd'hui responsable d'un grand nombre de dégâts économiques et environnementaux et touche de nombreux domaines. On estime, que chaque année, le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui représente environ à 150 millions de tonnes par ans, ou encore 5 tonnes par seconde [2].

Les pertes entraînées par la corrosion sont importantes. Parmi les pertes directes : le coût du revêtement protecteur, le remplacement des matériaux corrodés et parmi les pertes indirectes : réparation, perte de production. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut en plus provoquer des accidents graves, et contribuer à la pollution de l'environnement naturel. Cette corrosion pourrait entraîner une tragédie écologique et des pertes humaines majeures, si du pétrole se répandait par un trou de pipelines, ou si le feu prenait à l'ouverture accidentelle d'un point corrodé.[13]

Ces pertes peuvent être économisées par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection.

I.4 Lutte contre la corrosion

Les préjudices occasionnés par la dégradation annuelle des matériaux ont provoqué la mise en œuvre des méthodes de protection. Ces dernières visent une économie de matières et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes : économiques, scientifiques et surtout environnementales [6]. En matière de protection, il est possible d'agir soit sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications, etc.), soit sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface, etc.), soit sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteur de corrosion). L'ajout d'inhibiteurs de corrosion constituent un moyen original de lutte contre la corrosion, il présente l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse [10].

Par conséquent, l'acier au carbone est spécialement préféré comme un matériau de construction dans diverses installations industrielles. Le problème principal avec l'utilisation de l'acier, est sa faible résistance à la corrosion, particulièrement dans diverses industries impliquant un nettoyage acide. Du fait de l'agressivité de ces acides, une perte économique substantielle est subie par les industries concernées résultant de la corrosion des pièces métalliques. L'emploi d'inhibiteurs est l'une des méthodes les plus efficaces pour la protection des métaux contre la corrosion.

I.5 Inhibition de la corrosion et modes d'action des inhibiteurs

Depuis de nombreuses années, l'application des inhibiteurs de corrosion a été la méthode la plus pratique pour protéger les équipements métalliques. L'adjonction d'inhibiteurs connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage, de détartrage, la stimulation des puits de pétrole et les circuits fermés, de chauffage ou de refroidissement. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan de coût de revient [13]. En fait, à cause de la grande variété des systèmes matériau / environnement agressif, chaque système exigeant un inhibiteur approprié. Cependant, il est toujours d'actualité de développer de nouveaux inhibiteurs en respectant les critères économiques, scientifiques et environnementaux.

I.5.1 Définition des inhibiteurs

D'après National Association of Corrosion Engineers (NACE), un inhibiteur est une substance chimique qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement agressif en faible concentration [14].

Un inhibiteur est efficace s'il satisfait un certain nombre de critères [9]:

- Réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter les propriétés physico-chimiques du milieu ou du métal.
- Être stable aux températures d'utilisation et en présence des autres constituants du milieu, en particulier avec les oxydants.
- Être soluble et disperser dans le milieu.
- Être efficace à faible concentration.
- Respecter les normes de non-toxicité.
- Peu onéreux.

I.5.2 Conditions d'utilisation

Un inhibiteur peut être utilisé comme moyen de protection :

- Protection permanente : l'inhibiteur permet l'utilisation de matériaux métalliques par exemple les ferreux non alliés dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion, une surveillance de l'installation s'impose[15].
- Protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage), dans ce cas, le contrôle du système est a priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à faire [15].

I.5.3 Utilisations industrielles courantes

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines d'application dans l'industrie [15]:

- Le traitement des eaux (eau de chaudière, eaux de procédés industriels, etc.)
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

I.5.4 Classification des inhibiteurs :

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs de corrosion :

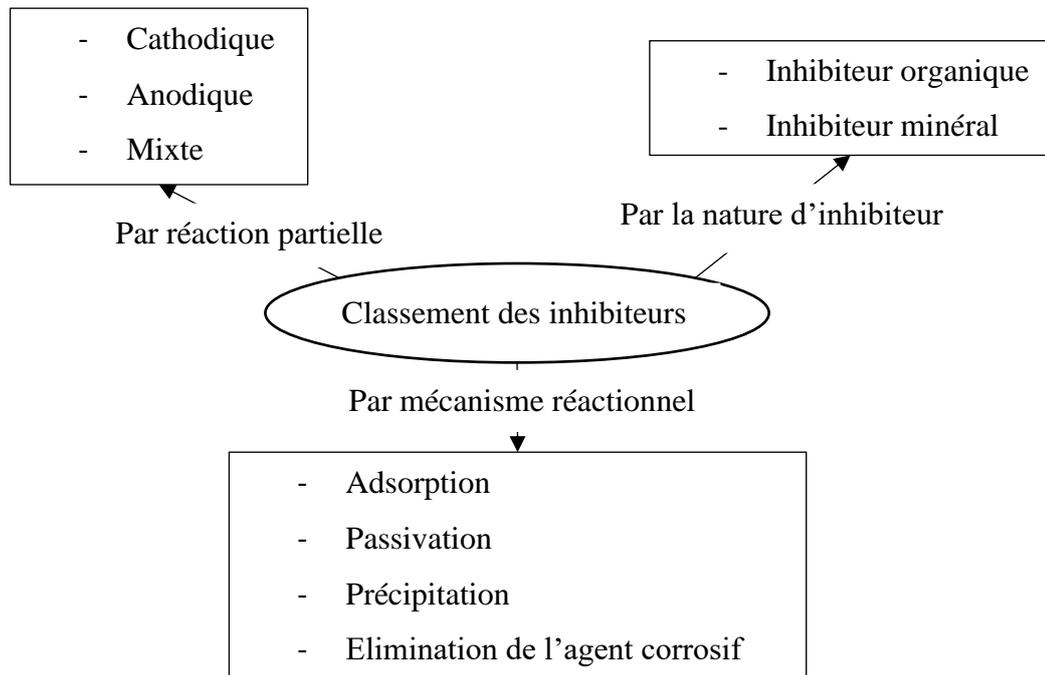


Figure I.1: Classement des inhibiteurs de corrosion.

I.5.4.1 Par la nature de l'inhibiteur

a. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion, ils sont fréquemment utilisés en milieu acide. Ces inhibiteurs possèdent au moins un atome servant de centre actif pour leur adsorption sur la surface du métal tel que l'azote (amines, ammoniums quaternaires, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates) [16].

b. Les inhibiteurs minéraux

Les inhibiteurs inorganiques sont généralement utilisés dans les milieux alcalins et rarement dans les milieux acides. Leur utilisation est très limitée car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} qui forment des sels insolubles avec des anions comme l'hydroxyde. Parmi les anions inhibiteurs : les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates [17].

I.5.4.2 Mécanisme d'action électrochimique

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on différencie les inhibiteurs selon leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on peut distinguer les inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes. Les inhibiteurs anodiques diminuent la densité de courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Les inhibiteurs cathodiques, en revanche, diminuent la densité de courant de réduction du solvant et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Du fait de leur mode d'action, les inhibiteurs cathodiques sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée. Finalement, les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion [18].

I.5.4.3 Mécanismes d'action interrassiale

On peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation.

Les inhibiteurs agissant par adsorption sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption et la chimisorption, ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur [17].

Les inhibiteurs agissant par passivation sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en formant des films de passivation entre la surface du métal et les molécules inhibitrices. ces molécules inhibitrices conduisent à la formation des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité [14].

Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique [14].

I.5.5 Adsorption des molécules inhibitrices en milieu acide

Les molécules inhibitrices s'adsorbent sur la surface des métaux, avant d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse.

I.5.5.1 Types d'adsorption

Les principaux modes d'adsorption des molécules sont l'adsorption physique et l'adsorption chimique

a. Physisorption

L'adsorption physique est due aux liaisons de type de van der waals qui se créent entre les ions ou le dipôle inhibiteur et la surface du métal électriquement chargé. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle [17].

b. chimisorption

L'adsorption chimique est le plus important type d'interaction entre l'inhibiteur et le métal. Les espèces adsorbées entrent en contact direct avec la surface métallique. Ces réactions font intervenir un transfert ou un partage d'électrons entre les molécules d'inhibiteur et les orbitales "d" vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation [16].

I.5.5.2 Isothermes d'adsorption

La relation entre la quantité de substance adsorbée sur l'électrode par unité de surface et son activité dans la solution à une température donnée, est donnée par l'isotherme d'adsorption. Parmi Les isothermes les plus rencontrées dans l'inhibition acide par les composés organiques sont de Langmuir, Temkin, et Frumkin.

a. Isotherme de Langmuir

Ce modèle néglige toutes les interactions entre les particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante.

Ce modèle néglige tout type d'interactions entre les espèces, et considère une adsorption par blocage géométrique des sites. L'équation de l'isotherme est de la forme :

$$\theta = \frac{kc_{inh}}{(1-k)c_{inh}} \quad (I.1)$$

Cette isotherme implique les hypothèses suivantes [9]:

- Absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode.
- Absence d'hétérogénéité de surface.
- Pour des activités élevées de la solution, il y a recouvrement à saturation de l'électrode par l'espèce adsorbée.

b. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est exprimée par l'équation suivante :

$$e^{-2a\theta} = k c_{inh} \quad (I.2)$$

L'isotherme de Temkin peut être représentée par la variation de θ en fonction de ($\ln c_{inh}$). Cette variation doit être linéaire. La valeur de a caractérise l'attraction ou la répulsion entre les espèces adsorbées.

c. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est représentée par l'expression suivante :

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{-f\theta} = k c_{inh} \quad (I.3)$$

f est un paramètre relié à la variation de l'énergie libre d'adsorption avec θ .

Ce type d'isotherme dépend des interactions moléculaires dans la couche d'adsorption et le degré d'hétérogénéité de la surface. On remarque donc que l'isotherme de Frumkin peut être considérée comme l'isotherme de Langmuir quand ($f = 0$) et celle de Temkin quand f est supérieur à 0 qui sont des cas particuliers.

I.5.6 Limitation des inhibiteurs classiques

Les inhibiteurs classiques en particulier les composés organiques contenant des groupes fonctionnels tel que l'azote, le soufre et l'oxygène sont efficaces comme inhibiteurs de corrosion mais ils sont coûteux et très toxiques pour les êtres humains et l'environnement. Ces inhibiteurs peuvent entraîner des effets temporaires ou permanents comme ils peuvent aussi perturber le processus biochimique et le système enzymatique de l'organisme humain [19]. Cependant, l'impact environnemental et la sensibilisation accrue de la santé humaine et les risques écologiques de ces inhibiteurs ainsi que leur forte toxicité ont été pris en compte dans les dernières décennies. Par conséquent, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion non toxiques et biodégradables est indispensable.

I.5.7 Les inhibiteurs verts de corrosion

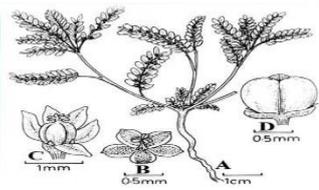
De nombreux chercheurs ont étudié l'application des produits végétaux en qualité d'inhibiteurs de corrosion des métaux dans différents milieux agressifs.

Les plantes sont des composés naturels ayant plusieurs propriétés physiques, chimiques et même biologiques. Les extraits de ces substances sont généralement utilisés dans le domaine médical telle que dans la fabrication des produits pharmaceutiques. Ils sont écologiques, non toxiques, moins coûteux et facilement biodégradables[20].

Les extraits de plante contiennent une grande variété de composés organiques qui peuvent être facilement adsorbés sur la surface du métal, formant ainsi des films protecteurs. Riggs a montré que les paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs organiques sont : la structure géométrique , la longueur de la chaîne carbonée, le type de liaison à travers la molécule, la capacité moléculaire à former une couche continue sur la surface métallique ou une liaison chimique , la capacité de réagir et de former un complexe avec des atomes et des ions métalliques ou avec les produits de corrosion et la force de liaison formé avec la surface métallique [21].

À ce jour plus de 4000 articles traitent des extraits naturels des différentes parties de plantes (tige, feuille) comme inhibiteur de corrosion des métaux et alliages dans différents milieux agressifs. Nous présentons, ci-dessous un tableau récapitulatif de certaines substances naturelles ou végétales suggérées et testés comme inhibiteurs verts de corrosion en solutions acides (tableau I.1)

Tableau I.2 : Extraits de plantes comme inhibiteur de corrosion sur les aciers dans différents milieux acides.

L'inhibiteur	Concentration	Milieu	Métal	L'efficacité	Ref
 Acalypha indica alcoholic	5 mg à 30°C	1N H_3PO_4	Acier doux	90.38 %	[22]
 Rosemary	10 g/l	2M H_3PO_4	Acier au carbone	73 %	[23]
 Phyllanthus amarus	4 g/l Extrait de feuilles	2M H_2SO_4 2M HCl	Acier doux	88.6 % 94.1 %	[24]

 Murraya koenigii	0.6 g/l	0.5M H_2SO_4 1M HCl	Acier doux	96.44 % 97.54 %	[25]
 Justicia gendarussa	0.15 g/l a 25°C	1M HCl	Acier doux	93 %	[26]
 Cistus monspeliensis	0.25 g/l	1M HCl	Acier ordinaire	92 %	[27]
 Tabernaemontana divaricata	0.5 g/l a 25°C	1M HCl	Acier au carbone	95.24 %	[6]
 Zingiber officinale	1.5 g/l a 25°C	1M HCl	Acier au carbone	96 %	[28]

Matière végétale étudié : *Spergularia Rubra*

Spergularia Rubra ou habituellement appelée la sabline rouge ou bien la cassa pedra est une plante appartenant à la famille des caryophyllacées qui constitue une famille de 2625 espèces [29]. Elle est originaire de l'Europe, l'Australie, elle préfère les terrains sablonneux, les champs ou les bords des chemins [30].

Cependant, cette plante n'est pas très étudiée du point de vue scientifique bien qu'elle soit depuis toujours utilisée comme diurétique. Récemment elle a été intégrée à la médecine thérapeutique, seule ou mélangée à d'autres plantes diurétiques.

I.5.8.1 La classification de la plante [30]

- Règne : Plantae
- Division : Magnoliophyta
- Classe : Magnoliopsida
- Famille : Caryophyllacée
- Genre : *Spergularia*
- Espèce : *Spergularia rubra*

I.5.8.2 Nomenclature

Cette plante possède plusieurs appellations citant : Sabline, Arénaria, sabline rouge, Spergule rouge, Spergulaire rouge, Casse-pierre. D'autres appellations qui diffèrent d'un pays à un autre comme Red Sandspurry, Rote Spärkling et *spergularia rubra* qui est le nom scientifique.

Elle est connue dans les pays arabes par el hadjel , ourzima, besatt el molouk, et Fettatet El Hdjer. [31]

I.5.8.3 Description de la plante

Spergularia rubra est une plante herbacée annuelle, bis-annuelle ou pérennante (rarement) pouvant vivre plusieurs années sans être toutefois réellement vivace. Elle produit une tige glanduleuse ou mince, de 25 à 30 cm de long et de 0,3 à 0,5 mm de diamètre. Elle est ordinairement très rameuse ou densément fouillée. Les feuilles peuvent être munies d'épine ou de pointes dures qui mesurent 4 à 20 mm de long et 1 mm de large et dont l'extrémité est pointue. Elles peuvent être accompagnées de stipules courtes d'environ 3,5 à 5 mm de long, pointues et translucides. Les fleurs sont roses. Elles sont portées par un pédoncule long et poilu-glanduleux, avec des poils étalés, elles présentent 7 à 10 étamines, la corolle est formée de cinq pétales ronds à ovales de 2.5 à 3 mm de long, Le calice est poilu-glanduleux. Il est formé de 5 lobes lancéolés, soudés à la base. Les capsules sont à trois valves, vertes à bronzées et mesurent environ 3,5 à 5 mm de long [31, 32]



Figure I.2: représentation schématique et en photo de la plante *sparganium angustifolium*

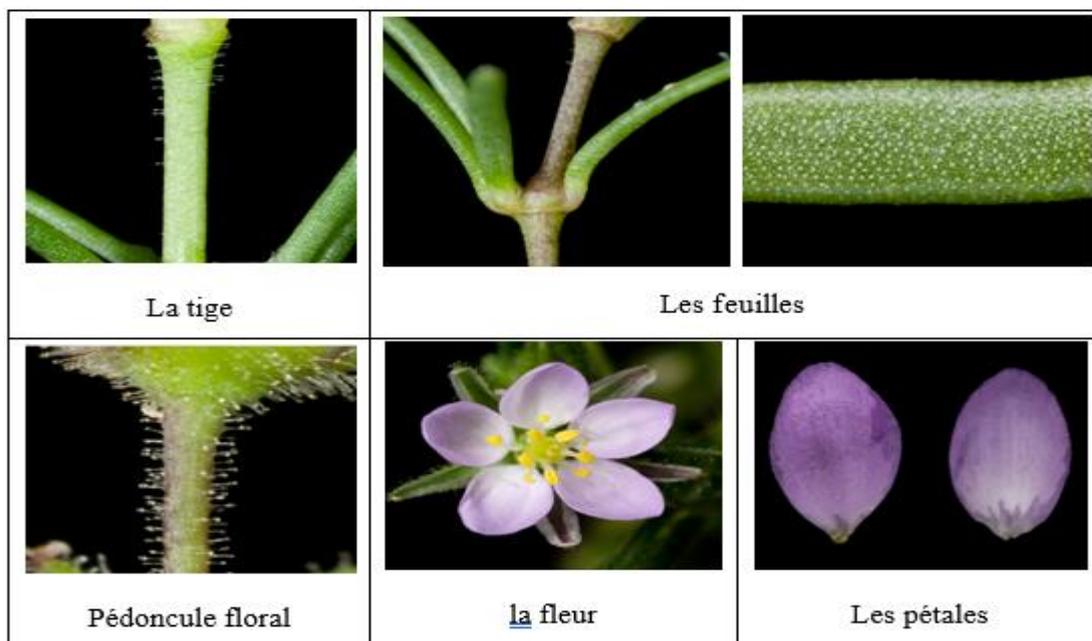


Figure I.3 : vue de près des différentes parties de la plante

I.5.8.4 Propriétés thérapeutiques

La sabline rouge connaît des propriétés thérapeutiques diurétiques et uricosuriques qui est un traitement de fond de la goutte, ethypolipidémiant, ainsi qu'antiseptiques urinaires. Elle est appelée « casse-pierre » car c'est un remède de certains calculs rénaux. Elle est capable de les faire dissoudre. C'est une plante couramment utilisée contre les maladies des voies urinaires [31, 33].

I.5.8.5 La composition chimique de la plante étudiée

Spergularia rubra est essentiellement composée des coumarines, de la saponine et contient aussi les composés phénoliques on peut citer les flavonoïdes et les tanins [34]

a. Les flavonoïdes

Ce sont des composés phénoliques très répandus. Ils sont des produits largement distribués dans le règne végétal qui sont en partie responsables de la coloration des fleurs, des fruits et parfois des feuilles [35]. Tous les flavonoïdes possèdent le même squelette de base à quinze atomes de carbones, constitué de deux unités aromatiques. Les flavonoïdes sont présent dans la *Spergularia rubra* sous forme des hétérosides flavoniques et plus précisément des glycosyl flavoniques [32].

b. Les tanins

Les tanins sont des substances naturelles polyphénoliques, hydrosolubles. Ils sont très répandus dans le règne végétal, particulièrement dans certaines familles. Ils exercent une action antioxygène sur les tissus où ils sont localisés. Comme ils peuvent se trouver dans divers organes tels que racines, écorce, feuilles, fleurs, fruit, graines, etc. dans la *spergularia rubra* il y a présence des tanins catechiques [33]

c. Les saponines

Ce sont des composés organiques complexes, elles se caractérisent par des effets tensioactifs leur conférant ainsi la propriété de former des solutions moussantes lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau [36]. La plante étudiée renferme des quantités importantes en saponines [33]

d. Les coumarines

Ce sont des substances chimiques aromatiques, se trouvent dans de nombreuses espèces végétales et possèdent des propriétés très diverses, ils ont un effet relaxant, calmant, anticoagulant et antioedémateux.

Ainsi, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et alliages. La plupart de ces composés sont des substances chimiques synthétiques qui peuvent être coûteuses et dangereuses pour les êtres humains et l'environnement.

Les plantes représentent une source inépuisable d'inhibiteurs verts (de remèdes et d'antioxydants) grâce à leurs principes actifs qui contiennent alcaloïdes, flavonoïdes, hétérosides, quinones, vitamines, etc., et huiles essentielles.

Dans ce contexte auquel nous nous sommes intéressés. L'extrait de la plante *Spergularia Rubra* a été testé en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone X70 dans le milieu d'acide chlorhydrique.

Chapitre II

Techniques d'étude et d'évaluation des performances des inhibiteurs

Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion sont celles de la corrosion d'une manière générale, qu'elles soient électrochimiques ou non. Le traitement peut se faire sur une surface métallique propre ou sur une surface métallique déjà corrodé. Parmi ces méthodes, on peut distinguer les méthodes suivantes :

- Méthode directe (gravimétrie, gazométrie)
- Méthodes indirectes (méthodes électrochimiques)
- Techniques d'analyse de surface

II.1 Méthode directe

II.1.1 La gravimétrie

Les mesures de perte de masse donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion du métal immergé dans la solution électrolytique en présence d'agents agressifs.

Son principe repose sur la mesure de la perte de poids Δm subie par un échantillon de surface donnée immergé dans le milieu corrosif pendant une durée bien définie et maintenue à température constante dans un bain marie. Après de retirer l'échantillon de la solution, une évaluation visuelle de la morphologie de corrosion se fait et suivit d'un rinçage à l'eau distillée, un dégraissage à l'acétone puis mis dans un bain a ultrason pour éliminer les impuretés et enfin un séchage. Les échantillons sont pesés après et avant chaque essai.

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante [21]:

$$v_{corr} = \Delta m / S \cdot t \quad (II.1)$$

L'efficacité inhibitrice d'un composé organique est donnée par la relation suivante :

$$E (\%) = \frac{v_{corr} - v_{inh}}{v_{corr}} \cdot 100 \quad (II.2)$$

Où v_{corr} et v_{inh} représentent respectivement les vitesses de corrosion sans inhibiteur et en présence d'inhibiteur.

II.1.2 La gazométrie

Le principe de la technique gazométrique est basé sur la mesure du volume d'hydrogène gazeux dégagé du métal corrodé dans la solution d'essai. Plus le volume du gaz dégagé est élevé, plus le taux de corrosion sera élevé[37]. Les efficacités d'inhibition de la corrosion ont été déterminées à partir de l'équation (II.3) [38]:

$$E \% = \frac{CR_{inh}}{CR_{abs}} \quad (II.3)$$

II.2 Méthodes indirectes (Méthodes électrochimiques)

L'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion et la caractérisation du comportement électrochimique des matériaux ont été réalisées par les méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires.

II.2.1 Méthodes stationnaires

II.2.1.1 Mesure du potentiel de corrosion

Lorsqu'un matériau métallique est immergé dans un milieu électrolytique il tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps l'électrode métallique prend un potentiel appelé potentiel libre, potentiel d'abandon ou potentiel de corrosion, mesuré par rapport à un potentiel de référence. Le suivi de ce potentiel est indispensable avant chaque mesure électrochimique, son évolution dans le temps fournit des indications sur les aptitudes de l'échantillon à la réactivité ou à la passivité et traduit la cinétique d'évolution du matériau vers un état stationnaire aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [18].

II.2.1.2 Courbe de polarisation

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte, elle consiste à faire varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique jusqu'au domaine anodique en enregistrant pour chaque valeur de potentiel et la valeur de la densité de courant correspondante [39].

Les courbes $E=f(I)$ ou $I=f(E)$ constituent les courbes de polarisation (Figure III.1). Ces dernières renseignent sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires comme transfert de charge, transfert de matière, adsorption des espèces sur l'électrode... . Étant donné que la

vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion [18]

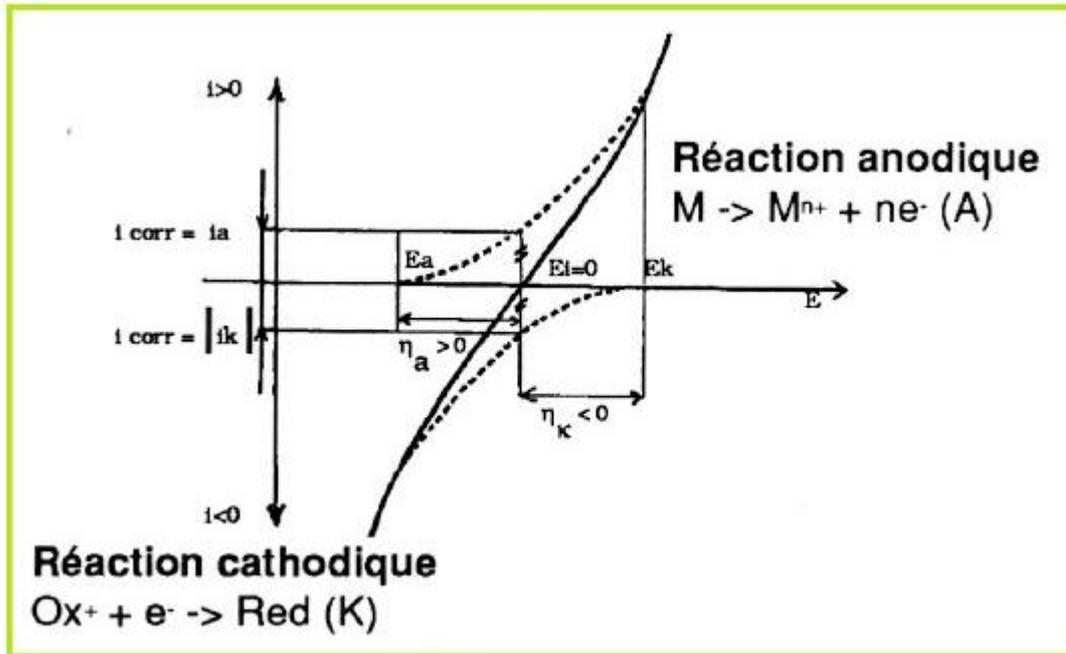


Figure II.1 : courbe de polarisation [40]

II.2.1.3 Méthode de Tafel

Cette méthode permet de déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte. Elle utilise les portions de la courbe [$\log i = f(E)$], la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode η ($\eta = E - E_{eq}$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer [41] :

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left(e^{\frac{\alpha n F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta} \right) \quad (II.4)$$

Après simplification de la relation de Butler-Volmer, on obtient une relation entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré nommée par la loi de Tafel :

$$\log I = a + \frac{\eta_a}{b_a} \quad \text{Pour la branche anodique} \quad (II.5)$$

$$\log I = a + \frac{\eta_c}{b_c} \quad \text{Pour la branche cathodique} \quad (II.6)$$

b_a et b_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique telles que :

$$b_a = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \quad (II.7)$$

$$b_c = \frac{2.303 RT}{(1-\alpha) nF} \quad (\text{II.8})$$

Les équations (II.4) et (II.5) représentent la loi de Tafel et indiquent que la courbe $[\log(i) = f(E)]$ présente une partie linéaire qui est la droite de Tafel (Figure II.2)

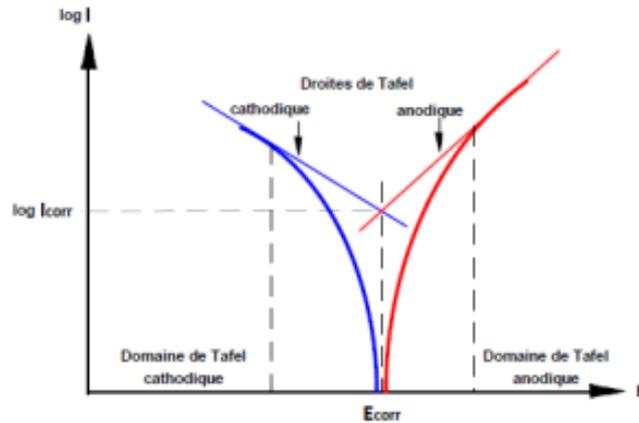


Figure II.2 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [21].

Au potentiel de corrosion $E=E_{eq}$ ($\eta = 0$), le courant $I = I_{corr}$ et la vitesse de corrosion :

$$v_{corr} = \frac{I_{corr}}{nFA} \quad (\text{II.9})$$

A : la surface de l'échantillon.

II.2.1.4 Résistance de polarisation

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe $E=f(I)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion du métal dans la région où cette courbe est linéaire (figure III.2). La résistance de polarisation est donc la pente ($\Delta E/\Delta I$) de la courbe de polarisation. Elle est définie par la formule suivante [40] :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{I_{corr}} \quad (\text{II.10})$$

En posant :
$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \quad (\text{II.11})$$

On obtient l'expression :
$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{II.12})$$

La résistance de polarisation est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion. Cette méthode de mesure simple et rapide suppose la linéarité d'une portion de courbe $E=f(I)$ au voisinage de E_{corr} .

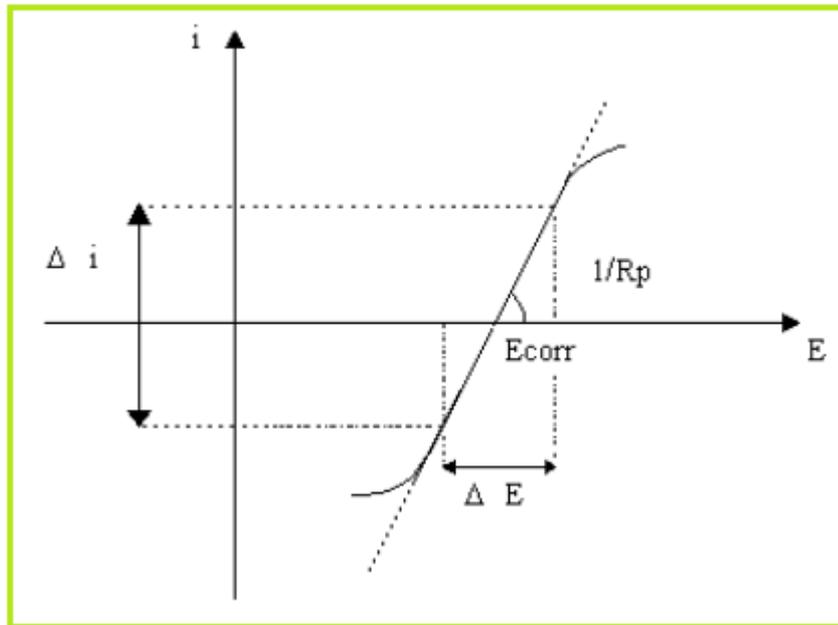


Figure II.3 : Courbe de polarisation linéaire[18]

II.2.2 Méthode transitoire

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps.

II.2.2.1 Spectroscopie d'impédance

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est le plus souvent un signal alternatif, de faible amplitude sur une large gamme de fréquences, à un point de la courbe de polarisation stationnaire. L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport [14] :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad (\text{II.13})$$

En mode potentiostatique, un signal perturbateur, de type sinusoïdal ΔE , donnera une réponse en courant ΔI , de forme sinusoïdale, mais qui sera déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel selon les équations suivantes [14]:

$$E = E^\circ \sin(\omega t) \quad (\text{II.14})$$

$$I = I^\circ \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.15})$$

Dans le domaine de la corrosion, l'impédance permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice.

Elle permet aussi l'évaluation de l'efficacité de d'inhibiteur, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique [42].

II.2.2.2 Diagrammes d'impédance

L'impédance peut être représentée par deux représentations La première qui est représentation de Nyquist, consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire $-Z_{im}$ de l'impédance en fonction de la partie réelle Z_{Re} pour les différentes fréquences [42].

Le diagramme de Nyquist indique un ou plusieurs demi-cercles (figure II.4) dont l'écart à l'origine indique la résistance de l'électrolyte R_S et l'amplitude indique la résistance de transfert de charge R_t , La capacité double couche C_{dc} est déterminé à partir de la relation suivante :

$$C_{dc} = \frac{1}{R_t 2\pi f} \quad (II.16)$$

f : La fréquence correspondant au sommet de la demi-boucle

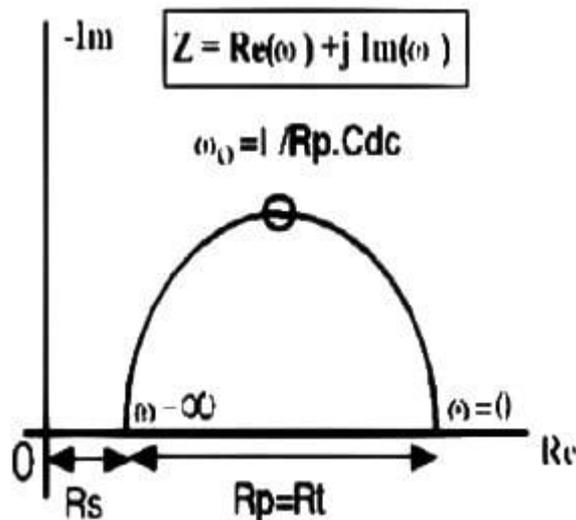


Figure II.4: diagramme de Nyquist de l'impédance d'un circuit électrique[14]

La deuxième représentation est la représentation de Bode, En abscisses est porté le logarithme de la fréquence et en ordonnées le logarithme décimal du module de l'impédance, d'une part, et le déphasage, d'autre part. (figure II.5).

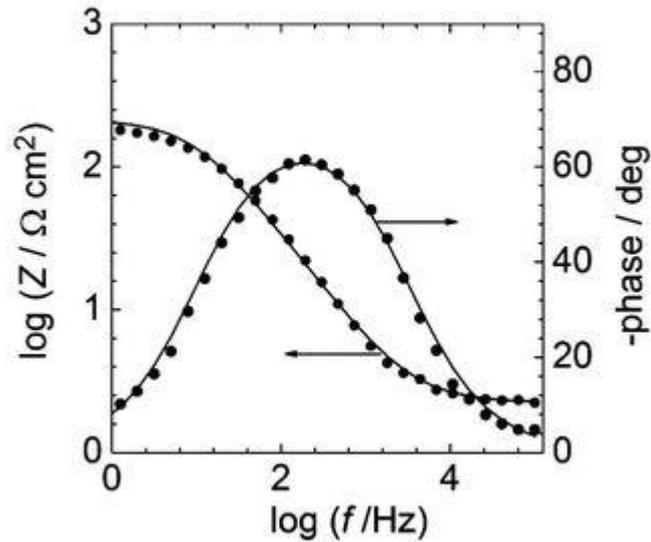


Figure II.5: Diagramme de Bode d'une réaction sous contrôle d'activation [43].

Ces deux modes de représentation donnent de différents résultats mais ils sont complémentaires. La représentation de Nyquist permet l'identification de certains phénomènes caractéristiques qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte, mais masque souvent les résultats à haute fréquence qui seront donc observés par la représentation de Bode [10].

II.3 Expression de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Le calcul de l'efficacité inhibitrice se fait par plusieurs méthodes :

- Connaissant la résistance de transfert, l'efficacité est basée sur l'utilisation de l'équation suivante :

$$E_{SIE} \% = \frac{R_t - \hat{R}_t}{R_t} \cdot 100 \quad (\text{II.17})$$

R_t : La valeur de la résistance de transfert de charge en présence de l'inhibiteur

\hat{R}_t : La valeur de la résistance de transfert de charge en absence de l'inhibiteur

- Connaissant la valeur de la densité de courant de corrosion :

$$E_{pol} \% = \frac{i_{corr} - i_{corr(inh)}}{i_{corr}} \cdot 100 \quad (\text{II.18})$$

i_{corr} : densité de courant de corrosion en absence de l'inhibiteur.

$i_{corr(inh)}$: densité de courant de corrosion en présence de l'inhibiteur.

- Connaissant la résistance de polarisation :

$$E_{Rp} \% = \frac{R_p - \hat{R}_p}{R_p} \cdot 100 \quad (\text{II.19})$$

R_p : La résistance de polarisation en présence de l'inhibiteur.

\hat{R}_p : La résistance de polarisation en absence de l'inhibiteur.

II.4 Techniques d'analyse de surface

II.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) permet de réaliser un examen global de la morphologie avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique. Elle nous fournit des informations sur la composition chimique de l'échantillon et nous permet de visualiser de près le changement morphologique de la surface de l'échantillon [10].

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief [44].

II.4.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique est un instrument permettant d'analyser le relief à l'échelle atomique. Doté d'une pointe à extrémité métallique de 10 nanomètres de rayon placée sur un levier flexible, dont le principe repose sur la mesure des forces entre les atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon, utilisé initialement pour étudier la topographie des surfaces en contrôlant les différentes forces pouvant exister entre une pointe et une surface [44].

Les principales applications de l'AFM est principalement utilisée en métallurgie tel que dans l'étude de la corrosion localisée des alliages métalliques.

Synthèse bibliographique sur l'emploi des végétaux en inhibition de corrosion

Pendant des années plusieurs chercheurs ont étudié l'effet d'inhibition contre la corrosion des aciers dans les milieux acides en utilisant différents extraits de plantes.

Kavitha Rose et al [6] ont étudié le comportement inhibiteur de l'extrait éthanolique de *Tabernaemontana divaricata* contre la corrosion de l'acier dans le milieu HCl 1M. Les résultats ont montré que l'inhibiteur est mixte et l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 95.24 % à 500 mg/L. L'adsorption des composants d'extrait sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir.

Abhay [45] a utilisé l'extrait des feuilles de *Cassia tora* (CTLE) comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M. Cette étude a été réalisée en utilisant la méthode gravimétrique, transformée de Fourier infrarouge (FTIR) et une analyse de surface par le microscope électronique à balayage (MEB). Les mesures ont montré que l'efficacité inhibitrice varie proportionnellement avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 95.44% pour 400 ppm à 298 K. L'efficacité inhibitrice diminue en augmentant la Température.

Kowsari [46] a synthétisé un liquide ionique dérivé d'acides aminés : le méthioninate de tétra-n-butylammonium, utilisé par la suite comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux exposé à un milieu acide HCl 1M en utilisant les techniques électrochimiques de polarisation et d'impédance et les analyses de surface. Les résultats ont montré que cet inhibiteur est un inhibiteur mixte avec une inhibition anodique dominante. L'efficacité atteint 95 % pour 1.5×10^{-3} M.

L'effet inhibiteur de corrosion de l'eau de coco en tant qu'inhibiteur écologique pour le contrôle de la corrosion de l'acier doux dans une solution 0,5 M de H₂SO₄ a été étudié par Adzor et Udoye en 2016 [13]. Les résultats obtenus par gravimétrie ont montré que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité de l'inhibiteur augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et atteint 89,07% pour 90 ml d'extrait et 81,57% pour 110 ml pour des temps d'immersion de 24 heures et 48 heures

respectivement. L'étude a montré que l'eau de coco possède des propriétés inhibitrices pour réduire la corrosion de l'acier doux en milieu acide.

Fattah-alhosseini et Noori [47] ont étudié le comportement inhibiteur de l'extrait de feuilles de verveine citronnelle contre la corrosion de l'acier au Carbone dans le milieu HCl par différentes méthodes tels que la polarisation de Tafel et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Selon les résultats obtenus, la valeur maximale de l'efficacité d'inhibition a atteint 95,61% pour 2,7 g / L d'extrait de verveine citronnée. Le mécanisme d'adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir.

Husnu Gerengi et al [48] ont évalué l'effet inhibiteur de l'extrait de feuilles de Diospyros kaki sur la corrosion de l'acier dans une Solution HCl 0,1M en utilisant les méthodes électrochimiques : la spectroscopie d'impédance et la polarisation potentiodynamique et les techniques d'analyse tel que MEB/EDS, FTIR. Les résultats montrent que l'extrait de feuilles de Diospyros kaki est un excellent inhibiteur pour l'acier en solution HCl avec une efficacité d'inhibition maximale de 91% pour 225 ppm d'extrait. Cet extrait agit comme inhibiteur de type cathodique et les résultats de MEB et FTIR confirment l'adsorption des composants de l'extrait de feuilles de Diospyros kaki sur la surface de l'acier.

El-Etre et Ali [1] ont utilisés l'extrait aqueux des graines de Melia azadirach comme inhibiteur vert contre la corrosion de l'acier au Carbone dans une solution HCl 2M. L'étude de l'efficacité inhibitrice a été réalisée par les méthodes gravimétrie, électrochimie et d'analyse de surface. Les résultats montrent que cet extrait inhibe efficacement la corrosion de l'acier au Carbone dans l'acide chlorhydrique avec une efficacité de 94.23% pour 600ppm d'extrait. L'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur mais elle est indépendante de la température étudiée. L'adsorption des composants d'extrait sur la surface de l'acier a suivi l'isotherme de Langmuir.

Mobin et Rizvi [5] ont étudié l'effet inhibiteur de polysaccharide de Plantago ovata contre la corrosion de l'acier au Carbone dans un milieu acide HCl 1M. Les techniques utilisées pour évaluer les propriétés d'inhibition et d'adsorption sont : spectroscopie UV-visible et FTIR, la gravimétrie, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique et les méthodes d'analyse de surface : balayage électronique microscopie (MEB) et microscopie à force atomique (AFM). Les résultats

obtenus ont montré que l'inhibiteur est un inhibiteur mixte dont l'efficacité a atteint 93,54% à 1000 ppm d'inhibiteur en milieu chlorhydrique.

Liu Li Liao et al [20] ont utilisé en 2017 les extraits des graines et la peau de longane pour empêcher la dégradation de l'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique 0.5M. Les techniques utilisées dans cette étude sont : la méthode gravimétrique, techniques électrochimiques, la transformée de Fourier infrarouge (FTIR) et par analyse de surface par le microscope électronique à balayage (MEB). Les résultats ont montré que l'extrait aqueux de graine et de la peau de Longan est un inhibiteur mixte et peut être adsorbé chimiquement sur la surface de l'acier.

Azzaoui et al [49] ont étudié la gomme Acacia (GA) pour l'inhibition de l'acier en milieu acide HCl 1M. Cette étude a été réalisée par la méthode de Perte de poids, spectroscopie d'impédance, et par polarisation potentiodynamique. L'analyse de surface par AFM et XPS permettent de comparer la morphologie de l'acier avec et sans l' GA, ce qui a confirmé l'adsorption complète de l' GA et la formation d'un film sur la surface de l'acier. Les résultats ont montré que GA se comporte comme un inhibiteur mixte avec une efficacité maximale de 96% à 1g/L de concentration.

M.Messali et al [50] ont utilisé dans cette étude, la gomme de guar comme inhibiteur naturel de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution H_3PO_4 2M par la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité d'inhibition de la gomme de guar diminue avec l'augmentation de la température et augmente avec la concentration d'inhibiteur atteignant une valeur maximale à 1,0 g/L. L'adsorption de la gomme de guar sur la surface de l'acier a été étudiée par le modèle d'adsorption de Temkin. La Surface en acier a été analysé par MEB, FTIR et XRD. Les calculs quantiques utilisant la méthode DFT et Molecular simulations dynamiques (MD) ont été réalisées pour définir la relation entre la performance de l'inhibition du composé étudié et leur structure moléculaire.

Khadom et al [51] ont étudié l'effet inhibiteur des extraits de feuilles Xanthium Strumarium (XSL) contre la corrosion de l'acier en faible teneur de Carbone dans HCl 1M. L'effet de la température et la concentration d'inhibiteur ont été étudiées en utilisant la méthode de perte de poids. L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration et la température de l'inhibiteur et atteint 94,82% à pour 10 ml

d'inhibiteur. Les extraits de feuilles de *Xanthium Strumarium* ont été adsorbés sur la surface de l'acier selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Akhil Saxena et al [52] ont étudié l'effet d'inhibition de l'extrait de *Sida cordifolia* contre la corrosion de l'acier doux dans un milieu acide H_2SO_4 0,5 M en utilisant la méthode gravimétrique, mesures de polarisation potentiodynamique, techniques de spectroscopie d'impédance (SIE). L'adsorption de l'extrait de *Sida cordifolia* sur la surface de l'acier doux a été étudiée en utilisant les techniques : AFM et MEB. Les résultats ont montré que cet extrait se comporte comme inhibiteur mixte avec une efficacité maximale de 98.83% pour 500 mg/L d'extrait.

Alvarez et al [43] ont utilisé un extrait de *Rollinia occidentalis* comme inhibiteur de corrosion pour l'acier au carbone dans la solutions acides HCl 1M. Cette étude a été réalisé en utilisant la méthode gravimétrique, SIE et les mesures de polarisation potentiodynamique qui indiquent que *Rollinia occidentalis*, testée, agit comme inhibiteur mixte car il affecte les deux réactions anodiques et cathodiques. L'efficacité d'inhibition diminue avec l'augmentation de la température. L'analyse spectroscopique indique la formation d'un complexe entre les cations métalliques et les composés présents dans l'extrait de *Rollinia occidentalis*.

Rajesh Haldhar [53] a étudié l'inhibition de la corrosion et le comportement d'adsorption de l'extrait de fruits de *Ficus religiosa* sur l'acier doux dans la solution H_2SO_4 0.5 M. L'étude a été réalisée en utilisant la spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie ultraviolette-visible (UV – vis.), mesures gravimétriques, spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), polarisation potentiodynamique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM). Les résultats ont montré que l'efficacité de cet inhibiteur atteint 92,26% à 500 mg/L. L'adsorption de cet extrait obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Hassanne jad et Nouri. [54] ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait de coque de graines de tournesol contre la corrosion des aciers ordinaires dans une solution HCl 1M. Cette étude a été réalisée en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Ils ont constaté que l'extrait de coque de graines de tournesol contient des composés contenant des hétéroatomes d'oxygène et d'azote qui peuvent être utilisés comme inhibiteur de corrosion organique dans les milieux acides. L'analyse UV-vis a confirmé la formation d'un complexe à la surface entre les groupes fonctionnels de

l'inhibiteur utilisé et les ions du métal. La polarisation dynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont permis de calculer l'efficacité inhibitrice. L'adsorption de cet extrait obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Akhil Saxena et al [55] ont examiné l'effet d'inhibition de la corrosion de l'extrait de graines de *Saraca ashoka* sur l'acier doux dans H_2SO_4 0,5 M en utilisant les mesures de perte de poids, de polarisation potentiodynamique et d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus montrent l'existence de l'épicatéchine qui est un antioxydant qui sert à diminué la vitesse de corrosion de l'acier doux en solution acide. L'efficacité maximale 95.48% pour été obtenu à 100 mg/L d'extrait de *Saraca ashoka*. L'adsorption de l'extrait de graines de *Saraca ashoka* sur la surface de l'acier doux a été étudiée en utilisant la AFM et MEB.

En 2018, Liu Li Liao et al [56] ont testé un extrait éthanoïque comme inhibiteur de corrosion de la peau et de graine de litchi contre la corrosion de l'acier doux en milieu acide HCl 0.5M. Ils ont utilisé dans cette étude la technique de polarisation potentiodynamique, la gravimétrie et la spectroscopie d'impédance. Le meilleur effet d'inhibition a été obtenu par la technique de mesure de perte de poids à 600 mg/L qui a atteint 97.95% . Des calculs théoriques illustrent les sites d'adsorption.

Najmeh Asadi [57] a étudié l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1M en utilisant l'extrait de mélisse. L'étude a été réalisée à l'aide des différentes techniques : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie ultraviolette-visible (UV – vis.), mesures gravimétriques, spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), polarisation potentiodynamique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM). Les résultats ont montré que l'efficacité de cet inhibiteur attient 95 % à 800 mg/L.

Zahra Sanaei et al [58] ont utilisé l'extrait de fruit de *Rosa canina* pour l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1M. L'efficacité de l'inhibiteur a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et test de polarisation potentiodynamique. Les résultats ont montré que l'extrait de fruit de *Rosacarina* agit comme un inhibiteur mixte où l'efficacité maximale d'inhibition de la corrosion a atteint 86% en utilisant 800 ppm d'inhibiteur.

Kelthoum Tarfaoui et al [28] ce sont intéressé à l'étude de la protection de l'acier ordinaire en milieu acide HCl 1M en utilisant l'huile essentielle de *Zingiber officinale*

(EO) à différentes concentrations. Les techniques utilisées sont les techniques électrochimiques par la polarisation potentiodynamique et l'impédance électrochimique. Les résultats ont montré que l'huile essentielle de Zingiber officinale peut ralentir ou inhiber la corrosion de l'acier en milieu acide où l'efficacité maximale d'inhibition est de 96 % pour une concentration de 1,5g /L d'huile essentielle.

Foda et al [59] ont testé l'extrait du cinnamomum comme un inhibiteur vert de corrosion de l'acier au Carbone dans une solution de HCl 1M en utilisant les mesures de perte de poids, polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), modulation électrochimique de fréquence (FEM) et de microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats ont montré que cet extrait agit comme un inhibiteur mixte, cette propriété inhibitrice revient à la présence d'aldéhyde cinnamique comme constituant majeur de l'extrait. L'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint 81,1% à une concentration de 600 ppm d'inhibiteur. L'adsorption des molécules de l'extrait à la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir.

Elmsellem et al [60] ont étudié l'effet d'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1M en utilisant l'huile commerciale d'Ocimumbasilicum (CooB). Les résultats des courbes de polarisation montrent que la densité du courant de corrosion diminue avec la concentration. La résistance de transfert de charge augmente avec l'addition du CooB. L'efficacité maximale d'inhibition est de 87.3% pour une concentration de 1g / L d'huile commerciale.

Dehghani et al [4] ont utilisé l'extrait aqueux de la coquille de fruit de groseille de Chine comme inhibiteur de corrosion de l'acier doux soumis à une solution de HCl 1M. Cette étude a été réalisée à l'aide de la méthode gravimétrique, des méthodes électrochimiques. Les simulations moléculaires au niveau atomique et l'exploration par la théorie fonctionnelle de la densité au niveau électronique (DFT) ont été utilisés. Les résultats de la mesure de perte de poids montrent une efficacité de 94% pour 1000 ppm d'inhibiteur à 25°C pendant 5h. Par contre, les résultats de SIE montrent une efficacité de 92% en utilisant 1000 ppm d'extrait après 2,5 h d'immersion de métal dans une solution de HCl. L'étude de la DFT sur la structure électronique a mis en évidence les interactions donneur-accepteur des sites réactifs des molécules inhibitrices, la structure de l'extrait de la coquille de fruit de groseille de Chine peut fournir une activité inhibitrice appréciable

en raison de la présence de différents centres oxygénés polaires hydroxyle et carbonyle et, surtout, de groupements azotés tel que -NH et -NH₂.

Divya et al [61] ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait de fleur de *Tithonia diversifolia* (TDF) sur la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M. Cette étude a été réalisée en utilisant les techniques gravimétriques, d'impédance électrochimique et de polarisation potentiodynamique. L'adsorption du TDF sur la surface de l'acier doux s'est avérée obéir aux isothermes de Langmuir et Temkin. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'extrait et atteint 94,5% à une concentration de 0,7% d'extrait de TDF.

Dehghani et al [62] ont étudié l'impact de l'inhibition de l'extrait de feuilles d'eucalyptus (ELE) sur la corrosion de l'acier doux dans la solution de HCl 1M par spectroscopie d'impédance et test de polarisation. Les résultats de SIE ont montré que l'augmentation de la concentration d'ELE conduit à une augmentation de la résistance de transfert de charge et une augmentation de l'efficacité d'inhibition de l'ordre de 88% en utilisant 800 ppm d'ELE. Cet extrait se comporte comme inhibiteur mixte et suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. De plus, les résultats de la simulation moléculaire ont mis en évidence l'adsorption des composés de cet extrait sur la surface du fer.

Shrestha et al [3] ont étudié l'extrait méthanoïque d'écorces de *Lantana camara* comme inhibiteur contre la corrosion de l'acier dans HCl 1 M en utilisant la technique de polarisation potentiodynamique. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait où l'efficacité maximale atteint 97,33% pour 1000 ppm d'inhibiteur. Les résultats ont montré que l'extrait d'écorces de *Lantana camara* se comporte comme un inhibiteur mixte.

Bahlakeh et al [7] ont utilisé l'extrait aqueux de graines de *Peganum harmala* comme inhibiteur contre la corrosion de l'acier doux dans une solution HCl 1M. Cette étude a été examinée par des méthodes électrochimiques, SIE et polarisation, et des études théoriques par dynamique moléculaire (MD) et DFT. Selon les résultats obtenus l'effet inhibiteur augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait où l'efficacité a atteint les 95% pour 800 ppm d'inhibiteur pendant 2.5h d'immersion. L'extrait de graine de *Peganum harmala* s'est comporté comme un inhibiteur mixte et suit l'isotherme d'adsorption de Freundlich. Les analyses de surface par AFM, MEB et le test d'angle de contact ont été effectuées pour évaluer la morphologie des surfaces métalliques en

présence ou en absence d'inhibiteur. En outre, les résultats de l'étude théorique ont prouvé l'adsorption majeure des molécules de Peganum d'harmala sur le substrat en acier.

Thomas et al [63] ont évalué l'efficacité de l'extrait aqueux d'écorce de fruit de *Garcinia* (GIW) en tant qu'inhibiteur vert contre la corrosion de l'acier doux dans un milieu HCl. L'efficacité de l'inhibition est déterminée par la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques. GIW agit comme un inhibiteur efficace arrivé à 93% d'efficacité dans 0,5 M HCl et 87% pour 1 M HCl à 303 K. GIW s'est comporté comme un inhibiteur mixte et le mécanisme d'inhibition est basé sur l'adsorption des molécules constitutives de GIW, et obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Abdel-Gaber et al [19] ont étudié l'action inhibitrice de l'extrait de feuille de plante d'*Eucalyptus* (Eu) sur la corrosion de l'acier doux dans des solutions 0,5 M H₂SO₄ et 0,5M H₃PO₄ par les techniques électrochimiques de polarisation potentiodynamique et technique de spectroscopie d'impédance. L'extrait de feuille d'eucalyptus agit comme un inhibiteur mixte dans les deux solutions acides. Les résultats obtenus ont montré que l'extrait de feuilles d'eucalyptus est un inhibiteur plus efficace sur l'acier doux dans le milieu H₂SO₄ 0.5M où l'efficacité est à 84% pour 0.4g/L que dans 0,5 M H₃PO₄ où elle a atteint 65% pour la même concentration.

Dehghani et al [64] ont utilisé l'extrait aqueux des feuilles de *Ziziphora* comme inhibiteur vert écologique pour la corrosion d'acier doux dans un milieu acide de HCl 1M. Cette étude a été évaluée par les méthodes d'analyses spectroscopiques et électrochimiques. Les essais ont montré que l'effet inhibiteur est d'autant plus marqué que la concentration augmente. La performance d'inhibition atteint les 93% pour 800ppm de l'extrait aqueux après 2,5 h d'immersion. En parallèle l'étude théorique incluant la théorie fonctionnelle de la densité DFT a été choisie pour mieux clarifier le mécanisme d'adsorption des composés d'extrait sur le métal.

Haida et al [27] ont examiné l'effet antioxydant de l'extrait de la plante *Cistus monspeliensis* contre la corrosion de l'acier ordinaire dans une solution HCl 1M par les techniques de spectroscopie d'impédance et la polarisation potentiodynamique. Les résultats ont montré que l'extrait est un excellent inhibiteur cathodique avec une efficacité maximale de 92% obtenue avec 0,25 g/L de l'extrait à 298 K. Les résultats ont également montré que l'inhibiteur agit à la surface du métal principalement par

adsorption, conduisant à la formation d'un film protecteur qui sert à limiter la corrosion de l'acier ordinaire.

Bouhlal et al [65] ont étudié l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier C38 dans un milieu HCl 1 M en utilisant l'extrait hydro-alcoolique de marc de café usé (HECG) par la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats observés montrent que l'efficacité de l'inhibition diminue avec l'augmentation de la température et augmente avec la concentration ou elle a atteint 92.71% pour 2g/L à 323k. Le Processus d'adsorption de HECG sur la surface de l'acier C38 est avérée spontanée et obéie à l'isotherme de Langmuir.

Berrissoul et al [66] ont examiné l'effet de l'extrait de *Lavandula Mairei* Humbert (LM) comme inhibiteur écologique de corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1M par la méthode gravimétrique, les mesures électrochimiques et les techniques d'analyse de surface tels que la SEM et XPS. L'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extrait jusqu'à 92% pour une concentration de 0,4 g/L à 303K. L'adsorption de l'inhibiteur LM sur la surface de l'acier doux suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Peirow Asfia et al [67] ont examiné l'effet de l'extrait d'ail comme inhibiteur de corrosion de l'acier inoxydable dans une solution de 0.5 M HCl en utilisant la mesure de perte de poids, polarisation potentiodynamique, la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la dynamique moléculaire. Les résultats de la perte de poids et des mesures électrochimiques indiquent que l'extrait d'ail a réduit le taux de corrosion de l'acier inoxydable en solution HCl jusqu'à 88 %. L'extrait agit comme un inhibiteur mixte de corrosion et s'adsorbe sur la surface du métal selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les résultats de la DFT ont montré l'existence des atomes d'azote, d'oxygène, de soufre et de carbone qui sont responsables de l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable en raison de la formation de différentes liaisons entre surface du metal et l'inhibiteur.

Kumar1 et Yadav [37] ont testé la *Musa acuminata* comme inhibiteur vert de corrosion de l'acier doux en milieu HCl 5M par la polarisation, et l'impédance électrochimiques. L'étude de la surface de l'échantillon par MEB confirme l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface de l'acier. Les résultats des mesures électrochimiques indiquent

que l'effet inhibiteur de la *Musa acuminata* augmente avec l'augmentation de la concentration arrivant à 90% pour 4,0 g/L d'écorces de fruits séchés de *Musa acuminata*.

Bidi et al [68] ont étudié l'extrait de tige *Hyalomma* comme inhibiteur vert contre la corrosion de l'acier au Carbone dans une solution HCl 1 M. Les méthodes de spectroscopie de polarisation et d'impédance électrochimique (EIS) ont été utilisées pour étudier les propriétés de corrosion de l'échantillon, l'électron à balayage à émission de champ microscopie et les méthodes de microscopie à force atomique (AFM) ont été utilisées pour étudier la morphologie des surfaces corrodées. Lorsque la concentration de l'inhibiteur a augmenté, l'efficacité d'inhibition a augmenté jusqu'à 95% pour 3g/l d'inhibiteur. Les résultats ont montré que l'extrait se comporte comme un inhibiteur mixte et sa fixation sur la surface du métal se fait par adsorption.

Bahlakeh et al [69] ont examiné l'extrait de feuilles de *Laurus nobilis* comme inhibiteur écologique de corrosion de l'acier au Carbone dans une solution HCl 1M. Les résultats obtenus ont montré l'augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 92% pour une concentration de 400 ppm d'extrait de feuilles de *Laurus nobilis* pendant un temps d'immersion de 2.5h. En addition, l'étude de la DFT a montré que le mécanisme d'adsorption pouvait être justifié par des interactions donneur-accepteur.

Dehghani et al [70] ont utilisé l'extrait de *Rosa Damas* contre la corrosion de l'acier doux dans un environnement HCl 1 M. Cette étude a été évaluée par les techniques électrochimiques où les résultats observés montrent que l'efficacité de l'inhibition a atteint 90% pour une concentration de 800 ppm d'extrait de fleurs. Les mesures de polarisations ont montré que l'inhibiteur est mixte. L'angle de contact avec l'eau a augmenté en raison de l'adsorption des molécules d'extrait à l'interface acier /solution, cette adsorption obéit à l'isotherme de Langmuir.

Tests expérimentaux déjà réalisés au sein de notre laboratoire

L'acier au Carbone est connu par ses propriétés intéressantes, il possède une bonne soudabilité et une bonne résistance au poids et aux températures. Il est largement utilisé dans différents domaines tel que le montage des chaudières, échangeurs de chaleur et dans l'industrie pétrolière mais il possède l'inconvénient majeur de s'oxyder lorsqu'il est soumis à un milieu corrosif et spécialement les milieux acides. Ce phénomène peut causer des dégâts économiques et environnementaux et mêmes des problèmes de santé. Afin de réduire la dissolution indésirable de l'acier au Carbone par ces procédés, les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés comme solution très efficace et économique. Récemment, des composés naturels ont été employés comme inhibiteurs verts de corrosion afin de remplacer les inhibiteurs toxiques.

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'étude de l'effet inhibiteur des extraits de la *Spergularia rubra* (sablina rouge) vis-à-vis de la corrosion de l'acier X70 dans une solution d'acide chloridrique 1 M par des méthodes gravimétriques et électrochimiques.

Cette étude a été initiée et réalisée pour la première fois par Lalleem et Arouni [71], étudiants à l'université de Saad dahleb blida où ils ont testé l'extrait acide de la plante *spergularia rubra* qui est une source verte, écologique et biodégradable comme inhibiteur de corrosion de l'acier X70 dans une solution acide 1M HCl, par plusieurs méthodes. La structure des extraits a été caractérisée par la spectroscopie infrarouge (FTIR) et spectroscopie ultraviolette-visible (UV Vis). La méthode de gravimétrie a permis de déterminer l'efficacité par la détermination de la mesure de perte de poids en fonction de la durée d'immersion. Les techniques électrochimiques permettent de déterminer les mécanismes s'adsorption. Les résultats obtenus ont été parfaitement en accord. La morphologie des surfaces métalliques en présence et en absence de l'inhibiteur a été évaluée par la Microscopie à force atomique (AFM) et la Microscopie électronique à balayage (MEB).

La caractérisation de l'extrait a montré que la *spergularia rubra* contient des molécules riches en liaisons OH, ce qui favorise leurs adsorptions sur la surface métallique.

Selon la méthode de perte de poids, l'extrait de la sablina rouge possède des propriétés inhibitrices intéressantes de la corrosion de l'acier au Carbone en milieu HCl 1M. La vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et la diminution de la température. L'efficacité inhibitrice atteint 82,52 % pour 560 mg/l

d'extrait a température de 25°C après 24h d'immersion. Cette diminution revient à l'adsorption des molécules inhibitrice sur la surface du métal. Après 24h d'immersion la diminution de la vitesse de corrosion constatée est expliquée par la saturation des sites actifs à la surface du métal.

Les courbes de polarisation montrent que l'extrait agit comme un inhibiteur mixte de corrosion avec une légère tendance anodique. D'autre part, l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu acide suit l'isotherme de Langmuir, ce qui a permis d'estimer les grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption.

Les paramètres d'impédance montrent une augmentation de la résistance de transfert de charge, une diminution de la capacité de la double couche électrique et une augmentation des valeurs d'efficacité inhibitrice proportionnellement avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Ces résultats indiquent que l'extrait de la plante étudiée inhibe le processus de corrosion de l'acier par un mécanisme d'adsorption ce qui confirme les résultats obtenus précédemment.

Les méthodes d'analyses de surface nous permettent d'évaluer la morphologie de la surface métallique qui était rugueuse et moins lisse dans le milieu acide. Par contre, l'ajout d'inhibiteur diminue considérablement la rugosité de la surface, ce qui est expliqué par la formation d'une couche protectrice sur la surface du métal conduisant ainsi à la protection de ce dernier contre l'attaque agressive de l'acide.

En conséquence, cette étude a permis de mettre au point un inhibiteur vert de corrosion, doté d'un pouvoir inhibiteur intéressant dans le milieu acide HCl 1M.

Finalement, une poursuite de ce travail est très recommandée, afin de compléter cette étude. L'examen approfondie de certains paramètres tels que : la composition chimique de l'extrait, l'effet de la température, l'effet synergique avec d'autres substances telles que les halogénures, l'étude théorique des composés de l'extrait, etc.

En conclusion, plusieurs extraits naturels ont été utilisés comme inhibiteurs verts de corrosion pour l'acier dans différents milieux acides. Les études ont été réalisées par différentes méthodes expérimentales telles que : la méthode gravimétrique, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, les techniques d'analyse de surface : MEB, AFM, XPS et différentes méthodes théoriques telles que : la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). En outre, ces méthodes utilisées sont complémentaires, ce qui est justifié par un accord raisonnable entre les résultats.

Les extraits des plantes sont obtenus des différentes parties de la plante : feuilles, graines, écorces, racines, etc. Leur composition est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, telle que les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc. Les substances phytochimiques ont prouvé leur pouvoir inhibiteur de corrosion des aciers et leurs alliages dans des milieux acides (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, etc.).

**Etude théorique des performances d'adsorption et d'efficacité
d'inhibition de molécules majoritaires par
la DFT (density functional theory)**

En plus des techniques expérimentales, des calculs théoriques peuvent être appliqués pour l'évaluation du mécanisme d'inhibition de la corrosion en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs de chimie quantique utilisés récemment dans le domaine de la corrosion ont prouvé leurs efficacités dans l'étude des mécanismes d'inhibition de la corrosion par les composés organiques. Ils fournissent des corrélations précieuses sur la probabilité de transfert d'électrons entre les molécules adsorbées et la surface du métal. C'est la relation entre les structures moléculaires étudiées et leurs efficacités. L'étude de DFT est utilisée en raison de sa simplicité, de sa moindre consommation de temps, de sa précision dans l'étude de la corrélation entre les structures électroniques et les performances d'inhibition [49]. Le, 6,8-di C-glucosyl apigenin est l'un des composés majoritaires de l'extrait de *Spergularia Rubra* sélectionné pour l'étude de la DFT [34]. Ce composé est très riche en hydroxyle ce qui a été confirmé par FTIR.

Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel Spartran 08. Initialement, pour trouver des configurations stables de structures moléculaires, l'équilibre géométrique a été effectué en utilisant la théorie de Hartree-Fock (HF) avec la fonction de base 6-31G. Ensuite, la géométrie optimisée de l'inhibiteur a été soumise à la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonction hybride B3LYP en relation avec la fonction de base 6-31G (d, p), telle qu'elle a été appliquée avec succès dans des travaux récents [7, 72]. Tous ces HF et DFT ont été conduits en présence de solvant aqueux. Plusieurs paramètres tels que l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), les moments dipolaires (μ) ont été obtenus. D'autres paramètres, tels que le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), l'électronégativité absolue (χ), la dureté (η), l'électrophilie globale (ω) et la nucléophilie (ϵ), ont été calculés comme suit [73]:

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (\text{V.1})$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (\text{V.2})$$

$$\Delta E = I - A \quad (\text{V.3})$$

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad (\text{V.4})$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad (\text{V.5})$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (\text{V.6})$$

Le nombre d'électrons transférés (ΔN) a été calculé selon la théorie de Pearson en utilisant l'équation suivante [72, 74]:

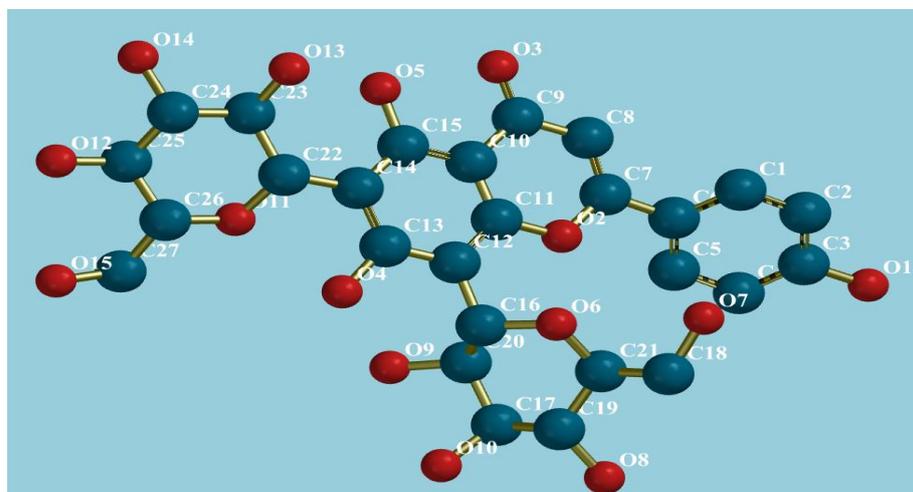
$$\Delta N = \frac{\eta_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}})} = \frac{\Phi - \chi_{\text{inh}}}{2 \eta_{\text{inh}}} \quad (\text{V.7})$$

Où χ_{Fe} , χ_{inh} et η_{Fe} , η_{inh} représentent les valeurs absolues d'électronégativité et de dureté du fer et de la molécule inhibitrice. Récemment, Kokalj rapporte que l'utilisation de la fonction de travail (Φ) de la surface métallique est une mesure appropriée de son électronégativité. La valeur théorique de (Φ) est de 4,82eV qui représente la valeur de la surface Fe (110) utilisée pour son énergie de stabilisation [72, 74]. La valeur théorique d'une dureté globale du fer est $\eta_{\text{Fe}} = 0\text{eV}$.

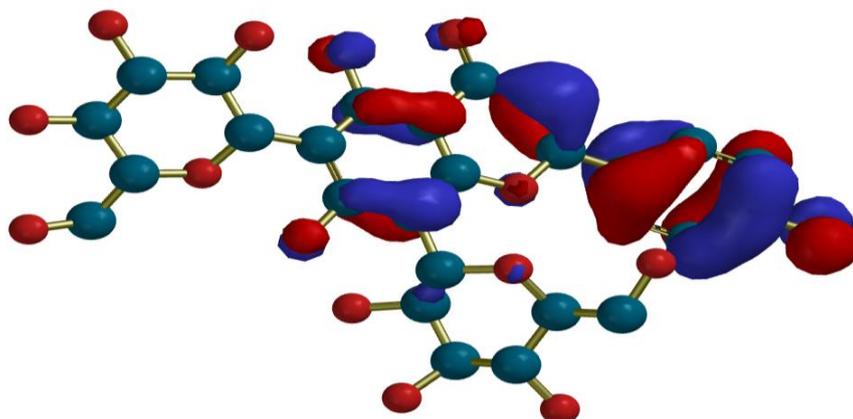
Les structures moléculaires optimisées, les distributions de densité des orbitales frontières HOMO et LUMO, les surfaces de densité électronique et le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de cette molécule sont représentées graphiquement sur la figure IV.1 . La capacité de fournir et de recevoir des électrons à l'interface dépend de son HOMO et de leur LUMO, respectivement. Comme le montre la figure IV.1, les densités d'électrons de HOMO pour ce composé se situent principalement dans les régions aromatiques liées à un hétéroatome d'oxygène, groupes carbonyle et hydroxyle. Ces sites pourraient donner des électrons à la surface de l'acier pour former des liaisons coordonnées. Alors que les densités électroniques de LUMO se concentrent principalement sur le squelette de la région du cyclohexane liée à l'oxygène ce qui signifie que ces centres atomiques pourraient être l'accepteur d'électrons de l'acier pour former des liaisons.

6,8-di C-glucosyl apigenin

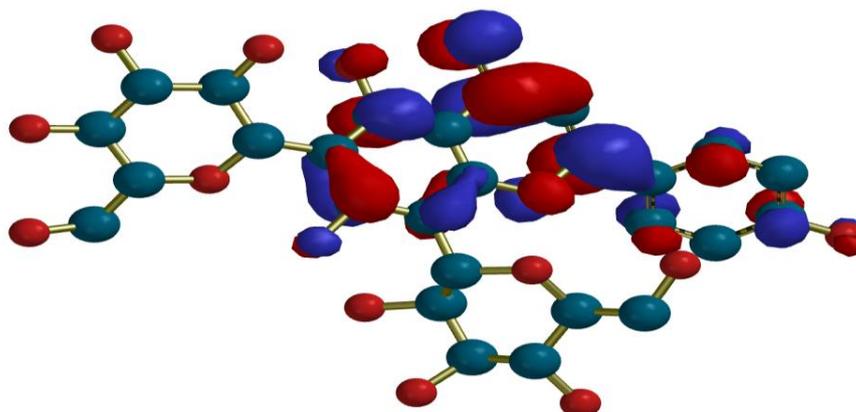
Structure moléculaire optimisée



HOMO



LUMO



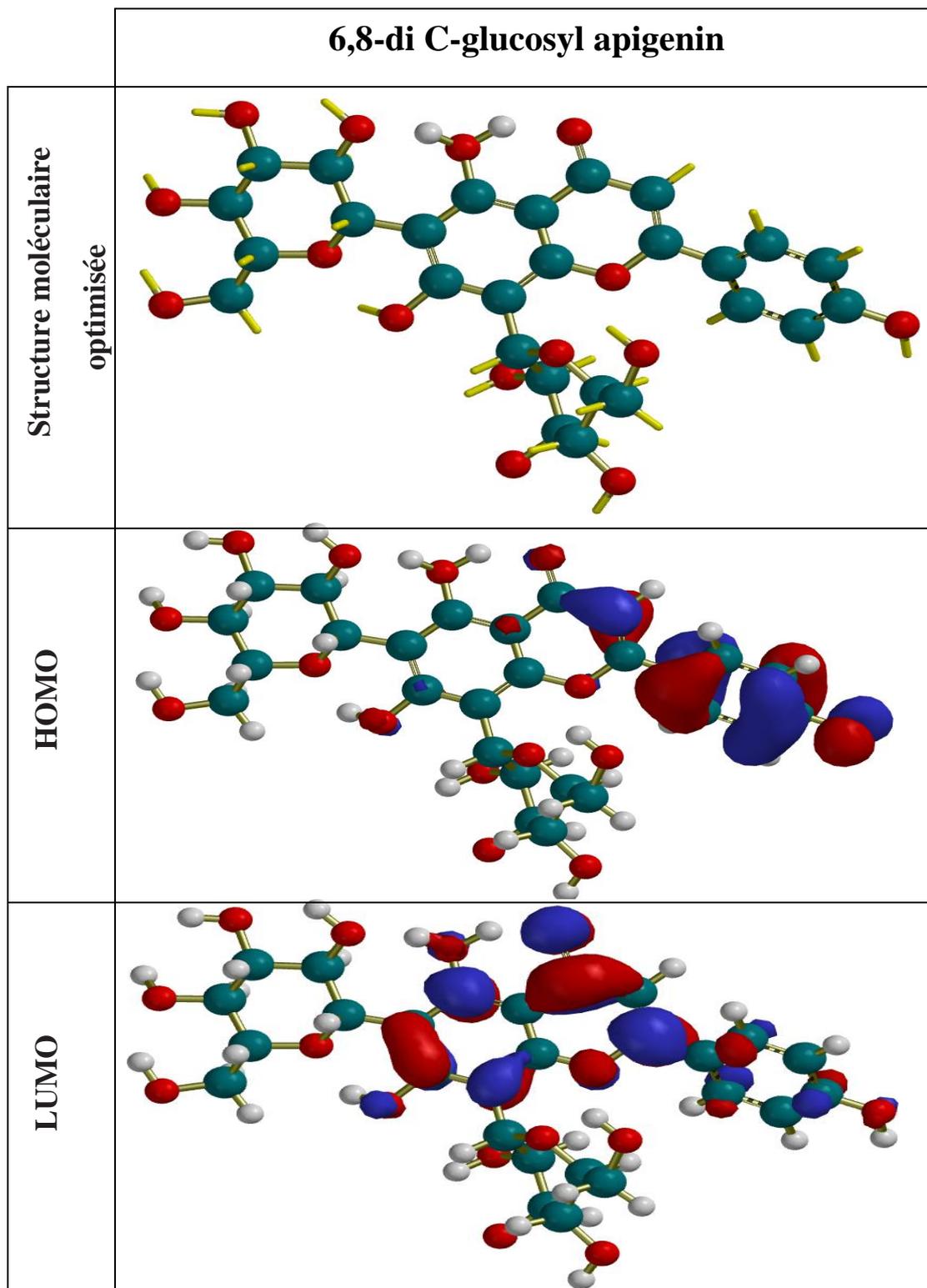


Figure IV.1 : Géométrie optimisée, Orbitale HOMO et LUMO de la molécule 6,8-di C-glucosyl apigenin à l'état neutre et protonée.

Les sites réactifs de l'inhibiteur ont été vérifiés par l'étude du potentiel électrostatique moléculaire (MEP). Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est une méthode visuelle pour comprendre les sites d'attaques électrophiles et nucléophiles [75, 76]. Les centres nucléophiles et électrophiles sont présentés respectivement par un potentiel négatif (rouge) et positif (bleu). Comme le montre la figure IV.2, la région rouge était répartie sur les sites d'oxygène ce qui signifie que ces sites sont les centres actifs qui contribuent à la formation de liaisons covalentes avec une surface en acier au carbone.

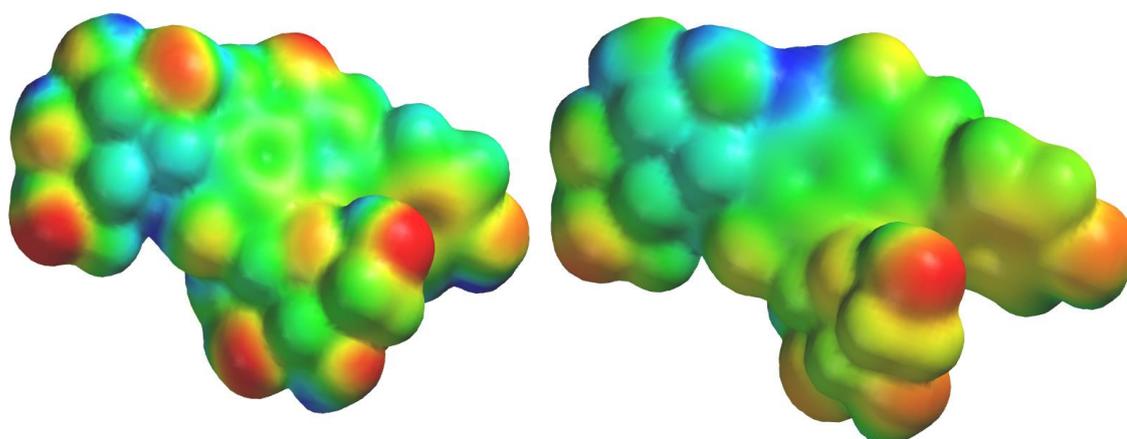


Figure IV.2 : Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de la molécule 6,8-di C-glucosyl apigenin à l'état neutre et protonée.

La performance d'inhibition de la corrosion de ce composé peut également être évaluée par des paramètres chimiques quantiques donnés dans le tableau IV.1. La littérature montre que l'adsorption à la surface du métal est due à des interactions donneur-accepteur entre les électrons π de la molécule d'inhibiteur et les orbitales d vacantes des atomes superficiels du métal [73, 76]. L'énergie de l'orbitale moléculaire la plus occupée (EHOMO) est liée à la capacité d'une molécule à donner des électrons à l'orbitale d de la surface du métal et l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (ELUMO) représente la capacité d'accepter les électrons du métal. Cependant, les composés avec une EHOMO plus élevée sont facilement adsorbés à la surface du métal et offrent une meilleure efficacité inhibitrice [7, 72]. L'écart d'énergie ΔE est un autre paramètre représentant la stabilité chimique du complexe qui détermine l'interaction entre l'inhibiteur adsorbé et le substrat métallique. Une valeur ΔE inférieure indique

principalement une plus grande adsorption sur la surface métallique, conduisant à une efficacité d'inhibition plus élevée et une meilleure protection.

On remarque que l'énergie HOMO est plus élevée que l'énergie LUMO, ce qui entraîne un petit écart HOMO / LUMO et pourrait donc mieux contribuer aux interactions donneur-accepteur. Cette distinction est en accord avec les résultats expérimentaux et interprète l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface métallique [73].

La valeur du moment dipolaire est appréciable ce qui implique que la polarité de la molécule inhibitrice facilitera les interactions dipôle-dipôle plus fortes avec la surface du métal, ce qui entraînera une adsorption plus forte. De plus, la valeur μ est plus grande que celle de H₂O (1,85 Debye), indiquant que l'inhibiteur étudié est adsorbé sur la surface métallique au lieu des molécules d'eau [77, 78].

L'électronégativité globale (χ) est un autre paramètre de réactivité important qui représente la capacité d'attraction d'électrons de la molécule. Plus l'électronégativité est forte, plus la capacité d'attirer les électrons du métal est forte, ce qui entraîne de fortes interactions et augmente la protection contre la corrosion [73]. Selon le tableau IV.1, la valeur d'électronégativité est appréciable, ce qui indique que cette espèce a tendance à attirer les électrons de la surface métallique. De plus, la dureté absolue (η) et la douceur (σ) sont des propriétés importantes qui mesurent à la fois la stabilité et la réactivité des molécules inhibitrices. Une valeur de dureté inférieure et une valeur de douceur plus élevée sont constituées d'une réactivité chimique élevée et donc d'une efficacité d'inhibition élevée [77].

Le nombre d'électrons transférés de l'inhibiteur au métal (ΔN) a également été calculé. Comme mentionné par Lukovits et al [79], le nombre d'électrons transférés représente la capacité de don d'électrons de la molécule au métal. Si la valeur de ΔN est inférieure à 3,6, l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la capacité de donner des électrons de l'inhibiteur à la surface du métal. On précise également que si $\Delta N > 0$ le transfert d'un électron de la molécule au métal est favorisé et si $\Delta N < 0$ le transfert se fait du métal vers la molécule. La valeur de ΔN est positive et inférieure à 3,6, indiquant que cette molécule a la capacité de donner un des électrons à la surface du métal.

Tableau IV.1 : Paramètres des calculs de chimie quantique de 6,8-di C-glucosyl apigenin à l'état neutre et protonée.

Paramètres moléculaires	$E_{\text{HOMO}}(\text{eV})$	$E_{\text{LUMO}}(\text{eV})$	$\mu(\text{Debye})$	$\Delta E(\text{eV})$	χ	η	σ	ΔN
Neutre	-6,11	-1,72	3,3	4.390	3.915	2.195	0.455	0.206
Protonée	-6.26	-2.04	15.9	4.220	4.150	2.110	0.473	0.158

En conclusion, les résultats théoriques des calculs de DFT ont mis en évidence l'adsorption des composés de l'extrait de *Spergularia Rubra* sur la surface de l'acier X70 ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Conclusion Générale

Il est évident que des inhibiteurs de corrosion efficaces, écologiques, naturels et économiques peuvent être mis à disposition par la valorisation du potentiel des ressources naturelles locales, dans les zones environnantes autour de nous. *Spergularia rubra* est une plante méditerranéenne prometteuse par son efficacité avérée et qui est bien répandue en Algérie. L'objectif principal de ce travail était d'étudier l'action inhibitrice de l'extrait du *Spergularia Rubra* en tant qu'inhibiteur vert, pour lutter contre la corrosion de l'acier X70 dans HCl 1M (comme milieu modèle) en utilisant les mesures de perte de poids, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), (FTIR) et (UV / Vis). La microscopie électronique à balayage (SEM / EDS) et microscopie à force atomique (AFM) ont été impliquées dans la caractérisation de surface, avant et après l'action d'inhibition. De plus, pour avoir une conception et une vue claires du mécanisme d'adsorption des molécules de l'extrait du *Spergularia Rubra* sur la surface du matériau métallique, une étude du comportement du nuage électronique à l'interface substrat/solution par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée.

Une étude a été initiée antérieurement et une partie réalisée où l'extrait acide de la plante *Spergularia rubra* a été testé comme inhibiteur de corrosion de l'acier X70 dans une solution acide 1M HCl. Les méthodes, gravimétriques et électrochimiques, ont été mises en œuvre. Les résultats obtenus ont montré que cet extrait est doté d'un pouvoir protecteur intéressant. Ainsi, une poursuite de ce travail a été très recommandée. L'examen approfondie de certains paramètres tels que : la composition chimique de l'extrait, l'effet de la température, l'effet synergie avec d'autres substances telles que les halogénures, l'étude théorique par DFT des différents constituants de l'extrait, etc., est nécessaire pour compléter cette étude.

Suite aux derniers événements qu'a vécu le pays, suite au COVID 19 et aux mesures de confinement, nous n'avons pas pu poursuivre et réaliser la partie expérimentale du travail. Par contre, une étude théorique a été initiée afin de mieux clarifier le mécanisme d'adsorption des molécules de *Spergularia Rubra* sur la surface de l'acier.

Les résultats théoriques des calculs DFT ont mis en évidence l'adsorption de composé de cet inhibiteur sur une surface en acier X70 ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux ultérieur.

Nous espérons que ce modeste travail majoritairement théorique nous a permis d'acquérir des connaissances intéressantes dans le domaine de la protection des métaux et alliages d'une part et de consolider nos prévisions quant à l'utilité de l'emploi de tel plante luxuriante dans nos régions intérieures d'autre part. Des perspectives se dégagent en vue d'approfondir les essais expérimentaux et ainsi pouvoir valoriser une richesse naturelle locale.

References bibliographies

1. El-Etre, A. and A. Ali, *A novel green inhibitor for C-steel corrosion in 2.0 mol·L⁻¹ hydrochloric acid solution*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017. **25**(3): p. 373-380.
2. Landolt, D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Traité des matériaux*, 1997.
3. Shrestha, P.R., et al., *Bark extract of Lantana camara in 1M HCl as green corrosion inhibitor for mild steel*. Engineering Journal, 2019. **23**(4): p. 205-211.
4. Dehghani, A., G. Bahlakeh, and B. Ramezanzadeh, *A detailed electrochemical/theoretical exploration of the aqueous Chinese gooseberry fruit shell extract as a green and cheap corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution*. Journal of Molecular Liquids, 2019. **282**: p. 366-384.
5. Mobin, M. and M. Rizvi, *Polysaccharide from Plantago as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1 M HCl solution*. Carbohydrate polymers, 2017. **160**: p. 172-183.
6. Rose, K., et al., *Surface protection of steel in acid medium by Tabernaemontana divaricata extract: physicochemical evidence for adsorption of inhibitor*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **214**: p. 111-116.
7. Bahlakeh, G., et al., *Novel cost-effective and high-performance green inhibitor based on aqueous Peganum harmala seed extract for mild steel corrosion in HCl solution: Detailed experimental and electronic/atomic level computational explorations*. Journal of Molecular Liquids, 2019. **283**: p. 174-195.
8. Revie, R.W., *Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering*: John Wiley & Sons, 2008.
9. Boucherit, L., *effet anti corrosif d'une diamine aromatique et de sa base de schiff sur l'acier X52 en milieu HCl 1M*, magister, université ferhat abbas setif, 2012,
10. OULABBAS, A., *Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides*, Doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba, 2019.
11. Guermai, K., *cours de la corrosion*. université Haddan II ain chok.
12. MURRY, G., *Aciers. Généralités*. Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, 1993(M300).

13. A, A.S. and U. B.O, *corrosion inhibitive effects of coconut (cocos nucifera linn) water for mild steel in acidic medium* European Centre for Research Training and Development UK, 2016.
14. SRISUWAN, N., *Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone*, doctorat, Ecole Doctorale Sciences de la matière, 2008
15. FIAUD, C., *inhibiteurs de corrosion, techniques de l'ingénieur Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion*. base documentaire: TiB374DUO, 1990.
16. Constantin, F., *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*, doctorat, université pitesti- roumanie, 2011.
17. BOMMERSBACH, P., *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques* doctorat, Ecole doctorale : Ecole doctorale Matériaux de Lyon, 2005.
18. KOUACHE, A., *AMMONIUM QUATERNAIRE DU PLATFORMAT: SYNTHÈSE ET APPLICATION A L'INHIBITION DE LA CORROSION ACIDE D'ACIER*, magister, Université Saad Dahlab-Blida 1, 2011.
19. Abdel-Gaber, A., H. Rahal, and F. Beqai, *Eucalyptus leaf extract as a eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric and phosphoric acid solutions*. International Journal of Industrial Chemistry, 2020: p. 1-10.
20. Liao, L.L., et al., *Longan seed and peel as environmentally friendly corrosion inhibitor for mild steel in acid solution: experimental and theoretical studies*. Journal of colloid and interface science, 2017. **499**: p. 110-119.
21. KHADRAOUI, A., *extraction et pouvoir bioinhibiteur de substances naturelles d'origine végétale vis a vis de la corrosion acide de l'acier*, doctorat, université de saad dahleb blida, 2014,
22. Sivaraju, M. and K. Kannan, *Inhibitive properties of plant extract (Acalypha indica L.) on mild steel corrosion in 1N phosphoric acid*. International Journal of ChemTech Research, 2010. **2**(2): p. 1143-1153.
23. Bendahou, M., M. Benabdellah, and B. Hammouti, *A study of rosemary oil as a green corrosion inhibitor for steel in 2 M H₃PO₄*. Pigment & resin technology, 2006.
24. Satapathy, A., et al., *Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution*. Corrosion science, 2009. **51**(12): p. 2848-2856.

25. Quraishi, M., et al., *Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of Murraya koenigii leaves*. Materials chemistry and Physics, 2010. **122**(1): p. 114-122.
26. Okafor, P., et al., *Inhibitory action of Phyllanthus amarus extracts on the corrosion of mild steel in acidic media*. Corrosion Science, 2008. **50**(8): p. 2310-2317.
27. Haida, S., et al., *Cistus monspeliensis extract as antioxidant and corrosion inhibitor of ordinary steel in 1 M hydrochloric acid medium*. Mediterranean Journal of Chemistry, 2020. **10**(2): p. 185-196.
28. Mouhsine, G., et al., *Valorization of the essential oil of Zingiber officinale by its Use as inhibitor against the corrosion of the carbon steel in acid medium hydrochloric acid 1M*. Mediterranean Journal of Chemistry, 2019. **8**(1): p. 17-24.
29. Reeves, R.D., Kruckeberg, Arthur R, *Re-examination of the elemental composition of some Caryophyllaceae on North American ultramafic soils*. Ecological research, 2018. **33**(4): p. 715-722.
30. Nawrocki, T., *Red sandspurry Spergularia rubra (L.) J. Presl & C. Presl*. natural heritage program university of Alaska, 2011.
31. Committee, F.o.N.A.E., *Flora of North America: Volume 23: Magnoliophyta: Commelinidae (in Part): Cyperaceae*. Vol. 23. 1993: Oxford University Press on Demand.
32. Bouillant, M.-L., et al., *Nouvelles C-glycosylflavones extraites de Spergularia rubra*. Phytochemistry, 1979. **18**(6): p. 1043-1047.
33. Kebbas, S., *extraction , caracterisation et identification de quelques métabolites secondaires actifs d'une plante a caractère thérapeutique, Spergularia rubra L. et effet antibacterien*, magister, université saad dahleb blida, 2009.
34. Vinholes, J., et al., *In vitro studies to assess the antidiabetic, anti-cholinesterase and antioxidant potential of Spergularia rubra*. Food Chemistry, 2011. **129**(2): p. 454-462.
35. Ghedira, K., *Les flavonoïdes: structure, propriétés biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique*. Phytothérapie, 2005. **3**(4): p. 162-169.
36. Krief, S., *Métabolites secondaires des plantes et comportement animal: surveillance sanitaire et observations de l'alimentation des chimpanzés (Pan troglodytes schweinfurthii) en Ouganda*. Activités biologiques et étude chimique de plantes consommées, Museum national d'histoire naturelle-MNHN PARIS, 2003.

37. Kumar, H. and V. Yadav, *Musa acuminata (Green Corrosion Inhibitor) as anti-pit and anti-cracking agent for Mild Steel in 5.0 M Hydrochloric Acid Solution*. Chemical Data Collections, 2020: p. 100500.
38. SHUAIB-BABATA, Y.L., et al., *Inhibitive potential of Prosopis africana on corrosion of low carbon steel in 1M hydrochloric acid medium*. International Journal of Engineering Materials and Manufacture, 2019. **4**(2): p. 66-76.
39. Bouali, I., *Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications*, Doctorat, l'université de Lorraine, Nancy, 2018.
40. Hissel, J., *Mesure De La Resistance De Polarisation Au Moyen De Deux Electrodes Identiques*. Corrosion Science, 1974. **14**(5): p. 293-306.
41. Kulikovskiy, A.A., *Analytical modelling of fuel cells* 2019: Elsevier.
42. Tazi, S., et al., *L'effet Inhibiteur d'Eugénol sur la corrosion du Laiton dans NaCl 3%* (The Inhibition effect of Brass corrosion in NaCl 3% by Eugenol). J. Mater. Environ. Sci, 2016. **7**(5): p. 1642-1652.
43. Alvarez, P.E., et al., *Rollinia occidentalis extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution*. Journal of industrial and engineering chemistry, 2018. **58**: p. 92-99.
44. Andrieu, S. and P. Müller, *Les surfaces solides: concepts et méthodes*: EDP Sciences, 2012.
45. Singh, A., *Cassia tora Leaves Extract as Mild Steel Corrosion Inhibitor in Sulphuric Acid Solution*. Imperial Journal of Interdisciplinary Research, 2016. **2**: p. 698-701.
46. Kowsari, E., et al., *In situ synthesis, electrochemical and quantum chemical analysis of an amino acid-derived ionic liquid inhibitor for corrosion protection of mild steel in 1M HCl solution*. Corrosion Science, 2016. **112**: p. 73-85.
47. Fattah-Alhosseini, A. and M. Noori, *Corrosion inhibition of SAE 1018 carbon steel in H₂S and HCl solutions by lemon verbena leaves extract*. Measurement, 2016. **94**: p. 787-793.
48. Gerengi, H., et al., *Evaluation of the inhibitive effect of Diospyros kaki (Persimmon) leaves extract on St37 steel corrosion in acid medium*. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2016. **4**: p. 57-66.

49. Azzaoui, K., et al., *Eco friendly green inhibitor Gum Arabic (GA) for the corrosion control of mild steel in hydrochloric acid medium*. Corrosion Science, 2017. **129**: p. 70-81.
50. Messali, M., et al., *Guar gum as efficient non-toxic inhibitor of carbon steel corrosion in phosphoric acid medium: electrochemical, surface, DFT and MD simulations studies*. Journal of Molecular Structure, 2017. **1145**: p. 43-54.
51. Khadom, A.A., A.N. Abd, and N.A. Ahmed, *Xanthium strumarium leaves extracts as a friendly corrosion inhibitor of low carbon steel in hydrochloric acid: Kinetics and mathematical studies*. south african journal of chemical engineering, 2018. **25**: p. 13-21.
52. Saxena, A., et al., *Use of Sida cordifolia extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄*. Journal of environmental chemical engineering, 2018. **6**(1): p. 694-700.
53. Haldhar, R., et al., *Experimental and theoretical studies of Ficus religiosa as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution*. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2018. **9**: p. 95-105.
54. Hassannejad, H. and A. Nouri, *Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **254**: p. 377-382.
55. Saxena, A., et al., *Use of Saraca ashoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **258**: p. 89-97.
56. Liao, L.L., et al., *Corrosion protection for mild steel by extract from the waste of lychee fruit in HCl solution: Experimental and theoretical studies*. Journal of colloid and interface science, 2018. **520**: p. 41-49.
57. Asadi, N., et al., *Utilizing Lemon Balm extract as an effective green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: A detailed experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019. **95**: p. 252-272.
58. Sanaei, Z., et al., *Use of Rosa canina fruit extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: A complementary experimental, molecular dynamics and quantum mechanics investigation*. Journal of industrial and engineering chemistry, 2019. **69**: p. 18-31.

59. Foda, A., et al., *Cinnamomum zeylanicum Extract as Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solutions*. Progress in Chemical and Biochemical Research, 2019. **2**(3, pp. 83-120.): p. 120-133.
60. Elmsellem, H., et al., *a naturel antioxidant and an environmentally friendly inhibitor of mild steel corrosion: a commercial ouil of basil (ocimum basilicum)*. Journal of Chemical Technology & Metallurgy, 2019. **54**(4).
61. Divya, P., et al., *Tithonia Diversifolia flower Extract as green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acid Medium*. Materials Today: Proceedings, 2019. **18**: p. 1581-1591.
62. Dehghani, A., G. Bahlakeh, and B. Ramezanzadeh, *Green Eucalyptus leaf extract: a potent source of bio-active corrosion inhibitors for mild steel*. Bioelectrochemistry, 2019. **130**: p. 107339.
63. Thomas, A., et al., *A green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid using fruit rind extract of Garcinia indica (Binda)*. Journal of Molecular Liquids, 2020: p. 113369.
64. Dehghani, A., et al., *Potential role of a novel green eco-friendly inhibitor in corrosion inhibition of mild steel in HCl solution: Detailed macro/micro-scale experimental and computational explorations*. Construction and Building Materials, 2020. **245**: p. 118464.
65. Bouhlal, F., et al., *Electrochemical and Thermodynamic Investigation on Corrosion Inhibition of C38 Steel in 1M Hydrochloric Acid Using the Hydro-Alcoholic Extract of Used Coffee Grounds*. International Journal of Corrosion, 2020. **2020**.
66. Berrissoul, A., et al., *Evaluation of Lavandula mairei extract as green inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl solution. Experimental and theoretical approach*. Journal of Molecular Liquids, 2020: p. 113493.
67. Asfia, M.P., M. Rezaei, and G. Bahlakeh, *Corrosion prevention of AISI 304 stainless steel in hydrochloric acid medium using garlic extract as a green corrosion inhibitor: Electrochemical and theoretical studies*. Journal of Molecular Liquids, 2020: p. 113679.
68. Bidi, M.A., M. Azadi, and M. Rassouli, *A new green inhibitor for lowering the corrosion rate of carbon steel in 1 M HCl solution: Hyalomma tick extract*. Materials Today Communications, 2020. **24**: p. 100996.
69. Dehghani, A., et al., *Experimental complemented with microscopic (electronic/atomic)-level modeling explorations of Laurus nobilis extract as green*

- inhibitor for carbon steel in acidic solution*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020. **84**: p. 52-71.
70. Dehghani, A., et al., *Applying detailed molecular/atomic level simulation studies and electrochemical explorations of the green inhibiting molecules adsorption at the interface of the acid solution-steel substrate*. Journal of Molecular Liquids, 2020. **299**: p. 112220.
71. Lalaam, Y. and A. Arouni, *Etude du pouvoir inhibiteur de l'extrait de la Spargularia rubra (sablina rouge) vis-à-vis de la corrosion de l'acier X70 dans une solution acide HCl 1M*, master,saad dahleb blida, 2019.
72. Hermoso-Diaz. I.A, F.A.E., Flores-De Los Rios.J.P,Landeros-Martinez. L.L, Porcayo-Calderon. j, Gonzalez-Rodriguez.. J.G, *Electrochemical and quantum chemical assessment of linoleic acid as a corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solution*, *Journal of Molecular Structure* 1197 (2019) 535e546. . doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.07.085.
73. Qiang, Y., et al., *Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution*. Corrosion Science, 2018. **133**: p. 6-16.
74. Dutta.A, S.S.K., Adhikari.U , Banerjee.P, Sukul.D, *Effect of substitution on corrosion inhibition properties of 2-(substituted phenyl) benzimidazole derivatives on mild steel in 1M HCl solution: A combined experimental and theoretical approach*, *Corrosion Science* 123 (2017) 256-266. doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.017.
75. Messali.M, L.H., Dassanayake.R, Salghi.R, Jodeh. S, Abidi.N, Hamed.O, , *Guar gum as an efficient non-toxic inhibitor of carbon steel corrosion in phosphoric acid medium: Electrochemical, Surface, DFT and MD simulations studies*, *Journal of Molecular Structure* (2017). DOI:10.1016/j.molstruc.2017.05.081.
76. Srivastava.V, H.J., Verma.C, Singh.P, Lgaz.H, Salghi.R, Quraishi.M.A, *Amino acid-based imidazolium zwitterions as novel and green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental, DFT and MD studies*, *Journal of Molecular Liquids* 244 (2017) 340–352. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.049>.
77. Yilmaz.N, F.A., Ergun.Ü, Emregül.Kaan C, *A combined electrochemical and theoretical study into the effect of 2-((thiazole-2-ylimino)methyl)phenol as a corrosion inhibitor formild steel in a highly acidic environment*, *Corrosion Science* 111 (2016) 110–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.05.002>.

78. Idir.B, K.-K.F., *Experimental and Theoretical Studies on Corrosion Inhibition Performance of Phenanthroline for Cast Iron in Acid Solution*, *J.Electrochem. Sci. Technol.*, 2018, 9(4), 260-275. Doi <https://doi.org/10.5229/JECST.2018.9.4.260>.
79. Lukovits.I, K.E., Zucchi.F, *Corrosion Inhibitors—Correlation between Electronic Structure and Efficiency*, *corrosion science section 2011*.