

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté : Mathématiques, Informatique et des Sciences de la Matière  
Département : Science de la matière  
Laboratoire de domiciliation : Laboratoire de Chimie Appliquée (LCA)

**THÈSE**  
**EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE**  
**DOCTORAT EN 3<sup>ème</sup> CYCLE**

Domaine : Science de la matière Filière : Chimie  
Spécialité : Chimie Appliquée

Présentée par

**Rahmouni Halima**

*Intitulée*

**Extraits de feuilles de figuier et d'olivier comme inhibiteurs verts de  
corrosion de l'acier en milieu acide : Approche expérimentale et  
théorique.**

Soutenue le : 17/10/2024

Devant le Jury composé de :

**Nom et Prénom**

**Grade**

Mme DJEMIL Rayenne	Professeur	Univ. de Guelma	Président
Mme NIGRI Soraya	Professeur	Univ. de Guelma	Encadreur
Mme BOUFAS Sihem	Professeur	Univ. de Skikda	Examineur
Mme SELAIMIA Radia	MCA	Univ. de Guelma	Examineur

**Année Universitaire : 2024/2025**

## *Dédicace*

*A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour,  
leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de  
mes études,*

*À ma chère belle-mère et à mon cher beau-père,*

*À mon chermari, pour sa compréhension, son soutien, ses  
encouragements et sa présence constante à mes côtés,*

*À ma sœur Nabila, ma deuxième mère, pour m'avoir aidée et  
être à mes côtés à tout moment*

*À mes frères, mes beaux-frères mes belles sœurs, et leurs  
enfants*

*À mes chers : Halim, Lina, Chouchou, Issam, Ritaj, Soumia,  
Razika, Zayneb, Khawla et Besma.*

*Rahmouni Halima*

## *Remerciements*

*Tout d'abord, je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à « Dieu » qui, seul, nous a guidés tout au long de notre vie et nous a donné le courage, la volonté et la force nécessaires pour mener à bien ce travail de recherche.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Pr **NIGRI Soraya**, directrice de cette thèse, pour son attention, sa disponibilité, ses conseils avisés et ses encouragements tout au long de la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur **OUMEDDOUR Rabah**, Professeur à l'université de Guelma, pour ses précieuses recommandations.*

*J'exprime également ma gratitude envers madame le professeur **NACEF Mouna** pour son aide précieuse et ses conseils avisés.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **MERDES Rachid**, Professeur à l'université de Guelma et directeur du laboratoire de chimie appliquée où mon travail a été réalisé, et je souhaite également remercier Mme **BOULTIF Assia**, ingénieure de notre laboratoire.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à tous les membres du Laboratoire de Chimie Appliquée ainsi que ceux du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'université du 8 mai 1945, Guelma.*

*J'ai été honoré que Mme **DJEMIL Rayenne**, professeur à l'Université de Guelma, ait accepté sans hésitation de présider le jury de cette thèse. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements.*

*Je tiens à exprimer ma profonde et respectueuse gratitude à Madame **BOUFAS Sihem**, Professeure à l'Université du 20 août 1955 à Skikda et Madame **SELAIMIA Radia**, Maitre de conférence à l'Université 8 Mai 1945 à Guelma, pour l'honneur qu'elles m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux ingénieurs des laboratoires pédagogiques du département des sciences de la matière, en particulier : Mme Guenifi Sihem, Mme Isalhi Leila, M. Drabla Tahar, et Mlle Chiheb Nadia, pour l'ambiance agréable qu'ils ont su créer.*

*J'adresse également mes remerciements à mes amis et collègues de travail : Lamaa, Marwa, Zayneb, Imene, Meryem, Bouchra, Yasmine et Leila.*

*Enfin, Je voudrais sincèrement remercier à toute personne ayant contribué de près ou de loin, directement ou indirectement, à la réalisation de ce travail.*

## ملخص

تم منع تآكل الفولاذ باستخدام المستخلصات المائية لأوراق الزيتون (OLE) و التين (FLE) ومزيجهما في حمض الهيدروكلوريك 1 مولار. لتقييم كفاءة التثبيط، الامتزاز وآلية عمل هذه المثبطات الخضراء، تم استخدام قياس طيف الممانعة الكهروكيميائية (SIE)، استقطاب الجهد الديناميكي والقياسات الوزنية (نقصان الكتلة). تم إجراء تحليلات حرارية ديناميكية وإيزوثيرمات الامتزاز لتوضيح آلية الامتزاز. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن مستخلص أوراق الزيتون (OLE) ومستخلص أوراق التين (FLE) من النوع المختلط، ويتبعان إيزوثيرم لانجموير وتصل فعاليتهم التثبيطية إلى 95%. تم تأكيد تكوين طبقة مثبطة ممتزة كيميائياً من خلال تحليل معايير تفعيل عملية التآكل، وكذلك من خلال زيادة فعالية التثبيط مع ارتفاع درجة الحرارة. تمت مصادقة هذه النتائج بواسطة أطياف UV-Vis و FTIR و FTIR المشتق الثاني. تمت دراسة مورفولوجيا سطح الفولاذ باستخدام تحليل تشتت الأشعة السينية (DRX)، وصور من المجهر الماسح الإلكتروني (MEB)، والخشونة ثلاثية الأبعاد. للحصول على فهم أفضل لقدرة الامتزاز وسلوك المركبات الكيميائية النباتية الفعالة الموجودة في مستخلص أوراق الزيتون والتين على سطح الفولاذ، تم استخدام حسابات نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ومحاكاة الديناميكا الجزيئية. تم توفير تأثير مثبط مرض لتآكل الفولاذ في الوسط الحمضي بواسطة كلا مستخلصي الأوراق، مما يتماشى مع الرغبة في الحصول على منتجات بيئية وغير سامة. النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة قابلة للمقارنة مع تلك الخاصة بالعديد من المثبطات الخضراء المُسجَّلة.

**الكلمات المفتاحية:** مثبط التآكل الأخضر، فولاذ، مستخلص أوراق الزيتون، مستخلص أوراق التين، قياسات وزنية، قياسات كهروكيميائية، DFT، محاكاة الديناميكا الجزيئية.

## Résumé

La prévention de la corrosion de l'acier a été réalisée grâce à l'utilisation d'extraits aqueux de feuilles d'olivier (OLE) et de feuilles de figuier (FLE). Ainsi que leur mélange dans de l'acide chlorhydrique à 1 M. Pour évaluer l'efficacité inhibitrice, l'adsorption et le mécanisme d'action de ces inhibiteurs verts, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la polarisation potentiodynamique et des mesures gravimétriques ont été utilisées. Des analyses thermodynamiques et des isothermes d'adsorption ont été établis pour élucider le mécanisme d'adsorption. Les résultats obtenus ont montré que l'OLE et le FLE sont de type mixte, suivent l'isotherme de Langmuir et leur efficacité inhibitrice atteint 95 %. La formation d'un film inhibiteur chimiquement adsorbé a été confirmée par l'analyse des paramètres d'activation du processus de corrosion, de plus, l'efficacité de l'inhibition s'est accrue avec l'élévation de la température. Ces résultats ont été confirmés par des spectres UV-Vis, FTIR et FTIR seconde dérivative. La morphologie de la surface de l'acier a été examinée à l'aide de l'analyse de diffraction des rayons X (DRX), de l'imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB), et de la mesure de la rugosité en 3D. Pour obtenir une meilleure compréhension de la capacité d'adsorption des composés actifs provenant de l'extrait de feuilles d'olivier et de figuier sur la surface de l'acier doux, des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des simulations de dynamique moléculaire ont été employés. Un effet inhibiteur satisfaisant sur la corrosion acide de l'acier est fourni par les deux extraits de feuilles, ce qui est conforme au désir de produits écologiques et non toxiques. Les résultats obtenus dans cette étude sont comparables à ceux de nombreux inhibiteurs verts rapportés dans la littérature.

**Mots clés :** Inhibiteur vert de corrosion, Acier, Extrait de feuilles d'olivier, Extrait de feuille de figuier, Mesures électrochimique, Gravimétrie, DFT, Dynamique moléculaire.

## Abstract

Steel corrosion was prevented using aqueous extracts of olive leaf (OLE) and fig leaf extract (FLE) and their mixture in hydrochloric acid 1 M. To assess the inhibitory effectiveness, adsorption, and mechanism of action of these environmentally friendly inhibitors, we employed electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarization, and gravimetric measurements. Thermodynamic analysis and adsorption isotherms were conducted to clarify the adsorption mechanism. The findings indicate that OLE and FLE exhibit a mixed type of adsorption, following the Langmuir isotherm, with an inhibitory efficiency reaching 95%. Confirmation of the formation of a chemically adsorbed inhibitor film was established through analysis of corrosion process activation parameters, along with an observed increase in inhibition efficiency with rising temperature. These results were corroborated by UV-Vis, FTIR, and FTIR second derivative spectra. The morphology of the steel surface was examined through XRD analysis, SEM imaging, and 3D roughness measurements. To gain a better understanding of the adsorption capacity of active compounds from olive and fig leaf extracts on the mild steel surface, calculations based on density functional theory (DFT) and molecular dynamics simulations were employed. The two leaf extracts offer a satisfactory inhibitory effect on acidic steel corrosion, aligning with the preference for environmentally friendly and non-toxic products. The findings from this study are consistent with those of numerous other studies investigating green inhibitors.

**Keywords:** Green corrosion inhibitor, Steel, Olive leaf extract, Fig leaf extract, Electrochemical measurements, Gravimetric, DFT, Molecular dynamics.

## *LISTE DES FIGURES*

---

<b>Figure I.1.</b> Représentation de l'interaction de physisorption et de chimisorption entre la surface du substrat (adsorbant) et les molécules d'adsorbat.	10
<b>Figure I.2.</b> Mécanisme d'action des inhibiteurs anodiques ou passivants.	11
<b>Figure I.3.</b> Mécanisme d'action des Inhibiteurs cathodiques.	13
<b>Figure I.4.</b> Mécanisme d'action des inhibiteurs mixtes.	14
<b>Figure I.5.</b> Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion à base d'extrait de feuilles de plantes (base de données Scopus de 2014 à 2024)	17
<b>Figure I.6.</b> Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion de l'acier à base d'extrait de feuilles de plantes (base de données Scopus de 2014 à 2024)	18
<b>Figure I.7.</b> Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion de l'acier à base d'extrait de feuilles de plantes en milieu acide (base de données Scopus de 2014 à 2024)	19
<b>Figure II.1.</b> Tracés de l'impédance en coordonné (a) de Nyquist et (b) de Bode.	31
<b>Figure II.2.</b> Déphasage $\alpha$ observé dans le spectre se distingue ainsi : (a) dans un cas idéal, théoriquement pour une surface uniformément accessible, (b) le spectre obtenu dans la plupart des situations pratiques.	31
<b>Figure II.3.</b> Diagramme d'impédance représentatif de l'interface entre le métal/l'électrolyte après l'adsorption et la formation d'un film à la surface.	33
<b>Figure II.4.</b> Tracé courant-tension montrant les droites de Tafel.	34
<b>Figure II.5.</b> Diffraction des rayons X par plans cristallographiques.	38
<b>Figure III.1.</b> Variation du potentiel OCP d'acier en absence et en présence de diverses quantités des extraits (a) OLE et (b) FLE.	48
<b>Figure III.2.</b> Diagrammes de Nyquist pour l'acier en présence et en l'absence des extraits aqueux de : (a) OLE et (b) FLE à diverses quantités.	49
<b>Figure III.3.</b> Diagrammes de Bode et d'angle de phase de (a) OLE et (b) FLE.	50
<b>Figure III.4.</b> Circuit électrochimique équivalent simulé.	50
<b>Figure III.5.</b> Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier en présence et en l'absence de diverses teneurs (a) OLE et (b) FLE.	54
<b>Figure III.6.</b> Évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'acier dans le milieu agressif HCl 1M.	56
<b>Figure III.7.</b> Diagramme 3D l'efficacité inhibitrice – concentration – température (a) OLE et (b) FLE.	58

## *LISTE DES FIGURES*

---

<b>Figure III.8.</b> Les Droites d'Arrhenius avec et sans diverses concentrations de (a) OLE et (b) FLE.	60
<b>Figure III.9.</b> Tracés des équations de l'état de transition pour l'acier sous test dans HCl 1M en absence et en présence de différents teneurs en extraits aqueux de (a) OLE et (b) FLE.	61
<b>Figure III.10.</b> Isothermes de Langmuir évaluées à partir des tests gravimétriques en présence des extraits de (a) OLE et (b) FLE à différentes températures.	64
<b>Figure III.11.</b> Constante d'adsorption $K_{ads}$ en fonction de la température en présence des extraits l'OLE et (b) FLE sur la surface métallique.	65
<b>Figure III.12.</b> Spectres UV-Visible de (a) OLE et (b) FLE avant et après immersion de l'acier dans de l'acide chlorhydrique 1M. En encart, les spectres de la dérivée seconde.	66
<b>Figure III.13.</b> Spectres FTIR de (a) OLP et Fe-OL adsorbés sur l'acier doux (b) FLP et Fe-FL adsorbés sur l'acier doux. En insertion, les spectres de la dérivée seconde.	68
<b>Figure III.14.</b> Diagrammes de diffraction des rayons X de l'acier doux immergé dans des solutions de HCl 1M (a) sans inhibiteurs, (b) avec de l'OLE et (c) avec du FLE.	69
<b>Figure III.15.</b> Images MEB de l'acier doux immergé dans des solutions de HCl 1M (a) sans inhibiteurs, (b) avec OLE et (c) avec FLE.	70
<b>Figure III.16.</b> Topographies 3D des surfaces des échantillons dans : A) HCl 1M, B) en présence OLE, C) FLE.	71
<b>Figure III.17.</b> Diagramme 3D l'efficacité inhibitrice – concentration – température de OLFE	72
<b>Figure III.18.</b> Efficacité protectrice de l'acier en milieu agressif en présence des trois extraits OLE, FLE et OFLE à 298 et 338 K.	73
<b>Figure III.19.</b> Efficacité inhibitrice et résistance à la polarisation de l'acier en milieu acide en présence des trois extraits OLE, FLE et OFLE	74
<b>Figure III.20.</b> Représentation la Structures optimisées et orbitales moléculaires frontières de l'Oléuropéine.	77
<b>Figure III. 21.</b> Représentation la Structures optimisées et orbitales moléculaires frontières de Psoralène	77

## *LISTE DES FIGURES*

---

- Figure III.22.** Analyse de la déviation quadratique moyenne RMSD pour l'Oléuropéine et le Psoralène. 78
- Figure III. 23.** Vues de côté (a) et de dessus (b) des configurations d'équilibre finales pour l'Oléuropéine et Psoralène sur Fe (1 1 0). 79

## ***LISTE DES TABLEAUX***

---

<b>Tableau III.1.</b> Paramètres SIE pour l'acier doux sans et avec différentes concentrations d'OLE et de FLE.	53
<b>Tableau III.2.</b> Paramètres de Tafel de l'acier en absence et en présence de diverses concentrations de OLE et de FLE	55
<b>Tableau III.3.</b> Paramètres d'activation pour l'acier dans 1M HCl en l'absence et en présence de diverses concentrations d'OLE et de FLE.	62
<b>Tableau III.4.</b> Coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption à 298, 308, 318, 328 et	63
<b>Tableau III.5.</b> Les valeurs calculées de $E_{HOMO}$ , $E_{LUMO}$ , de l'écart ( $\Delta E$ ), du potentiel chimique ( $\mu$ ), de la dureté globale ( $\eta$ ), de la mollesse globale ( $S$ ) et de l'indice d'électrophilicité global ( $\omega$ ) sont exprimées en électronvolts (eV) pour les molécules étudiées.	75
<b>Tableau III.6.</b> Paramètres énergétiques obtenus à partir de simulations de dynamique moléculaire pour l'adsorption de l'Oléuropéine et de Psoralène sur la surface du substrat métallique Fe (110) à 300 K.	79
<b>Tableau III.7.</b> Comparaison des résultats d'extraits OLE et FLE pour l'acier obtenus dans la présente étude avec d'autres études antérieures.	82

## *LISTE DES ABREVIATIONS*

---

**A** : L'affinité électronique

**$\beta_a$  et  $\beta_c$**  : Les coefficients des droites de Tafel anodique et cathodique

**C** : Concentration

**$C_{dc}$**  : Capacité de double couche

**CPE** : Élément de constante de phase

**Cu** : Cuivre

**DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité

**DRX** : Diffraction des rayons X

**$E_a$**  : L'énergie d'activation

**$E_{corr}$**  : Potentiel de corrosion

**$E_{HOMO}$**  : L'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante

**$E_i\%$**  : Efficacité inhibitrice en %

**$E_{LUMO}$**  : L'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante

**eV** : Electronvolt

**FLE** : Extrait de feuille de figuier

**h** : Constante de Planck.

**HOMO** : La plus haute orbitale moléculaire occupée

**I** : Le potentiel d'ionisation

**$i_{corr}$**  : La densité du courant de corrosion

**IR** : Spectroscopie d'absorption infra rouge

**$K_{ads}$**  : La constante d'équilibre du processus d'adsorption

**Log** : Logarithme décimal

**LUMO** : La plus basse orbitale moléculaire vacante

**M** : Concentration molaire (mol/l)

**MD** : Dynamique Moléculaire

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**n** : L'exposant de CPE

**$N_A$**  : Nombre d'Avogadro

**NACE** : National Association of Corrosion Engineers

**OCP** : Potentiel à circuit ouvert

## *LISTE DES ABREVIATIONS*

---

- OLE** : Extraits aqueux de feuille d'olivier
- Q** : La constante de CPE
- R** : La constante universelle des gaz parfaits
- R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation
- R<sub>p</sub>** : La résistance de polarisation
- R<sub>s</sub>** : Résistance de la solution
- R<sub>tc</sub>** : Résistance de transfert de charge
- S** : Surface de l'échantillon exposé
- SIE** : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
- T** : La température thermodynamique en (K)
- t** : emps d'immersion
- UV-VIS** : Spectroscopie d'absorption ultraviolette -visible
- V<sub>corr</sub>** : vitesse de corrosion
- Z (w)** : L'impédance
- |Z|** : Le module de l'impédance
- Z<sub>im</sub>** : La partie imaginaire de l'impédance
- Z<sub>r</sub>** : La partie réelle de l'impédance
- ΔE<sub>GAP</sub>** : Écart des énergies HOMO et LUMO
- ΔG<sup>o</sup><sub>ads</sub>** : L'enthalpie libre standard d'adsorption
- ΔH<sub>a</sub>** : L'enthalpie (kJ/mol)
- Δm** : Perte de masse exprimé en mg
- ΔN** : La fraction d'électrons transférés
- ΔN<sub>max</sub>** : Le nombre maximal d'électrons transférés
- ΔS<sub>a</sub>** : L'entropie (kJ/mol)
- α** : angle de phasage
- μ** : Le moment dipolaire
- μA** : Microampère
- τ** : temps de relaxation
- ω** : la fréquence angulaire
- χ** : L'électronégativité

## *LISTE DES ABREVIATIONS*

---

$\Theta$  : Taux de recouvrement

$\Omega$  : Ohm

# **TABLE DES MATIERES**

---

Dédicace	i
Remerciements	ii
Résumé	iv
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	x
Liste des abréviations	xi
Introduction générale.	1
Références	3

## **Chapitre I**

### **ASPECTS BIBLIOGRAPHIQUES**

I.1. Généralités sur la corrosion	4
I.1.1. Définition	4
I.1.2. Modes de corrosion	4
I.1.3. Formes de corrosion	5
I.1.4. Lutte contre la corrosion	7
I.2. Protection par inhibiteurs de corrosion	7
I.2.1. Définition	7
I.2.2. Classes d'inhibiteurs	8
I.2.2.1. Selon la nature des inhibiteurs	8
I.2.2.2. Selon leurs mécanismes d'action	9
I.2.2.3. Selon leur réaction partielle	10
I.2.3. Effet de la concentration sur l'action inhibitrice (isotherme d'adsorption)	14
I.2.4. Inhibiteurs verts	16
I.2.4.1. Extraits de feuilles de plantes comme inhibiteurs de corrosion	17
I.2.4.2. Extraits de feuilles d'olivier et de figuier comme inhibiteurs de corrosion	22
Références	26

## **Chapitre II**

### **METHODES D'ETUDE ET CONDITIONS OPERATOIRES**

II.1. Méthode des mesures électrochimiques	29
I.1.1. Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	29
II.1.1.1. Principe	30

## **TABLE DES MATIERES**

---

II.1.1.2. Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique dans l'étude des inhibiteurs de corrosion	31
II.1.2. Courbes de polarisation	33
II.2. Méthode de mesures gravimétriques	34
II.3. Méthodes théoriques	35
II.3.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	36
II.3.2. Dynamique Moléculaire (MD)	36
II.4. Méthodes d'analyse	37
II.4.1. Spectroscopie d'absorption ultraviolette -visible (UV-VIS)	37
II.4.2. Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR)	38
II.4.3. Diffraction des rayons X (DRX)	38
II.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	39
II.5. Protocoles expérimentaux et conditions opératoires	39
II.5.1. Extraction des feuilles des plantes	39
II.5.2. Préparation des échantillons d'acier	40
II.5.3. Préparation de la solution corrosive	40
II.6. Equipements et Appareillages	40
II.6.1. Mesures électrochimiques	40
II.6.2. Mesures gravimétriques	41
II.6.4. Spectroscopie d'absorption ultraviolette -visible (UV-VIS)	41
II.6.5. Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR)	41
II.6.6. Diffraction des rayons X (DRX)	41
II.6.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)	42
II.6.8. Rugosité 3D	42
II.7. Calculs théoriques	42
Références	44

### **Chapitre III**

#### **RESULTATS ET DISCUSSION**

III.1. Techniques électrochimiques	47
III.1.1. Mesures de potentiel de circuit ouvert (OCP)	47
III.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	48
III.1.3. Polarisation potentiodynamique	53

## *TABLE DES MATIERES*

---

III.2. Mesures de perte de masse	56
III.2.1. Effet de la température	56
III.2.2. Isothermes d'adsorption	62
III.3. Résultats de l'analyse UV-VIS	65
III.4. Spectroscopie FTIR	66
III.5. Résultats DRX	68
III.6. Résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB)	69
III.7. Analyse de la rugosité de surface (3D)	70
III.8. Etude synergique	72
III. 9. Calculs théoriques	75
III.9.1. Calculs des paramètres quantiques principales	75
III.9.2. Dynamique moléculaire	78
III.10. Mécanisme d'inhibition proposé	80
III.11. Une brève étude comparative	81
Références	84
Conclusion générale	87
Annexe 01	89

# ***INTRODUCTION GENERALE***

# INTRODUCTION GENERALE

---

Les métaux, spécifiquement les aciers, revêtent une importance capitale dans l'industrie en raison de leur polyvalence d'emploi, que ce soit dans les composants critiques des machines, les moyens de transport, les centrales électriques, la construction, et divers autres secteurs. Ils sont appréciés pour leur coût abordable et leurs excellentes propriétés mécaniques [1-3]. Cependant, en raison de leur teneur en fer, ils sont susceptibles de subir une corrosion, notamment dans des environnements aquatiques et des solutions acides. Ces solutions acides sont couramment utilisées dans l'industrie et dans une variété de processus industriels, comme le décapage des métaux, la stimulation des puits de pétrole, le nettoyage des installations industrielles, et les procédés pétrochimiques.

La corrosion représente une calamité naturelle inéluctable et préjudiciable, nécessitant une lutte permanente pour affaiblir les conséquences. Dans cette optique, l'emploi d'inhibiteurs de corrosion apparaît comme une option viable. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui se fixent à la surface métallique comme des composés organiques, réduisant ainsi le taux de corrosion lorsqu'ils sont introduits dans le milieu. Ces substances demeurent généralement inchangées dans leur environnement. Leur fonction est de renforcer la résistance de l'interface entre le métal et la solution en préservant la surface métallique. Les substances qui adhèrent fermement à la surface se révèlent être des agents inhibiteurs performants [4-7].

Avec l'adoption croissante de normes environnementales strictes régissant les rejets industriels, il est de plus en plus important de développer des inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement et biodégradables est devenu un enjeu crucial de nos jours. C'est pourquoi les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'étude des extraits de plantes en tant qu'inhibiteurs verts de corrosion, excellant sur tous les plans.

Ces extraits renferment une quantité impressionnante de substances chimiques précieuses, telles que des antioxydants naturels, des minéraux, des vitamines, des composés phénoliques, des alcaloïdes et des flavonoïdes... etc. Ils peuvent être employé avec succès comme des boucliers de protection contre les milieux agressifs [4-7].

Les feuilles de *Olea europaea L.* et *Ficus carica* sont parmi les sources les plus riches en polyphénols et antioxydants. C'est pour cette raison qu'ils ont été fréquemment utilisés en médecine traditionnelle.

# INTRODUCTION GENERALE

---

De nombreuses études ont été menées sur l'inhibition de la corrosion de divers métaux à l'aide d'extraits de feuilles d'olivier et de figuier, obtenus à partir de divers solvants d'extraction, dans différents milieux agressifs [8-13].

Les extraits aqueux sont préférés par rapport aux extraits organiques en raison de leur plus grande affinité pour les surfaces métalliques. En plus de son contenu phytochimique polaire est plus élevé par rapport aux composés phytochimiques non polaires présents dans les extraits organiques [14]. Cela nous a incités à concentrer nos recherches sur les feuilles d'*Olea europaea* L et *Ficus carica* notamment leurs extraits aqueux.

Notre recherche vise à renforcer la résistance à la corrosion de l'acier en utilisant des extraits aqueux issus des feuilles d'olivier et de figuier comme une solution alternative efficace, économiquement compétitive, respectueuse de l'environnement et biodégradable en milieu acide, HCl 1M.

Ce manuscrit se compose d'une introduction générale, de trois chapitres principaux et d'une conclusion générale :

**Le premier chapitre** traite des principes généraux de la corrosion des métaux et des inhibiteurs de corrosion, suivi d'une revue bibliographique sur l'utilisation des extraits naturels de plantes pour prévenir la corrosion. Une compilation des travaux de recherche publiés au cours des dix dernières années a été également réalisée.

**Le deuxième chapitre** présente les matériaux, les méthodologies expérimentales, pour évaluer l'efficacité inhibitrice, ainsi que les techniques de caractérisation mises en œuvre dans cette étude.

**Le troisième chapitre** détaille et analyse les résultats des essais électrochimiques et gravimétriques, les simulations par dynamique moléculaire, les analyses extraits et caractérisations de surfaces.

Une conclusion générale couronne l'étude menée dans cette thèse est suivie de quelques perspectives pour de futures recherches.

# INTRODUCTION GENERALE

---

## REFERENCES

- [1] Y. Sasikumar, A.S. Adekunle, L.O. Olasunkanmi, I. Bahadur, R. Baskar, M.M. Kabanda, I.B. Obot et E.E. Ebenso, *J. Mol. Liq* 211 (2015) 105.
- [2] C. Verma, M.A. Quraishi, L.O. Olasunkanmi et E.E. Ebenso, *RSC Adv.* 5 (2015) 85417.
- [3] N.K. Gupta, C. Verma, M.A. Quraishi et A.K. Mukherjee, *J. Mol. Liq.* 215 (2016) 47.
- [4] M. Farsak et H. Keles, *Corros. Sci.* 98 (2015) 223.
- [5] D.K. Singh, S. Kumar, G. Udayabhanu et R.P. John, *J. Mol. Liq* 216 (2016) 738.
- [6] T.K. Chaitra, K.N.S. Mohana et H.C. Tandon, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 1026.
- [7] P.M. Dasami, K. Parameswari et S. Chitra, *Measurement.* 69 (2015) 195.
- [8] G. Pustaja, F. Kapora, P. Kvasnička, *Int. J. Mater. Res.* 105 (2014) 992-998.
- [9] D. Bouknana, B. Hammouti, H. Serghini caid, S. Jodeh, A. Bouyanzer, A. Aouniti, I. Warad, *Int J Ind Chem.* 6 (2015) 233–245.
- [10] C. Rahal, M. Masmoudi, R. Abdelhedi, R. Sabot, M. Jeannin, M. Bouaziz, P. Refait. *J. Electroanal. Chem.* 769 (2016) 53–61.
- [11] R.A. Anae, M.H. Alzuhairi, H.A. Abdullah, *Asian Journal of Engineering and Technology.* 02 (2014) 235.
- [12] A. I. Onen, J. Jacob, *Int. j. adv. res. chem. sci.* 3 (2016) 34-40.
- [13] T.H. Ibrahim, E.E. Gomes, I.B. Obot, M. Khamis, M.A. Sabri, *J. Adhes. Sci. Technol.* 31(2017) 2697–2718.
- [14] S.H. Alrefaee, K.Y. Rhee, C. Verma, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso, *J. Mol. Liq.* 321 (2021) 114–666.

# **CHAPITRE I**

## **ASPECTS BIBLIOGRAPHIQUES**

## I.1. Généralités sur La corrosion

### I.1.1. Définition :

La corrosion est un processus chimique naturel qui se produit lorsque des matériaux métalliques interagissent avec leur environnement et subissent une dégradation ou une détérioration graduelle. Elle se définit par la détérioration des métaux et de leurs alliages causés par de réactions chimiques avec des facteurs corrosifs tels que l'oxygène, l'humidité, les acides, les bases, ou d'autres substances chimiques présentes dans l'environnement.

L'étude de la corrosion revêt une importance capitale pour garantir la durabilité des matériaux et assurer la sécurité, réduire les coûts, améliorer la performance des équipements et protéger l'environnement. Elle joue un rôle essentiel dans de nombreuses industries et contribue à maintenir la qualité de vie moderne.

La corrosion est un phénomène naturel qui conduit les métaux et les alliages à retourner à leur état initial sous forme d'oxydes, de carbonates de sulfures ou d'autres sels plus stables dans leur environnement [1].

Les conditions qui influencent la vitesse et l'intensité de la corrosion d'un matériau métallique sont appelées facteurs de corrosion. Les éléments clés de corrosion comportent : Les caractéristiques liées à l'environnement corrosif (présence d'oxygène ( $O_2$ ), humidité, pH du milieu, impuretés, concentration d'agents corrosifs, température, pression, Micro-organismes), facteurs métallurgiques (la composition chimique, la structure cristalline et la microstructure du matériau métallique, état de surface, teneur en impuretés, épaisseur du matériau, traitements thermiques et revêtements, traitement mécanique).

### I.1.2. Modes de corrosion

**a/ Corrosion chimique :** La corrosion chimique apparaît lorsqu'un un métal subit une réaction chimique avec des substances corrosives sans nécessiter de circuit électrique complet. Cela peut inclure la corrosion par des produits chimiques agressifs tels que les acides forts ou les bases fortes.

**b/ Corrosion électrochimique :** Il s'agit d'un phénomène de corrosion qui se manifeste par des réactions électrochimiques entre un matériau métallique, un électrolyte (généralement une solution aqueuse) et un circuit électrique complet. Elle survient dès qu'une hétérogénéité

ou des irrégularités existent dans l'une des composantes du couple formé par le métal et le réactif conduisant ainsi la création de petites structures électrochimiques, telles que des piles ou des micro-piles, (anodes et de cathodes), qui naissent sur une même région de la structure métallique.

La corrosion électrochimique suit le mécanisme détaillé :

**Réaction d'oxydation (réaction à l'anode) :** Des réactions d'oxydation se produisent à la surface du métal. Dans ces réactions, des atomes de métal sont convertis en ions métalliques en libérant des électrons.

**Réduction à la cathode :** Dans la zone cathodique, les ions métalliques réagissent avec des électrons et l'oxygène ou d'autres substances réagissent avec le métal pour donner naissance à des produits de réduction, ordinairement de l'eau ou des hydroxydes métalliques.

**Réaction totale :** enfin, la réaction totale résulte de la participation des réactions d'oxydation et de réduction, engendrant le matériau métallique, l'électrolyte et le circuit électrique.

c/ **Corrosion bactérienne**, appelée aussi corrosion microbiologique, est causé par l'action de micro-organismes tels que les bactéries et les algues, ou les champignons, en présence d'un environnement corrosif. Ces micro-organismes peuvent coloniser la surface d'un matériau métallique et favoriser des réactions chimiques corrosives qui accélèrent la dégradation du métal. Elle peut se produire dans diverses conditions, notamment dans les systèmes de refroidissement industriels, les canalisations, les réservoirs, et d'autres infrastructures métalliques en contact avec de l'eau ou encore des liquides.

### I.1.3. Formes de corrosion :

**Corrosion uniforme :** elle se caractérise par une dégradation homogène sur la totalité de la surface du matériau. Elle se manifeste lorsque le métal est exposé à un environnement corrosif, généralement en présence d'humidité et d'oxygène. Elle peut être aisément contrôlée en surveillant la perte de poids ou en diminuant l'épaisseur du métal.

**Corrosion par piqûres :** appelée aussi corrosion localisée, se distingue par des attaques repérées sur des zones spécifiques sur la surface d'un matériau métallique par certains anions,

notamment les halogénures (chlorures...). Elle entraîne la création de petites perforations, de cavités ou de trous, souvent localisés à des endroits spécifiques du matériau.

**Corrosion galvanique :** La corrosion galvanique survient lorsqu'il y a contact électrique entre deux métaux différents dans un environnement conducteur, provoquant une réaction électrochimique. Chaque métal a des propriétés électrochimiques spécifiques, y compris un potentiel de corrosion, lorsqu'ils sont en contact, l'un d'entre eux devient l'anode et l'autre la cathode. L'anode est le métal plus réactif, et la corrosion se produit à sa surface. La cathode est le métal moins réactif, et elle reste relativement protégée.

**Corrosion intergranulaire :** est une corrosion qui survient au niveau du long des limites des grains ou encore des interfaces entre les grains d'un matériau métallique. La corrosion intergranulaire peut affaiblir les liaisons entre les grains, ce qui peut provoquer la désintégration du matériau et l'apparition des fissures le long des limites des grains.

**Corrosion caverneuse :** La corrosion caverneuse survient dans les crevasses ou les espaces entre deux ou plusieurs métaux assemblés. Ce type d'attaque est souvent lié à de petits volumes de solution immobile générés par des perforations, la surface des joints, des jonctions à recouvrement, des dépôts de surface, et des crevasses sous les têtes de boulons et de rivets.

**Corrosion sélective :** La corrosion sélective, parfois appelée corrosion par dissolution sélective, affecte spécifiquement l'un des éléments d'un alliage homogène, ou l'une des phases si l'alliage est polyphasé, tandis que les autres éléments restent intacts. Ce phénomène entraîne la formation de pores dans le métal et une diminution de sa résistance.

**Corrosion filiforme :** La corrosion filiforme est un type de corrosion qui se propage sous forme de fines lignes ou filaments de corrosion qui se développent sous la surface d'un matériau revêtu, souvent en raison d'une imperfection dans le revêtement ou d'une humidité piégée sous celui-ci.

**Corrosion sous contraintes :** Ce phénomène de corrosion se décrit comme un processus où des fissures se produisent, provenant de la combinaison d'une contrainte mécanique et de l'exposition d'un matériau métallique à un milieu agressif.

Chacune de ces formes de corrosion possède des caractéristiques uniques et peut exiger des dispositions préventives et de protection spécifique pour prévenir les dommages aux matériaux métalliques. Le choix de la stratégie de lutte contre la corrosion adéquate dépend du type de corrosion impliqué.

#### **I.1.4. Lutte contre la corrosion :**

La prévention de la corrosion comprend toutes les dispositions mises en place pour protéger les matériaux métalliques contre les endommagements causés par leur environnement corrosif. Une première mesure de protection consiste à sélectionner des métaux ou des alliages qui résistent aux conditions agressives du milieu [2]. La lutte contre la corrosion est un processus continu qui nécessite une approche intégrée, combinant diverses stratégies en fonction des besoins spécifiques de chaque application. La prévention joue un rôle fondamental dans la garantie de la sécurité, de la fiabilité et de la durabilité des infrastructures, des équipements et des produits métalliques. Pour prévenir la corrosion, plusieurs approches sont possibles : intervenir directement sur le matériau (choix approprié, formes adaptées, contraintes spécifiques selon les applications, etc.), sur sa surface (traitements de surface, revêtements, peintures, etc.), ou sur l'environnement dans lequel le matériau est employé (utilisation d'inhibiteurs de corrosion, par exemple).

Dans notre étude, nous avons mis l'accent sur l'utilisation d'inhibiteurs respectueux de l'environnement pour prévenir la corrosion.

### **I.2. Protection par inhibiteurs de corrosion :**

#### **I.2.1. Définition :**

Selon la NACE, un inhibiteur de corrosion est défini comme une substance qui, ajoutée en faible concentration à un environnement, ralentit le processus de corrosion [3]. D'après la norme ISO 8044, un inhibiteur de corrosion est défini comme une « substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration sélectionnée pour son efficacité ; cette substance provoque une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans altérer de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif présent dans le milieu agressif » [4].

Les inhibiteurs de corrosion sont largement employés dans une variété d'industries telles que l'industrie pétrolière, l'industrie chimique, l'industrie maritime et la construction, pour protéger les équipements métalliques et les infrastructures exposés à des environnements corrosifs. Ils sont indispensables pour prolonger la durabilité des métaux et préserver l'intégrité des structures métalliques. Les inhibiteurs de corrosion peuvent agir de diverses façons, notamment en formant un film protecteur sur la surface du métal, en bloquant l'accès des agents corrosifs, en

modifiant la cinétique des réactions chimiques, ou en favorisant la formation d'une couche passive.

Lorsque l'on cherche à utiliser un inhibiteur, notre objectif principal est de sélectionner le plus efficace. En conséquence, l'objectif principal d'un inhibiteur de corrosion est de diminuer la vitesse de corrosion d'un métal sans compromettre ses caractéristiques physico-chimiques, notamment sa résistance mécanique, être stable en présence d'autres constituants ou aux diverses températures employées, efficace à faible concentration et dans les conditions d'utilisation, peu onéreux et il doit être aussi compatible avec les normes de non-toxicité et de protection de l'environnement.

### **I.2.2. Classes d'inhibiteurs**

Plusieurs catégories peuvent être attribuées aux inhibiteurs de corrosion en fonction de divers critères, notamment leur nature (inhibiteurs organiques ou minéraux), leur réaction partielle (les inhibiteurs anodiques, les inhibiteurs cathodiques, les inhibiteurs mixtes) ou leur mécanisme d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

#### **I.2.2.1. Selon la nature des inhibiteurs**

**Inhibiteurs organiques :** Les inhibiteurs de corrosion organiques sont des composés spécifiques d'origine organique qui sont utilisés pour prévenir ou réduire la corrosion des métaux. Ces substances organiques agissent en formant un film protecteur à la surface des métaux, ce qui entrave les réactions électrochimiques responsables de la corrosion. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion organiques est courante dans différents secteurs industriels généralement composés de sous-produits de l'industrie pétrolière [5] en raison de leur efficacité, de leur compatibilité avec les métaux, et de leur potentiel moindre d'impacts écotoxiques par rapport aux inhibiteurs inorganiques. La majorité de ces inhibiteurs contiennent principalement des atomes d'azote, de soufre, de phosphore ou d'oxygène dans leur structure.

**Inhibiteurs inorganiques (minéraux) :** ils sont habituellement utilisés dans des environnements qui tendent vers la neutralité, peuvent également être utilisés présence de conditions alcalines, leur utilisation dans des milieux acides est moins courante. Les ions (anions ou cations) sont produits par la dissociation des molécules minérales en solution, qui

sont à l'origine des processus d'inhibition. Les plus utilisés sont : les chromates, les phosphates de zinc, les sels de zinc, les molybdates, les silicates [5]. Il est très important de choisir des inhibiteurs inorganiques adaptés et de respecter les normes environnementales en vigueur lors de leur emploi, car la plupart d'entre eux causent des conséquences néfastes sur l'environnement.

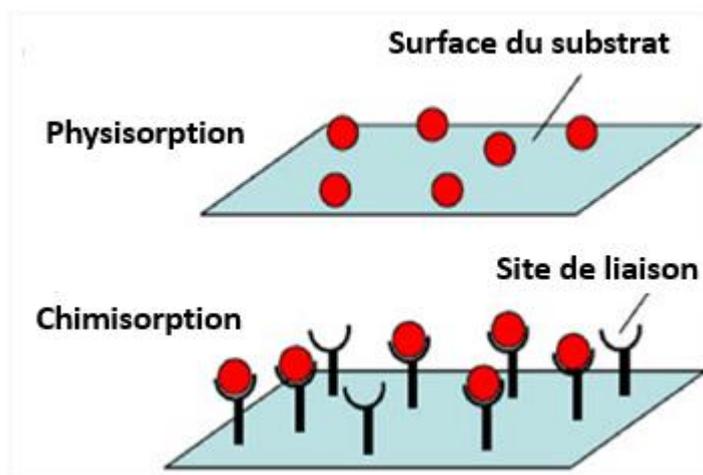
### **I.2.2.2. Selon leurs mécanismes d'action**

#### **a/ Inhibiteurs d'adsorption**

Deux mécanismes d'interaction jouent un rôle essentiel dans la fixation de l'inhibiteur sur la surface du substrat : la physisorption qui engendre la formation de liaisons faibles, et la chimisorption, qui implique également la formation de liaisons fortes (voir Figure I.1). La nature et la charge du métal, la structure chimique de l'inhibiteur, ainsi que le type d'électrolyte présent dans le milieu, influencent ces deux formes d'adsorption [6].

**Adsorption physique :** L'adsorption physique préserve l'identité des molécules adsorbées. Trois types d'interaction peuvent être distingués dans ce contexte : les interactions de Van der Waals, les interactions électrostatiques découlent de l'interaction entre les charges ioniques ou les dipôles existants dans les molécules inhibitrices et la surface métallique qui est électriquement chargée, et les liaisons hydrogène, qui émergent lorsqu'un donneur de liaison hydrogène se relie à un accepteur, particulièrement avec des atomes l'oxygène, le fluor ou l'azote possédant des doublets non liants [7].

**Adsorption chimique :** L'adsorption chimique est un processus crucial dans l'inhibition de la corrosion, où les espèces inhibitrices réagissent chimiquement avec la surface métallique pour former un film protecteur qui prévient ou retarde le processus de corrosion. La chimisorption se caractérise par une interaction où les électrons sont échangés entre la surface métallique et les sites actifs, comme les atomes de N, S, P et O de la molécule inhibitrice adsorbée, formant de cette manière des liaisons covalentes très résistantes. La chimisorption est un processus irréversible et lent influencé par la température et se distingue par une énergie d'activation élevée.



**Figure I.1 :** Représentation de l'interaction de physisorption et de chimisorption entre la surface du substrat (adsorbant) et les molécules d'adsorbat.

### **b/ Inhibiteurs passivants**

Ce type d'inhibition, également appelé inhibition "d'interphase", c'est un film tridimensionnel [8] entre la surface métallique corrodée et les molécules inhibitrices. L'intégration également des inhibiteurs d'interphase dans les couches barrières, généralement sous forme de complexes. La création de réseaux homogènes et denses est favorisée par ces substances inhibitrices d'interphase, qui se distinguent par leur faible porosité et leur stabilité élevée [9].

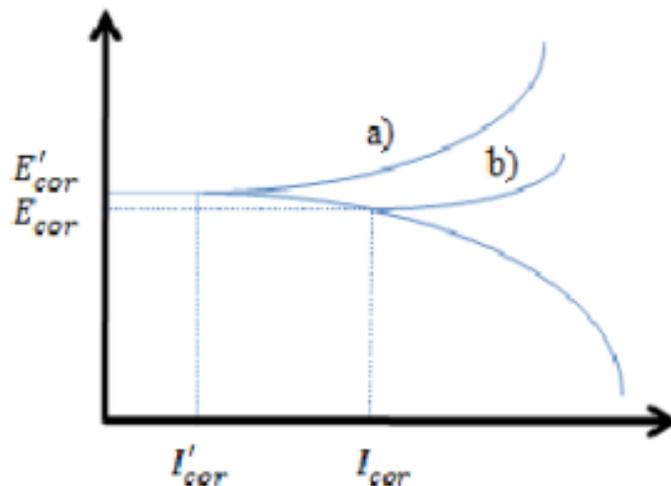
#### **I.2.2.3. Selon leur réaction partielle**

Cette classification des inhibiteurs prend en compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, laquelle englobe au moins deux réactions : dissolution du métal (réaction anodique) et la réduction d'un oxydant présent dans la solution (réaction cathodique).

La couche inhibitrice protectrice formée sur la surface du métal permet de réduire les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (où se produit l'oxydation du métal, pour les inhibiteurs anodiques) soit les sites cathodiques (où se déroule la réduction de l'oxygène dans un environnement aéré neutre ou la diminution des protons  $H^+$  dans un environnement acide, pour les inhibiteurs cathodiques). Les inhibiteurs mixtes ont la capacité de diminuer la vitesse des réactions anodiques et cathodiques en même temps.

### a/ Inhibiteurs anodiques

Il existe une grande variété d'inhibiteurs anodiques (Figure I.2), englobant des substances inorganiques telles que les orthophosphates, les silicates, les chromates, etc. Leur mécanisme d'action vise à augmenter le potentiel de corrosion du matériau, permettant ainsi la formation d'un film passif protecteur sur l'anode [10]. Bien que les inhibiteurs anodiques soient largement utilisés en raison de leur efficacité, ils présentent généralement une caractéristique indésirable. Lorsque la concentration en inhibiteur diminue progressivement, la surface métallique n'est plus complètement protégée. Dans ce cas, elle peut fonctionner comme une anode, créant ainsi une combinaison dangereuse où une petite partie devient l'anode et une grande partie la cathode, favorisant ainsi la corrosion par piqûres. C'est pourquoi les inhibiteurs anodiques sont souvent considérés comme dangereux.



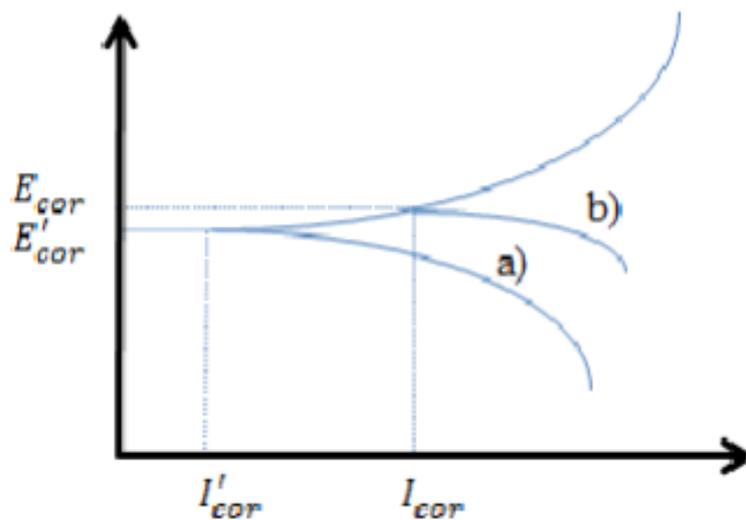
**Figure I.2 :** Mécanisme d'action des inhibiteurs anodiques ou passivants.

### b/ Inhibiteurs cathodiques

Ce type d'inhibiteurs (voir Figure I.3) fonctionnent en ralentissant la réaction cathodique, causant ainsi un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ils sont des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils ont la capacité de précipiter sous forme de sels basiques ou d'hydroxydes, générant ainsi des revêtements adhérents et compacts. Ils comprennent des sels de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins et des sels d'arsenic. Ils se révèlent très efficaces dans des milieux très acides. Ils peuvent être

classés en trois mécanismes : les précipités cathodiques, les poisons cathodiques et les désoxygénants.

- Les poisons cathodiques, les composés d'arsenic et d'antimoine, agissent en rendant la réduction des ions d'hydrogène plus difficile.
- Les précipités cathodiques, des ions tels que le calcium, le zinc ou le magnésium peuvent se précipiter sous forme d'oxydes afin de créer une couche protectrice sur la surface métallique.
- Les désoxygénants ou les pièges d'oxygène, les pièges à oxygène jouent un rôle dans l'inhibition de la corrosion en bloquant la dépolarisation cathodique provoquée par l'oxygène. Le désoxygénant le plus fréquemment employé est à température ambiante vraisemblablement le sulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ).



**Figure I.3 :** Mécanisme d'action des inhibiteurs cathodiques.

### c/ Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes (Figure I.4) réduisent la vitesse des deux réactions partielles sans avoir d'effet significatif sur le potentiel de corrosion. Certains sont considérés comme des inhibiteurs filmants, à la fois au niveau anodique et cathodique, en raison de leur capacité à augmenter la résistance ohmique de l'électrolyte. L'élévation de la résistance de la solution résulte de la création d'un film protecteur à la surface du métal. Lorsque ce film se forme sélectivement sur

la surface anodique, le potentiel de corrosion se décale vers des valeurs positives. D'autre part, lorsque le film se développe sur la surface cathodique, le potentiel de corrosion tend à s'équilibrer vers des valeurs négatives. Le potentiel de corrosion se déplace du côté de la tendance dominante. Quand le film est formé sur les surfaces anodiques et cathodiques. Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles tout en ayant peu d'effet sur le potentiel de corrosion.

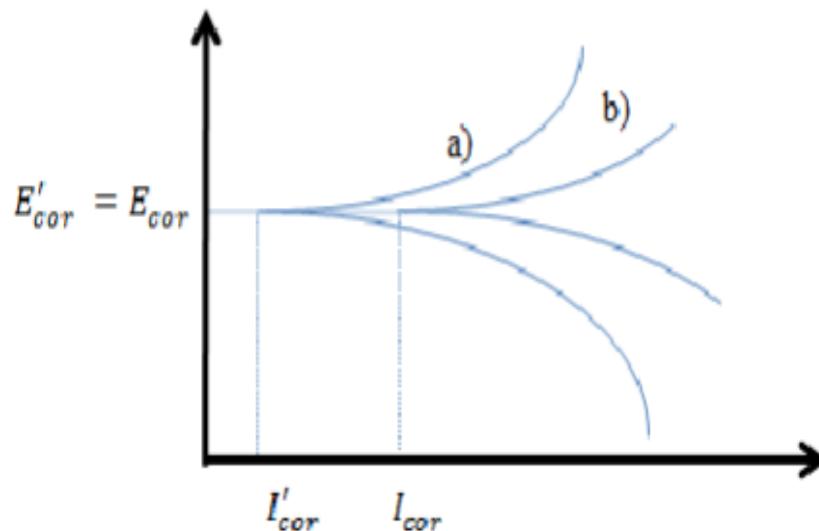


Figure I.4 : Mécanisme d'action des inhibiteurs mixtes.

### I.2.3. Effet de la concentration sur l'action inhibitrice (isotherme d'adsorption)

Les relations entre la quantité adsorbée et la concentration en inhibiteur peuvent souvent être décrites par l'une des isothermes classiques suivantes : Langmuir, Frumkin, Temkin et Freundlich.

#### Isotherme de Langmuir

Ce modèle est le plus répandu et présuppose qu'il y a un nombre défini de sites disponibles sur la surface. Chaque site ne peut accueillir qu'une seule particule, et l'énergie d'adsorption reste constante car les interactions entre les particules adsorbées sont négligeables [11].

De plus, Langmuir suppose le taux fractionnel de recouvrement de la surface  $\theta$  est directement proportionnel au taux de désorption de la surface, et les taux d'adsorption et de désorption sont égaux à l'équilibre. L'équation de Langmuir (I.1) la plus couramment utilisée est [12] :

$$\frac{\theta}{\theta-1} = KC \quad (\text{I.1})$$

Où  $\theta$  est le taux de recouvrement ( $0 < \theta < 1$ ),  $C$  est la concentration en inhibiteur et  $K$  le coefficient d'adsorption.

### **Isotherme de Frumkin**

Contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Frumkin prend en compte les interactions entre les molécules adsorbées. Ce type d'isotherme peut être exprimé par la formule suivante (I.2) : [13]

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(2a\theta) = KC \quad (\text{I.2})$$

Où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $K$  désigne le coefficient d'adsorption et  $C$  est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

### **Isotherme de Temkin**

Cette isotherme suppose que l'énergie d'adsorption diminue linéairement avec la couverture de surface, cela suggère qu'il y a des interactions d'attraction ou de répulsion entre les espèces adsorbées à la surface [14]. L'équation de l'isotherme de Temkin est donnée par (I.3) :

$$KC = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]} \quad (\text{I.3})$$

Où  $a$  est une constante d'interaction entre particules adsorbées,  $K$  désigne le coefficient d'adsorption et  $C$  est la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

### **Isotherme de Freundlich**

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est une relation empirique utilisée pour décrire l'adsorption de molécules à la surface d'un matériau. Contrairement aux modèles de Langmuir ou de Temkin, l'isotherme de Freundlich n'impose pas de contraintes sur le nombre de sites actifs ou sur l'homogénéité de l'adsorption. Au lieu de cela, elle suppose une adsorption en multicouche et une variation continue de l'énergie d'adsorption avec la quantité de molécules adsorbées. L'isotherme de Freundlich est souvent utilisée pour décrire des systèmes d'adsorption où les interactions entre les molécules adsorbées et la surface sont complexes et

non uniformes. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (I.4) :

$$\ln\theta = \ln K + \alpha \ln C \quad (\text{I.4})$$

$\alpha$  : constante d'interaction entre particule adsorbées,  $K$  : constante d'équilibre du processus d'adsorption,  $C$  : la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte et  $\theta$  : taux de recouvrement.

#### 1.2.4. Inhibiteurs verts

L'utilisation d'inhibiteurs est couramment acceptée pour contrôler la corrosion des métaux et alliages lorsqu'ils sont exposés à des environnements corrosifs. De nombreux composés organiques ont été examinés et sont toujours étudiés afin d'évaluer leur capacité à inhiber la corrosion. D'après ces études, il a été démontré que les composés organiques, notamment ceux renfermant du N, du S et de l'O, possèdent une influence inhibitrice importante. Néanmoins, la majorité de ces composés sont à la fois onéreux et nocifs pour les organismes vivants [15]. Ces impacts néfastes ont orienté les recherches vers les substances naturelles, qui pourraient également offrir des caractéristiques anti-corrosion pour les métaux et les alliages.

Ces dernières années, il y a eu une recherche croissante de nouveaux inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement, souvent appelés "verts", pour les revêtements anti-corrosion a émergé comme un domaine de recherche essentiel dans la protection contre la corrosion. Trois critères sont nécessaires pour choisir les inhibiteurs verts : la non-toxicité, l'absence de bioaccumulation et la capacité à se dégrader facilement (la biodégradabilité). Selon les directives de la Commission de Paris (PARCOM) : un inhibiteur vert idéal est non-toxique, sans hésiter biodégradable et non bioaccumulable [16]. Ces derniers temps, plusieurs alternatives écologiques ont été proposées pour prévenir la corrosion, telles que des composés organiques, des acides aminés, des extraits de plantes et les métaux des terres rares.

Les extraits végétaux sont maintenant reconnus comme une source respectueuse de l'environnement, facilement accessible et renouvelable pour une variété étendue d'inhibiteurs. Ils contiennent une multitude d'ingrédients riches ayant une efficacité d'inhibition très élevée [17].

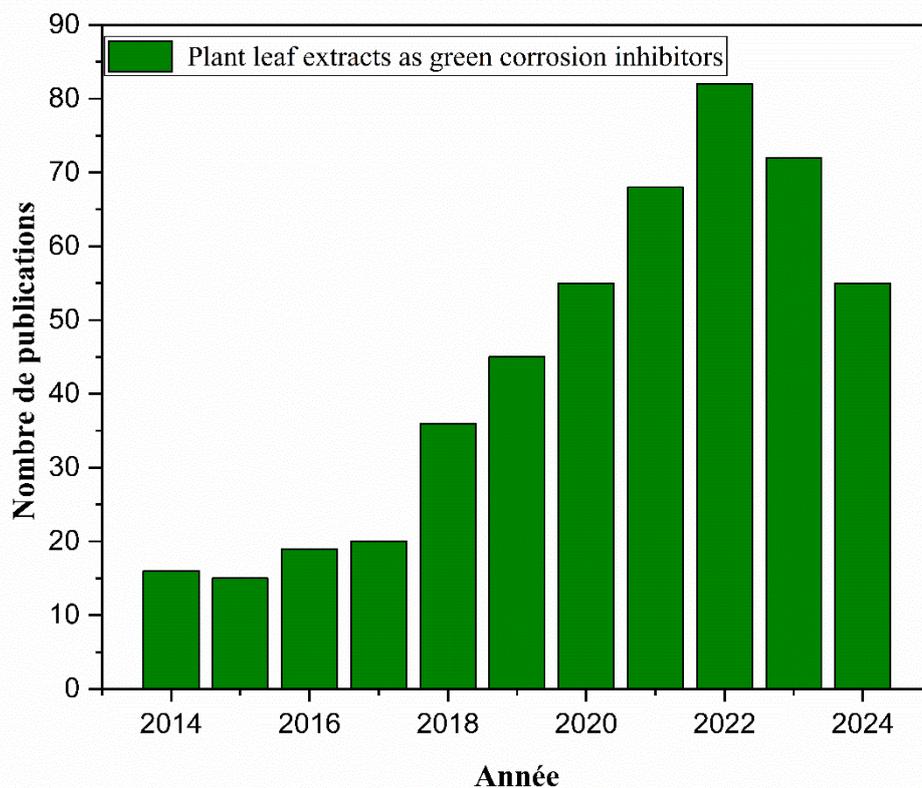
Les plantes sont considérées comme des sources de substances naturelles, possédant des structures moléculaires complexes et des propriétés chimiques, physiques et biologiques variées [18-21]. La majorité de ces substances provenant des plantes sont couramment utilisées dans le

domaine de la pharmacie et de la fabrication de biocarburants [22]. L'intérêt de leur utilisation réside dans leur capacité à se dégrader, leur écologie, leur prix abordable et leur abondance. Ainsi, plusieurs chercheurs se sont penchés sur l'emploi des produits végétaux en tant qu'anti-corrosion pour les métaux et autres alliages dans divers environnements corrosifs [23-27]. Actuellement, environ 3886 publications scientifiques portent sur l'utilisation des extraits de plantes en tant qu'inhibiteurs de corrosion (Science Direct, Springer Link, Taylor & Franchis Online, 21 mai 2024).

#### **I.2.4.1. Extraits de feuilles de plantes comme inhibiteurs de corrosion**

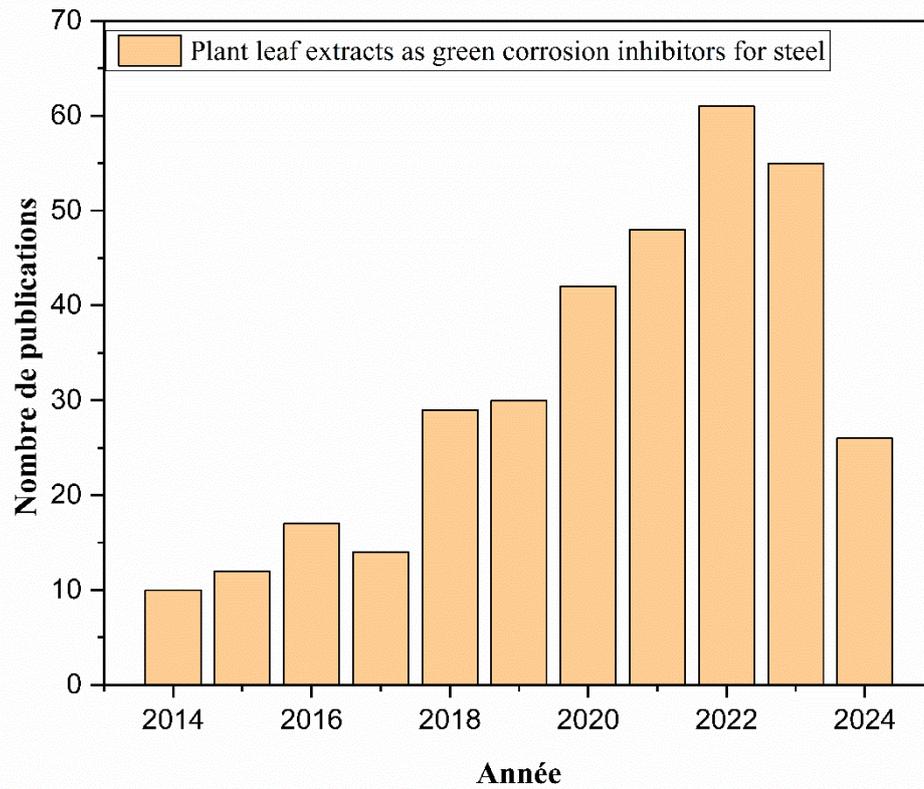
Divers extraits de feuilles de plantes ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour différents types de métaux dans différents milieux. Cependant, l'acier et ses alliages ont particulièrement attiré l'attention des chercheurs en raison de leur utilisation répandue.

La Figure I.5 présente le nombre d'articles publiés dans la base de données de Scopus jusqu'au **21 mai 2024** sur le thème « Extraits de feuilles de plantes comme inhibiteurs de corrosion verts » [28]. L'augmentation du nombre de publications révèle une tendance exponentielle, (Figure I.5) soulignant ainsi l'intérêt de ce sujet.



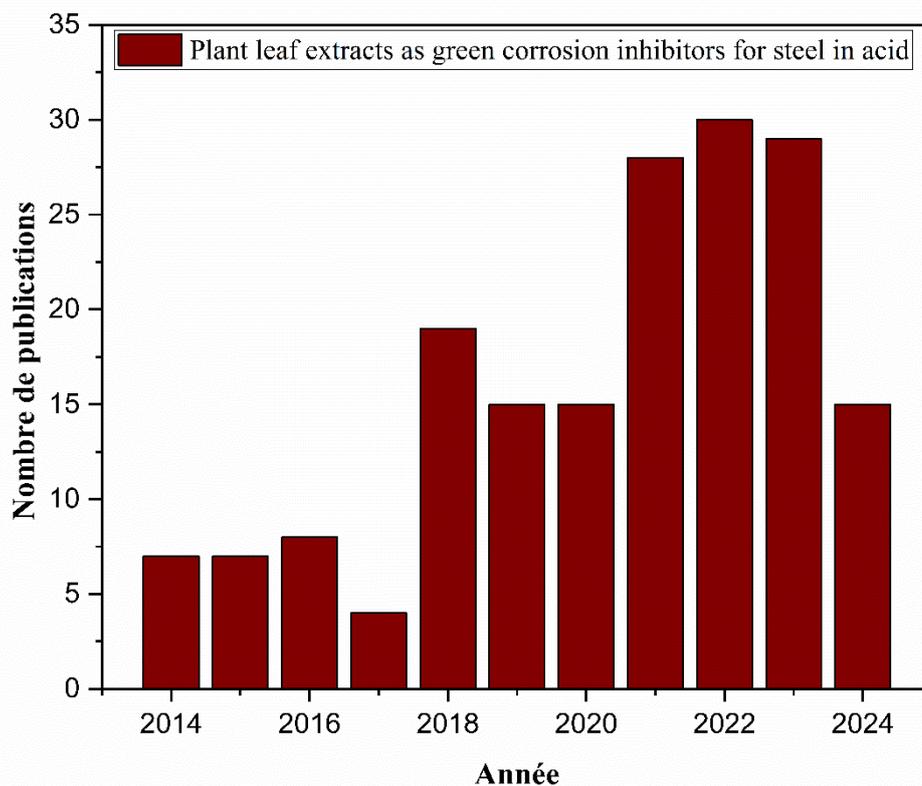
**Figure I.5** : Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion à base d'extrait de feuilles de plantes (base de données Scopus de 2014 à 2024).

En effectuant une recherche plus précise en incluant le terme « acier » dans les mots clés précédents, le nombre d'articles recensés s'élève à 345/484, ce qui représente 71%. La Figure I.6 illustre la distribution des articles par année.



**Figure I.6 :** Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion de l'acier à base d'extrait de feuilles de plantes (base de données Scopus de 2014 à 2024)

L'application des extraits des feuilles de plantes comme inhibiteurs vert de la corrosion de l'acier en milieu acide représente 51% comme le montre la Figure I.7.



**Figure I.7 :** Nombre de publications sur les inhibiteurs verts de corrosion de l'acier à base d'extrait de feuilles de plantes en milieu acide (base de données Scopus de 2014 à 2024)

Dans ce qui suit, nous allons recenser les travaux de recherches publiés durant les dix dernières années.

Velayutham Rajeswari et al (2014) ont testé les activités d'adsorption et d'inhibition de la corrosion des extraits de feuilles d'*Eleusine aegyptiaca* (*E. aegyptiaca*) et de *Croton rottleri* (*C. rottleri*) sur la corrosion de la fonte dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M par des techniques de perte de masse et électrochimiques (la polarisation Tafel et spectroscopie d'impédance électrochimique). La surface métallique a été analysée FT-IR, UV-Vis et le MEB. L'efficacité de l'inhibition était de 91% et 96% pour *E. aegyptiaca* et *C. rottleri* respectivement [29].

S. Noyal Victoria et al (2015) ont étudié les propriétés d'adsorption et inhibitrice de l'extrait alcoolique de feuilles de *Psidium guajava* (goyave) sur l'acier doux dans un milieu d'acide phosphorique 1M par des techniques de perte de masse, de polarisation potentiodynamique et

de spectroscopie d'impédance électrochimique. La surface des échantillons a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB). Ils ont trouvé que l'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration d'inhibiteur jusqu'à 800 ppm (89%) et diminue légèrement à 1200 ppm (87%) [30].

Ismat H. Ali (2016) a examiné le comportement de corrosion de l'acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M en présence d'extrait de feuilles de mogno, par les méthodes perte de masse, polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique et microscope électronique à balayage. L'efficacité d'inhibition la plus élevée était de 90.18% [31].

De leur part, R.S. Nathiya et Vairamuthu Raj (2017) ont évalué l'effet inhibiteur des extraits aqueux (DCWE) et méthanoliques (DCME) de feuilles de *D. cochleata* sur la corrosion de l'aluminium dans 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en utilisant la méthode de perte de masse, des mesures électrochimiques, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage. La caractérisation de l'extrait a été réalisée en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. L'efficacité a atteint respectivement environ 95,09 % et 71,56 % pour le DCME et le DCWE [32].

Yujie Qiang et al (2018) ont étudiée l'inhibition de la corrosion de l'acier X70 dans 1 M HCl par l'extrait de feuilles de Ginkgo (GLE) en utilisant des méthodes électrochimiques (mesure de polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour étudier la morphologie et l'état de surface, des observations de surface microscopiques (microscopie électronique à balayage à émission de champ (FE-SEM) et microscopie à force atomique (AFM)), mesure du potentiel de charge nulle (PZC) ont été employées. L'efficacité d'inhibition dépassait 90 % en présence de 200 mg/L de GLE à toutes les températures testées [33].

Ali Dehghani et al (2019) ont examiné l'impact de l'inhibition de l'extrait de feuilles d'eucalyptus (ELE) sur la corrosion de l'acier doux (MS) dans la solution de HCl par des études expérimentales et théoriques combinées. L'ELE a été caractérisée par des analyses FT-IR et UV-

Vis. L'inhibition de la corrosion a été évalué par des tests de spectroscopie d'impédance électrochimique et de polarisation potentiodynamique. Les analyses MEB et AFM ont été réalisées pour étudier la morphologie de la surface métallique. Une efficacité d'inhibition d'environ 88 % a été obtenue en utilisant 800 ppm d'ELE après 5 h d'exposition.[34].

Le Thanh Thanh et al (2020) ont présenté un extrait de feuille de *Houttuynia cordata* en tant qu'inhibiteur de corrosion vert de type mixte pour l'acier dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,1 M en utilisant la polarisation potentiodynamique (PD), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la résistance de polarisation linéaire (LPR), la mesure gravimétrique et des calculs théoriques. La morphologie de surface et la composition de l'inhibiteur ont été caractérisées en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée (ATR-FTIR), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) et la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). Cet inhibiteur vert offre également des performances d'inhibition élevées (jusqu'à 98,3 % à 1500 ppm) [35].

En 2021, Nayem Hossain et al ont utilisé l'extrait de feuilles de *Paederia Foetida* comme inhibiteur vert de de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1M en utilisant les méthodes perte de masse, polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique, microscope électronique à balayage et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. L'efficacité d'inhibition maximale était de 73,77 % après 3 jours [36].

Lixia Cao (2022) a préparé un extrait de feuilles de *Dimocarpus longan Lour* (DLLE) comme inhibiteur vert de corrosion dans une solution d'acide sulfurique. Ils ont démontré les performances anticorrosion du (DLLE) sur le cuivre en utilisant la polarisation potentiodynamique, impédance électrochimique, microscope électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et des calculs théoriques. L'efficacité d'inhibition de la corrosion obtenue était 98 % à 318 K [37].

En 2023, des extraits de feuilles de *Rheum ribes* ont été préparés et appliqués contre la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1M, par Fatma Kaya et al. L'efficacité de protection

de l'extrait a été étudiée en utilisant la résistance de polarisation linéaire, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique. Les surfaces des métaux ont été examinées à l'aide de la microscopie électronique à balayage, de la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X, de l'angle de contact et de mesures de microscopie à force atomique. À une concentration d'extrait de 1000 ppm, l'efficacité de protection de l'extrait était de 91,8 % et elle augmente avec l'ajout de KI [38].

Xiong Sun (2024) a démontré la capacité des extraits de feuilles de *Metasequoia glyptostroboides* d'agir comme inhibiteur de corrosion pour l'acier doux Q235 dans un milieu de HCl à 1M par l'analyse de la perte de masse, les méthodes de la spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et spectrophotométrie UV-visible ont été utilisé comme des outils de caractérisation. Les surfaces des métaux ont été examinées à l'aide de la microscopie électronique à balayage, de la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X, de l'angle de contact et de mesures de microscopie à force atomique. L'analyse de la perte de masse a montré qu'une concentration optimale d'extrait de 500 ppm, l'efficacité inhibitrice peut atteindre 83,62 % [39].

#### **I.2.4.2. Extraits de feuilles d'olivier et de figuier comme inhibiteurs de corrosion**

Les extraits de de feuilles d'olivier contiennent une quantité impressionnante de composés chimiques précieux, notamment des molécules comportant de multiples atomes polaires et des liaisons riches en électrons, tels que : des antioxydants naturels, des minéraux, des vitamines, des composés phénoliques, des alcaloïdes, des flavonoïdes... etc. Cette richesse et diversité ont incité les chercheurs à tester les extraits de feuilles d'olivier et comme inhibiteurs de corrosion, dans ce qui suit, nous allons donner un aperçu sur ces travaux :

L'effet inhibiteur de l'extrait de feuilles d'olivier sur la corrosion de l'acier au carbone dans des solutions salines saturées en CO<sub>2</sub> a été étudié par par Gordana Pustaja (2014) à 25 °C et 65 °C à l'aide des courbes de polarisation (approximation de Tafel), des mesures de perte de poids et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Des efficacités inhibitrices de 97,82 % et de 99,26 % à une concentration de 300 mg L<sup>-1</sup> ont été obtenues à 25 et 65 °C respectivement [40].

Driss Bouknana et al (2015) ont examiné l'efficacité des extraits aqueux de feuilles, de racines et des tiges d'olivier (*Olea europaea L.*) sur la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M en utilisant des mesures de la perte de masse à divers effets de température et de concentration. Des courbes de polarisation et des méthodes de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été utilisées pour évaluer le taux de corrosion et l'efficacité inhibitrice. Des efficacités d'inhibition de la corrosion de 89,24, 88,84 et 89,83 % ont été obtenues par l'extrait des racines, tiges et de feuille d'olivier, respectivement [41].

Chahla Rahal et al (2016) ont étudiée l'action inhibitrice de l'extrait de feuilles d'olivier sur la corrosion du cuivre dans une solution de NaCl à 0,5 M par polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique. L'efficacité d'inhibition était de 90 % après 24 heures d'immersion [42].

W. M. Ikhmal et al (2018) ont évalué l'extrait de feuilles d'olivier comme un revêtement anticorrosion pour l'acier inoxydable de qualité 316L dans plusieurs milieux à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique, des techniques de polarisation potentiodynamique, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Cette étude a montré l'efficacité de cet extrait comme un revêtement anticorrosion pour le contrôle de l'acier inoxydable dans des applications marines [43].

H.M. Elabbasy et A.S. Fouda, (2019) ont testé l'effet des feuilles d'olivier en tant qu'inhibiteur de corrosion de l'acier dans une solution à 10 % d'acide sulfamique ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) à l'aide de la méthode de perte de masse, des courbes de polarisation, des méthodes de spectroscopie d'impédance électrochimique, test de modulation de fréquence électrochimique et analyse par MEB. Une efficacité d'inhibition de 89,6 % obtenue avec la méthode de perte de masse à 400 ppm à 25°C [44].

Balsam Mohammed et al (2020) a examiné l'extrait aqueux des feuilles d'olivier entant qu'inhibiteur pour la corrosion du laiton  $\beta$  dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1 M, à des températures

comprises entre 293 et 313 K. L'extrait a été analysé par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. L'effet inhibiteur a été étudié en utilisant des techniques de perte de poids et des courbes polarisation de Tafel. L'efficacité d'inhibition était de 81,54 % à 400 ppm [45].

M.A. Deyab et al (2022) ont testé le potentiel anticorrosion de l'oléuropéine extraite à partir de feuilles d'olivier pour le cuivre dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 1 M. Des tests électrochimiques et gravimétriques ont été utilisés pour évaluer ses capacités inhibitrices. Une inhibition corrosive de 98,92 % est obtenue à 100 mg/L [46].

Salah Eid et al (2023) ont étudié l'extrait de feuilles d'olivier pour inhiber la corrosion du cuivre dans une solution alcaline (solution de KOH à 0,5 M), en raison de son caractère respectueux de l'environnement, non toxique et de sa faible quantité. Le potentiel de circuit ouvert, la voltamétrie cyclique, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la microscopie électronique à balayage, l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X, la microscopie à force atomique, et la spectroscopie photoélectronique à rayons X ont été employés. Une efficacité de 90,68 % a été obtenue [47].

Le *Ficus carica* est l'une des sources les plus riches en polyphénols et en molécules antioxydantes. Les feuilles contiennent des alcaloïdes, des flavonoïdes et des tanins [48,49]. Les examens HPLC ont indiqué que les feuilles de figuier contenaient des acides phénoliques, tels que l'acide férulique, l'acide 3-O-caféoylquinique et l'acide 5-O-caféoylquinique ; les flavonoïdes, tels que la quercétine 3-O-rutinoside et la quercétine 3-O-glucoside ; et les furanocoumarines, comme le psoralène et le bergaptène [50,51]. Cette richesse en composés chimiques qui pourraient être une source efficace d'inhibition de la corrosion.

Les feuilles de figuier ont attiré l'attention des plusieurs chercheurs. Dans ce qui suit, nous allons donner un aperçu des applications des extraits feuilles de figuier dans le domaine de la corrosion.

Rana Afif Anae et al (2014) ont étudié l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu pétrolier en utilisant un extrait alcoolique de feuilles de *Ficus carica* à différentes concentrations et

températures. Les courbes de Tafel ont été utilisées pour évaluer l'efficacité de l'extrait de *Ficus carica*. Des efficacités comprises entre 71 et 80 % ont été obtenues [52].

Alfred Ikpi Onen, Joseph Jacob (2016) ont examiné l'inhibition de la corrosion du laiton dans des solutions d'HCl par des extraits de feuilles de *Ficus carica* et *Vitellaria paradoxa* en utilisant des mesures de perte de poids à différentes température. L'évaluation comparative des inhibiteurs a révélé que *Ficus carica* est un meilleur inhibiteur avec une efficacité de 84,68 % contre 77,66 % pour *Vitellaria paradoxa* [53].

Taleb H. Ibrahim et al (2017) ont étudié l'application de l'extrait de feuilles de *Ficus carica* comme inhibiteur de l'acier doux dans une solution aqueuse de chlorure de sodium (3,5 %) saturée en CO<sub>2</sub>. La résistance de polarisation linéaire, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la théorie de la fonctionnelle de la densité et les simulations de dynamique moléculaire et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été exploitées. Une efficacité d'inhibition de 90 % a été obtenue avec une concentration optimale de 50 mg/L [54].

M.A. EL-Zekred et al (2021) ont examiné l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par l'extrait de feuilles de *Ficus carica* en tant qu'inhibiteur durable respectueux de l'environnement. Cette étude a été menée en utilisant la méthode de perte de masse, la polarisation potentiodynamique, la modulation de fréquence électrochimique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la microscopie à force atomique et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les résultats montrent que le pourcentage d'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration et de la température et peut atteindre 95 % [55].

**Références**

- [1] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs (1969).
- [2] S. Audisio, H. Mazille, C. Sinicki, *Corrosion des métaux et alliages : corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue)*, Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, 1984.
- [3] N. E. Hammer, *Mat. Pro.* 4 (1965) 79.
- [4] "ISO 8044:2020(en), Corrosion of metals and alloys — Vocabulary." <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:8044:ed-5:v1:en>
- [5] E. Schaschl. NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [6] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [7] K. Khaled, M.M al-Qahtani, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 150.
- [8] P. Lorbeer, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta.* 25 (1980) 375–381.
- [9] P. Bommersbach. Thèse Génie des Matériaux, INSA de LYON, N° 05ISAL0060 (2005) 154.
- [10] C. Fiaud. Inhibiteurs de Corrosion. Corrosion-Vieillessement. COR1005. (1990) 14 Disponible sur [www. techniques-ingenieur. Fr.](http://www.techniques-ingenieur.fr)
- [11] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edn, Alden Press, Oxford (1993) 488.
- [12] M.L. de M. et al D. P. Emerenciano, A. C. C. Andrade, *Corrosion Inhibitors Principles, Mechanisms and Applications*. Copyright © 2017 by Nova Science Publishers, Inc, 2017.
- [13] M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, *Corros. Sci.* 47 (2005) 485.
- [14] F.H. Dunahue, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 886.
- [15] P.B Raja, M.G. Sethuraman, *Mater. Lett.* 62 (2008) 113.
- [16] V.S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice*. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, 2011.
- [17] F. constantin, *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*, Thèse de doctorat, Université de Pitesti, Roumaine (2011).
- [18] H.I. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini, Natural compounds as corrosion inhibitors for mild steel in industrial cooling systems, *Proceedings from European Federation of corrosion (EUROCORR.'97)*. 1 (1997) 186.
- [19] J.P.J. Magufuli, *The potential of Anacardic acid Self-Assembled Monolayers from Cashew Nut Shell Liquid as Corrosion Protection Coatings*, PhD Thesis, University of Dar es Salaam (2009).
- [20] D. Mukherjee, J. Berchman, A. Rajsekhar, N. Sundarsanan, R. Mahalingam, S. Maruthamuthu, T. Thiruchelvam, D. Karaikudi, *Anti-Corros Method M.* 44 (1997) 186.
- [21] J.N.Y. Philip, J. Buchweishaija, L.L. Mkayula, *Tanz. J. Sci.* 27 (2001) 9.

- [22] M.H.H. Nkunya, Natural chemicals for disease and insect management, Professorial Inaugural Lecture, University of Dar es Salaam (2002).
- [23] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy M, Corros. Sci. 48 (2006) 2765.
- [24] E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, W. Afri, J. Biol. Appl. Chem. 41 (1996) 21.
- [25] E.E. Ebenso, U.J. Ibok, U.J. Ekpe, S. Umoren, E. Jackson, O.K. Abiola, N.C.O. Kafor, S. Martinez, Trans of SAEST. 39 (2004) 117.
- [26] U.J. Ekpe, E.E. Ebenso, U.J Ibok, J. W. Afri. Sci. Assoc. 37 (1994) 13.
- [27] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic, J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 823.
- [28] <https://www-scopus-com.snd11.arn.dz/search/form.uri?zone=TopNavBar&origin=searchbasic&display=basic#basic>
- [29] V. Rajeswari, D. Kesavan, M. Gopiraman, P. Viswanathamurthi, K. Poonkuzhali, T. Palvannan, Appl. Surf. Sci. 314 (2014) 537-545.
- [30] S. Noyel Victoria, Rohith Prasad, R. Manivannan, Int. J. Electrochem. Sci. 10 (2015) 2220-2238.
- [31] H. Ismat Ali, Int. J. Electrochem. Sci. 11 (2016) 2130 – 2141.
- [32] R.S. Nathiya, R. Vairamuthu, Egypt. J. Pet. 26 (2017) 313-323.
- [33] Y. Qiang, S. Zhang, B. Tan, S. Chen, Corros. Sci. 133 (2018) 6-16.
- [34] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, Biochem. 130 (2019) 107339.
- [35] L.T. Thanh, N.S.H. Vu, P.M.Q. Binh, V.A. Dao, V.T.H. Thu, P.V. Hien, C. Panaitescu, N.D. Nam, J. Mol. Liq. 315 (2020) 113787.
- [36] N. Hossain, M.A. Chowdhury, A.K.M. Parvez Iqbal, M.d. Sariful Islam, N.Y. Sheikh Omar, A.Z.A. Saifullah, Current Research in Green and Sustainable Chemistry. 4 (2021) 100191.
- [37] L. Cao, Int. J. Electrochem. Sci. 17 (2022) 220743.
- [38] F. Kaya, R. Solmaz, İ.H. Geçibesler, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 143 (2023) 104712.
- [39] X. Sun, Int. J. Electrochem. Sci. 19 (2024) 100494.
- [40] G. Pustaja, F. Kapora, P. Kvasnička, Int. J. Mater. Res. 105 (2014) 992-998.
- [41] D. Bouknana, B. Hammouti, H. Serghini caid, S. Jodeh, A. Bouyanzer, A. Aouniti, I. Warad, Int J Ind Chem. 6 (2015) 233–245.
- [42] C. Rahal, M. Masmoudi, R. Abdelhedi, R. Sabot, M. Jeannin, M. Bouaziz, P. Refait. J. Electroanal. Chem. 769 (2016) 53–61.
- [43] W.M.K.W.M. Ikhmal, M.Y.N. Yasmin, M.F.M. Fazira, W.A.W. Rafizah, W.B. Wan Nik, and M.G.M. Sabri, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 344 (2018) 012028.
- [44] H.M. Elabbasy, et A.S. Fouda, Green Chemistry Letters and Reviews. 12 (2019) 332–342.
- [45] B. Mohammed, T.A. Salman, Plant Archives. 20 (2020) 7089-7096.

- [46] M.A. Deyab, Q. Mohsen, E. Bloise, M. R. Lazzoi, G. Mele, *Scientific Reports*. 12 (2022) 7579.
- [47] S. Eid, S.M. Syam, A.Y. El-Etre, N.H. El Sayed, *Arab. J. Sci. Eng.* 49 (2023) 147-164.
- [48] A. Debib, A Tir-Touil, R. A. Mothana, B. Meddah, and P. Sonnet, *J. Food Biochem.* 38 (2014) 207.
- [49] R. Veberic, M. Colaric, and F. Stampar, *Food Chem.* 106 (2008) 153.
- [50] L. Kebal, K. Pokajewicz, N. Djebli, N. Mostefa, A Poliwoda, and P.P. Wiczorek, *Biomed. Pharmacother.* 155 (2022) 113738
- [51] S. Mahmoudi, M. Khali, A. Benkhaled, K. Benamirouche, and I. Baiti, *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 6 (2016) 239
- [52] R.A. Anae, M.H. Alzuhairi, H.A. Abdullah, *Asian Journal of Engineering and Technology*. 02 (2014) 235.
- [53] A. I. Onen, J. Jacob, *Int. j. adv. res. chem. sci.* 3 (2016) 34-40.
- [54] T.H. Ibrahim, E.E. Gomes, I.B. Obot, M. Khamis, M.A. Sabri, *J. Adhes. Sci. Technol.* 31(2017) 2697–2718.
- [55] M.A. EL-Zekred, A.M. Nofal, K. Shalabi, A.S. Fouda, *J. Indian Chem. Soc.* 98 (2021) 100128.

## **CHAPITRE II**

# **METHODES D'ETUDE ET CONDITIONS OPERATOIRES**

## Chapitre II : METHODES D'ETUDE ET CONDITIONS OPERATOIRES

Le principal objectif de cette étude est de développer un inhibiteur de corrosion respectueux de l'environnement à partir de feuilles d'olivier et de figuier en utilisant une méthode simple, économique et conforme aux principes de la chimie verte.

Ce chapitre est subdivisé en deux volets :

Le premier chapitre expose en détail les principes des méthodes et des techniques employées pour étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier. Pour évaluer l'efficacité inhibitrice et les propriétés thermodynamiques, la spectroscopie d'impédance électrochimique, les courbes de polarisation et la méthode de perte de masse sont utilisés. L'objectif de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), de la spectroscopie ultraviolette et visible (UV-vis) est de déterminer la composition du film inhibiteur qui se forme sur la surface du métal, tandis que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la rugosité permettent d'analyser la morphologie. Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité et de la dynamique moléculaire ont été mis en œuvre pour mieux comprendre la capacité d'adsorption et les comportements des composés phytochimiques actifs vis-à-vis la surface métallique.

Le deuxième volet comporte les protocoles expérimentaux utilisés, la préparation de l'inhibiteur vert, les solutions électrolytiques testées, ainsi que les dispositifs expérimentaux mis en place.

### II.1. Méthode des mesures électrochimiques

L'adsorption des composés peut être déterminée en observant l'évolution du potentiel en circuit ouvert au fil du temps. Les méthodes électrochimiques employées dans cette étude peuvent être divisées en deux catégories distinctes : Les techniques transitoires, aussi connues sous le nom de méthodes non stationnaires (comme la spectroscopie d'impédance électrochimique), et les techniques stationnaires (comme les courbes de polarisation).

#### II.1.1. Méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux, la méthode d'impédance électrochimique est l'une des techniques les plus populaires et performantes. Elle donne des informations

concernant les caractéristiques de transport de charge à travers les matériaux et les phénomènes électrochimiques qui surviennent aux interfaces électrode-solution, exprimés sous forme de circuits électriques équivalents. Ces circuits affichent une impédance mesurable en expérimentation, varie selon la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode.

### II.1.1.1. Principe

Les divers processus tels que le transfert de charge, la diffusion, l'adsorption, etc., sont représentés par des éléments électriques équivalents comme des résistances, des capacités, etc., disposés en parallèle ou en série dans un circuit. La fonction de transfert est déduite à partir de cette configuration, suivie de la simulation des courbes d'impédance. Ces courbes simulées sont ajustées aux données expérimentales en modifiant les paramètres des éléments électriques. Les réponses variées en fonction de la fréquence permettent de faire la distinction entre les processus basiques.

En analysant l'impédance électrochimique en fonction de sa fréquence caractéristique ou constante de temps, on peut donc distinguer ces différents phénomènes élémentaires. Le domaine des hautes fréquences est dominé par les phénomènes électrochimiques rapides, (le transfert de charge), tandis que les phénomènes électrochimiques plus lents se produisent à des fréquences plus basses (la diffusion et l'adsorption) [1].

Les diagrammes d'impédance électrochimique sont représentés de deux façons : le diagramme de Nyquist et le diagramme de Bode (Figure II.1). Le diagramme de Nyquist présente l'impédance dans le plan complexe en utilisant les coordonnées cartésiennes  $x$  et  $y$  du diagramme correspondent respectivement à composante réelle ( $Z_{re}$ ) et la composante imaginaire ( $-Z_{im}$ ) de l'impédance. Malgré sa capacité à représenter les diverses « boucles et droites » du diagramme, il a tendance à dissimuler les résultats à haute fréquence. Il est bénéfique d'utiliser cette représentation afin de mesurer des paramètres tels que la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ), la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ) et la capacité de la double couche. L'impédance  $|Z|$  (en échelle logarithmique) et l'angle de phase sont représentés par le diagramme de Bode en fonction du logarithme de la fréquence. Cette représentation offre une vue d'ensemble du domaine de fréquence, bien qu'elle soit moins intuitive pour identifier certains phénomènes caractéristiques. Ces deux approches différentes pour représenter le même résultat sont complémentaires ; chacune met en évidence un aspect spécifique du diagramme d'impédance.

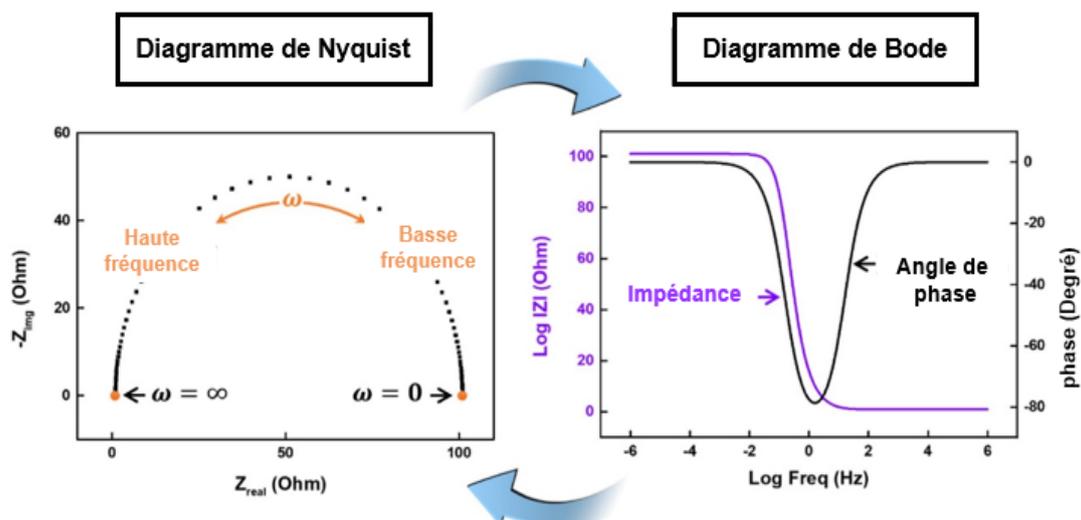


Figure II.1 : Tracés de l'impédance en coordonné (a) de Nyquist et (b) de Bode.

### II.1.1.2. Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique dans l'étude des inhibiteurs de corrosion

Dans le domaine de la recherche de l'inhibition de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique joue un rôle crucial pour déterminer le mécanisme d'action des molécules inhibitrices. Ce mécanisme peut impliquer une simple adsorption sur le substrat ou la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

#### Adsorption simple

Lorsqu'il s'agit d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance apparaît dans le plan de Nyquist sous la forme d'une boucle capacitive plus ou moins aplatie, ce qui peut représenter un déphasage par rapport à l'axe réel (Figure II.2).

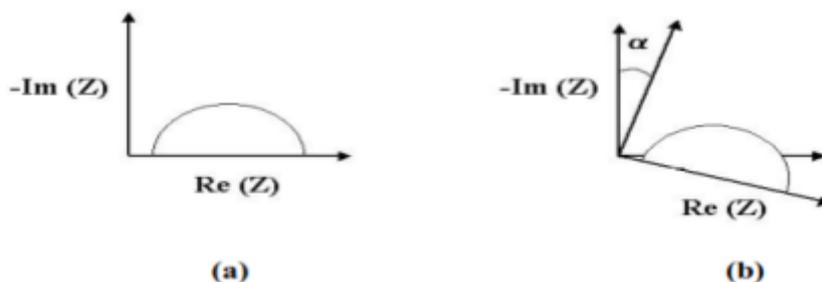


Figure II.2 : Déphasage  $\alpha$  observé dans le spectre se distingue ainsi : (a) dans un cas idéal, théoriquement pour une surface uniformément accessible, (b) le spectre obtenu dans la plupart des situations pratiques.

Ce déphasage  $\alpha$  est généralement attribué aux hétérogénéités de la surface de l'électrode, soit par la formation de produits de corrosion, soit par l'oxydation du métal, ce qui modifie la surface active de l'électrode [2].

Ce déphasage est également attribué par certains chercheurs à des différences d'épaisseur ou de composition d'un film ou d'un revêtement à la surface de l'électrode [2]. Les inhomogénéités de surface sont représentées par un élément à phase constante (CPE), qui est caractérisé par le coefficient  $\alpha$ . Un tel élément est décrit par (équation II.1) :

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{C} (j\omega)^{-\alpha} \quad (\text{II.1})$$

Dans un cas idéal où l'accès à la surface active est uniforme (par exemple, une électrode de mercure), la valeur du coefficient  $\alpha$  vaut de 1, et la modélisation physique se présente sous la forme d'un condensateur plan.

Ce circuit comprend un élément à phase constante (CPE), qui est employé pour représenter les inhomogénéités mentionnées précédemment, ainsi que la résistance électrolytique ( $R_e$ ) et la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ).

L'équation suivante (II.2) permet de calculer la capacité de double couche  $C_{dc}$  :

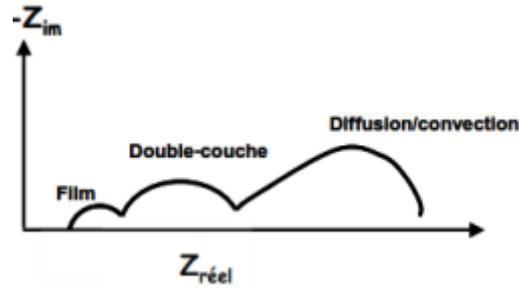
$$C_{dc} = Q(\omega_{\text{max}})^{\alpha-1} \quad (\text{II.2})$$

$$\text{Avec } \omega = 2\pi f$$

Où  $Q$  est la constante du CPE,  $f$  représentant fréquence maximale où sur le diagramme de Nyquist, la partie imaginaire atteint son maximum. Les molécules inhibitrices s'adsorbent progressivement sur le substrat, ce qui se manifeste sur le diagramme d'impédance par une augmentation de la boucle capacitive, ce qui se traduit par une augmentation de  $R_{tc}$  et une diminution de  $C_{dc}$ .

### Formation d'un film tridimensionnel

Lorsqu'un film tridimensionnel se forme, la représentation du diagramme d'impédance devient plus complexe. Pour un film d'une épaisseur suffisante (de l'ordre de quelques micromètres), Dans le plan de Nyquist, le spectre d'impédance est constitué de deux boucles capacitatives, généralement partiellement découplées à différentes fréquences (Figure II.3).



**Figure II.3 :** Diagramme d'impédance représentatif de l'interface entre le métal/l'électrolyte après l'adsorption et la formation d'un film à la surface.

### II.1.2. Courbes de polarisation

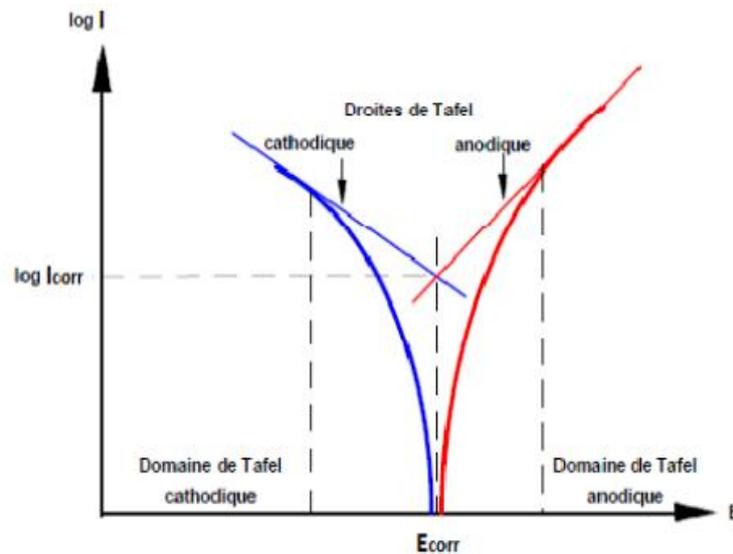
La courbe de polarisation de l'interface entre le métal et la solution est un élément clé de la cinétique électrochimique, Cependant, elle constitue seulement la partie la plus lente du processus global à cette interface.

On utilise un potentiostat pour appliquer différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence afin d'obtenir une courbe de polarisation potentiostatique. Après un certain temps, on évalue le courant stationnaire établi dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode.

Les paramètres électrochimiques d'un métal en contact avec un électrolyte, tels que le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), la vitesse instantanée de corrosion ( $i_{corr}$ ), la résistance de polarisation ( $R_p$ ) et les pentes de Tafel ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ), peuvent être établis avec précision à partir de cette méthode.

Elle offre la possibilité d'obtenir des mesures rapides et sa mise en œuvre est plutôt simple. Les courbes de polarisation permettent de déterminer la vitesse de corrosion, ce qui est étroitement lié à la cinétique qui contrôle le processus électrochimique [3].

Ces paramètres électrochimiques sont généralement établis expérimentalement à l'aide d'une présentation logarithmique de la densité de courant, car elle montre la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (Figure.II.4).



**Figure II. 4 :** Tracé courant-tension montrant les droites de Tafel.

Le tracé permet de valider les indications fournies par l'évolution du potentiel de corrosion et les précise en distinguant l'impact de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode.

La méthode d'impédance électrochimique permet une analyse plus approfondie du mécanisme d'action de l'inhibiteur par rapport aux approches stationnaires, car elle permet de séparer les divers mécanismes impliqués dans le processus d'inhibition

## II.2. Méthode de mesures gravimétriques

Cette approche, bien que simple et ne nécessitant pas un équipement important et sophistiqué, ne permet pas d'explorer en profondeur les mécanismes sous-jacents de la corrosion. Elle implique l'exposition d'échantillons de surface ( $S$ ) à un milieu corrosif maintenu à une température constante pendant une durée déterminée ( $t$ ), suivie de la mesure de la variation de masse ( $\Delta m$ ) des échantillons avant ( $m_i$ ) et après ( $m_f$ ) chaque essai [4]. La vitesse de corrosion est alors obtenue en appliquant la formule suivante (II.3) :

$$V_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{s \times t} \quad (\text{II.3})$$

$V_{\text{corr}}$  : peut-être exprimé en  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$

$\Delta m = m_i - m_f$  : perte de masse exprimé en mg

$S$  : surface de l'échantillon exposé en  $\text{cm}^2$

t : temps d'immersion en h.

L'efficacité inhibitrice (EI%) peut être déterminée par la relation suivante (II.4) :

$$EI\% = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr}} \quad (II.4)$$

$V_{corr}$  et  $V'_{corr}$  représentent respectivement les vitesses de corrosion calculée sans et avec l'inhibiteur.

### II.3. Méthodes théoriques

Les capacités informatiques ont connu un développement considérable, avec une mémoire plus importante, des capacités de calcul scientifique avancées et des outils d'infographie plus sophistiqués, au cours des dernières années, a exploré de nouvelles opportunités pour la chimie. Il en résulte l'apparition d'outils informatiques spécifiquement destinés à la représentation des molécules. Ainsi, un nouvel outil, "la Modélisation Moléculaire", a émergé, permettant aux chimistes de mieux appréhender les questions relatives au domaine moléculaire.

Diverses approches de calcul théoriques sont utilisées dans la modélisation moléculaire, telles que la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire, la mécanique quantique ab initio ou semi-empirique. Ces méthodes offrent la possibilité de produire une visualisation graphique de la structure moléculaire et une évaluation des caractéristiques physico-chimiques des molécules analysées. En interprétant les phénomènes physico-chimiques, la modélisation moléculaire peut proposer de nouvelles expériences et analyser les résultats de manière plus critique que les méthodes expérimentales traditionnelles. Ainsi, elle complète l'approche expérimentale en fournissant une perspective supplémentaire et en permettant une compréhension plus approfondie des systèmes moléculaires [5].

L'utilisation des techniques de chimie quantique permet de déterminer et calculer la structure électronique de différents systèmes de particules. Des algorithmes de calcul précis sont mis en œuvre pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structurels, permettant ainsi de prédire la configuration la plus stable des composés examinés. Les fonctions résultantes sont utilisées pour calculer les propriétés électriques et magnétiques, ainsi que la détermination d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques. Par conséquent, ces approches permettent à la fois l'interprétation des résultats expérimentaux et la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience préalable n'a encore fourni d'information [6].

### II.3.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les méthodes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) sont fondées sur le théorème d'Hohenberg-Kohn [7], formulé en 1964. Ce théorème énonce que toutes les propriétés électroniques d'une molécule peuvent être dérivées de sa densité électronique. L'année suivante, Kohn et Sham [8] ont introduit des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle d'énergie, développant ainsi l'algorithme auto-cohérent (SCF) pour résoudre l'équation de Schrödinger. Cette méthode plus récente repose sur une approximation plus simple : remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique. Le théorème de Hohenberg-Kohn confère une justification théorique à cette approche en établissant un lien entre la densité électronique et l'énergie totale dans l'état fondamental du système. Tout comme dans les méthodes de type Hartree-Fock, il est essentiel en DFT de choisir judicieusement une base d'états au préalable. La popularité croissante de la DFT depuis les années 1970 en physique du solide s'explique en grande partie par son efficacité calculatoire, particulièrement appréciable pour les systèmes comportant un grand nombre d'atomes, rendant les méthodes *ab initio* précédemment utilisées moins praticables. En revanche, en chimie quantique, il a fallu attendre les années 1990 [9, 10] pour que des approximations plus sophistiquées rendent la DFT suffisamment précise pour rivaliser avec les méthodes *ab initio*.

Actuellement, la DFT est largement considérée comme la méthode de choix pour le calcul des propriétés chimiques en chimie théorique. Sa simplicité de mise en œuvre, sa capacité prédictive pour une variété de matériaux et sa compatibilité avec des systèmes de grande taille en font un outil précieux. L'utilisation généralisée de la DFT ces dernières années a été accompagnée par le développement de machines et de ressources informatiques adaptées [11].

### II.3.2. Dynamique Moléculaire (MD)

Deux principales techniques sont largement utilisées en simulation moléculaire : le Monte Carlo (MC) et la Dynamique Moléculaire (MD) [12]. En résumé, les simulations MC reposent sur une approche probabiliste et ne prennent pas explicitement en compte l'évolution temporelle, ce qui les rend très flexibles pour représenter divers ensembles de mécanique statistique. Cependant, en tant que moyennes statistiques, elles ne fournissent pas de détails sur la dynamique du système. Par conséquent, dans cette étude, la technique de MD a été privilégiée. La Dynamique Moléculaire (MD) est perçue comme une méthode de simulation déterministe qui résout les équations du mouvement de Newton pour chaque particule du système. A partir

de cette méthode, il est possible de comprendre comment le système évolue dynamiquement au fil du temps [13].

Les interactions entre les molécules inhibitrices et la surface de l'acier ont été examinées et appréhendées à l'aide de simulations de Dynamique Moléculaire (MD). La plupart du temps, Ces simulations sont couramment utilisées pour investiguer les multiples arrangements d'adsorption et examiner en détail les mécanismes d'interaction entre les molécules inhibitrices et la surface du métal [6].

## II.4. Méthodes d'analyse

### II.4.1. Spectroscopie d'absorption ultraviolette -visible (UV-VIS)

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode d'analyse à la fois qualitative et quantitative, reposant principalement sur l'absorption de l'énergie lumineuse par une substance particulière. Il s'agit d'une technique d'analyse spectrale utilisant des photons dans les ultraviolets (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm).

Le spectrophotomètre UV-visible est une méthode idéale pour mesurer les complexes et déterminer la structure des complexes générés, ainsi que leurs constantes d'équilibre.

Lorsqu'une molécule est exposée à de la lumière visible ou ultraviolette, elle peut subir une transition électronique où un électron excité passe d'une orbitale dans son état fondamental à une orbitale de plus haute énergie, grâce à l'énergie quantique absorbée  $h\nu$ . La fréquence de la radiation absorbée est en correspondance avec la différence d'énergie entre les deux orbitales concernées (équation II.5) [14].

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II.5})$$

Où  $E$  : énergie,  $h$  : constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  J.s),  $\nu$  : fréquence,  $c$  : vitesse de la lumière et  $\lambda$  : longueur d'onde

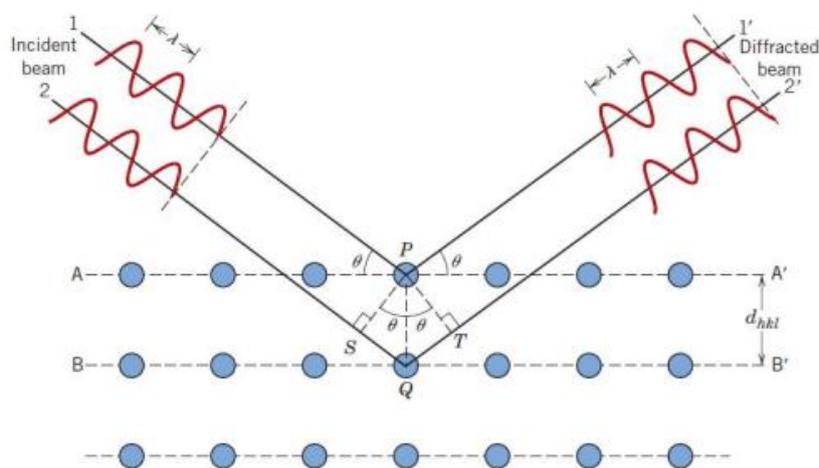
### II.4.2. Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode analytique qui permet de détecter la présence ou l'absence de groupes fonctionnels dans une molécule en étudiant l'interaction entre les radiations électromagnétiques et ses différentes parties.

Le domaine d'IR le plus intéressant pour le chimiste est très limité et s'étend de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations, ce qui modifie leurs énergies de vibration [15].

### II.4.3. Diffraction des rayons X (DRX)

C'est l'une des techniques de caractérisation qui a la capacité de mettre en évidence des données sur la structure cristalline des matériaux, de déterminer leurs propriétés cristallographiques telles que leur texture et leur degré de cristallinité [16]. Elle est applicable uniquement aux matériaux cristallins qui présentent une structure périodique et ordonnée des atomes dans des plans tridimensionnels. Supposons un cristal avec des plans parallèles A et B comme le montre la Figure II.5. L'espacement entre les plans est donné par  $d_{hkl}$ , où h, k et l sont les indices de Miller du plan. Un faisceau de rayons X cohérents monochromatiques de longueur d'onde  $\lambda$  frappe ces plans sous un angle  $\theta$ . Deux ondes sont diffusées par les atomes P et Q et quittent le cristal sous le même angle  $\theta$  [17].



**Figure II.5 :** Diffraction des rayons X par plans cristallographiques.

### II.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie qui fournit des informations sur la surface des échantillons, elle offre aussi la possibilité d'étudier la taille et la forme des grains élémentaires ou des agglomérats, en fonction du niveau de grossissement sélectionné [18]. Le MEB allie une résolution élevée d'imagerie à une profondeur de champ

étendue, attribuées aux courtes longueurs d'onde des électrons et à leur focalisation à travers des lentilles électrostatiques et électromagnétiques. De plus, l'interaction des électrons avec la matière génère une gamme étendue de signaux, permettant de révéler une diversité de détails sur la structure du matériau à l'échelle microscopique et même nanoscopique. En outre, le MEB est valorisé pour sa capacité précieuse à examiner la surface des échantillons au même endroit, ce qui permet de visualiser les caractéristiques topographiques et d'acquérir des données quantitatives. Pour les applications impliquant des matériaux métalliques, l'analyse et l'imagerie en MEB sont généralement relativement simples, à condition d'interpréter correctement les résultats et de comprendre les facteurs qui peuvent les influencer, tels que la propreté et la rugosité des surfaces, ainsi que la formation d'oxydes [19].

## **II.5. Protocoles expérimentaux et conditions opératoires**

### **II.5.1. Extraction des feuilles des plantes**

Les feuilles d'olivier et de figuier ont été récoltées dans une ferme située près de Guelma, en Algérie. Lorsqu'elles sont arrivées au laboratoire, les feuilles d'olivier (*Olea europaea* L.) et de figuier ont été séparées des tiges, soigneusement rincées à l'eau du robinet, puis laissées sécher dans un endroit bien ventilé, à l'abri du soleil. Trois semaines plus tard, les feuilles séchées ont été réduites en poudre fine à l'aide d'un moulin électrique. Ensuite, 50 g de poudre obtenue ont été mélangés avec 500 mL d'eau distillée et laissées sous agitation à 40 °C pendant 3 heures. Le mélange a été soumis à un traitement par ultrasons pendant 30 minutes avant d'être filtré. Enfin, le filtrat récupéré a été placé dans un flacon et conservé au réfrigérateur jusqu'à son utilisation en tant qu'inhibiteur vert.

### **II.5.2. Préparation des échantillons d'acier**

La matrice d'étude est un acier doux (MS) du complexe sidérurgique d'El-Hadjar, Annaba.

Sa composition chimique est la suivante : 0,1 % de carbone (C), 0,29 % de manganèse (Mn), 0,04 % de silicium (Si), 0,004 % de phosphore (P), 0,005 % de soufre (S), 0,07 % d'aluminium (Al), 0,034 % de cuivre (Cu), 0,007 % de chrome (Cr), 0,011 % de nickel (Ni), et le reste est du fer (Fe).

L'acier a été découpé en spécimens rectangulaires de surface de  $1 \times 2 \text{ cm}^2$ . Les pièces métalliques ont été polies mécaniquement à l'aide du papier abrasif de différents grades afin d'obtenir une

surface lisse avec un aspect miroir. Les échantillons sont ensuite nettoyés avec de l'eau distillée, dégraissés à l'éthanol et enfin séchés.

### **II.5.3. Préparation de la solution corrosive**

La solution corrosive est un acide chlorhydrique commerciale concentrée à 37 % diluée avec de l'eau distillée pour obtenir une concentration de 1M de HCl. Les concentrations des extraits de plantes (OLE et FLE) testées varient de 0,05 à 0,25  $V_{inh}/V_{HCl}$ .

## **II.6. Equipements et Appareillages**

### **II.6.1. Mesures électrochimiques**

Les mesures électrochimiques ont été effectuées au Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'université de Guelma à l'aide d'un potentiostat/galvanostat (VersaSTAT 3, Princeton Applied Research, AMETEK, USA). Les courbes de polarisation potentiodynamique et les tests d'impédance électrochimique ont été réalisés dans une cellule en verre contenant l'électrolyte et les trois électrodes conventionnelles. Une électrode de référence Ag/AgCl (KCl saturé) a été utilisée, tandis qu'un fil de Pt a servi d'électrode auxiliaire. Les échantillons d'acier ont été employés comme électrode de travail, et une partie de 1 cm<sup>2</sup> a été exposée à la solution corrosive.

Avant de commencer les expériences, les électrodes ont été trempées dans la solution corrosive pour atteindre des valeurs stables du potentiel de circuit ouvert (OCP).

Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été étudiées en balayant le potentiel de -0,25 V à + 0,25 mV/Ecorr avec une vitesse de balayage de 5 mV/s.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisées en utilisant une plage de fréquence de 10 kHz à 5 mHz et une amplitude de 10 mV avec 5 points par décade. Le logiciel Z-view a été utilisé pour analyser les données tirées des diagrammes de Nyquist et de Bode.

### **II.6.2. Mesures gravimétriques**

Les mesures gravimétriques ont été effectuées dans une solution de HCl 1M avec et sans des quantités variables d'extraits d'OLE et de FLE à différentes températures (298, 308, 318, 328 et

338 K). Le taux de corrosion  $V_{\text{corr}}$  ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ) et l'efficacité inhibitrice (EI) ont été calculés après une immersion de quatre heures de l'acier dans les solutions inhibées et non inhibées. L'EI% a été calculé à l'aide des équations (II.3) et (II.4).

#### **II.6.4. Spectroscopie d'absorption ultraviolette -visible (UV-VIS)**

Un spectrophotomètre Shimadzu UV-1800 équipé du logiciel UV Probe version 2.4, disponible au laboratoire de Chimie Appliquée de l'université de Guelma, a été utilisé pour examiner les électro-transitions. Les spectres UV-Visible de l'OLE et du FLE dans du HCl 1M ont été mesurés avant et après immersion des échantillons d'acier dans les solutions de test.

#### **II.6.5. Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR)**

Un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum One du laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'université de Guelma, équipé d'un détecteur au sulfate de triglycérine deutéré (DTGS), a été utilisé pour collecter les spectres FTIR de la poudre de feuilles et de la couche formée sur la surface de l'acier, avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  à 10 scans. Une petite quantité ( $\approx 0,4\text{ mg}$ ) de l'échantillon a été soigneusement mélangée et finement broyée dans un mortier en agate. Ensuite, elle a été dispersée et mélangée avec environ 80 mg de KBr de qualité spectrale, puis pressée en pastilles sous une pression d'environ 10 tonnes/ $\text{cm}^2$ . Les spectres ont été balayés en mode de transmittance de 4000 à  $450\text{ cm}^{-1}$  et traités avec le logiciel informatique Spectrum pour Windows (Perkin-Elmer).

#### **II.6.6. Diffraction des rayons X (DRX)**

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de la corrosion, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur des spécimens en acier doux qui ont été immergés dans une solution corrosive HCl 1M en l'absence et en présence de la concentration optimale d'extraits d'OLE et de FLE. La couche formée à la surface de l'acier a été analysée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (diffractomètre Rigaku Ultima IV, utilisant un rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15405\text{ nm}$ )) de l'unité de recherche en Mines et Métallurgie – URMM- Annaba.

Les diagrammes de diffraction obtenus ont été enregistrés dans la gamme  $2\theta$  de  $10^\circ$  à  $90^\circ$  avec une vitesse de balayage de  $5^\circ/\text{min}$ .

### II.6.7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la surface de l'acier doux en l'absence et en présence d'inhibiteurs a été étudiée à l'aide du microscope électronique à balayage avec spectroscopie par dispersion d'énergie : TESCAN VEGA3 au niveau de laboratoire de LPCMA Biskra de l'université de Biskra.

### II.6.8. Rugosité 3D

Pour une meilleure compréhension de la topographie des surfaces métalliques, nous avons utilisé un appareil de métrologie optique du système multi-capteur conçu pour lire finement les surfaces de composants (AltiSurf® 500) disponible au niveau du laboratoire de Mécanique & Structures de l'université de Guelma. Cet appareil permet d'effectuer des mesures optiques sur toutes les surfaces (rugueuses, transparentes, noires, polies, ...). Le principe de cet appareil est de relever des séries de profils qui assemblés automatiquement, permettent de reconstituer la morphologie de pièces et matériaux afin d'appliquer des paramètres d'analyse en termes de rugosité [20].

## II.7. Calculs théoriques

Les simulations de dynamique moléculaire (MD) sont couramment employées pour explorer les diverses configurations d'adsorption et étudier les mécanismes d'interaction entre les molécules inhibitrices et la surface de l'acier.

Les structures géométriques des composés ciblés ont été entièrement optimisées sans aucune contrainte en utilisant la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'hybride B3LYP-D3 (trois paramètres de Becke Lee Yang et Parr) [9, 21] combinée à des corrections de dispersion conçues spécifiquement pour modéliser avec précision les interactions non covalentes et l'ensemble de base DZP [22-28]. Toutes les propriétés calculées à l'aide du package ADF-2023 package [29].

Pour une exploration plus approfondie de l'interaction entre toutes les structures des molécules inhibitrices et la surface du Fe, des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées à l'aide du logiciel GROMACS 2023-GPU [30]. Les structures optimisées ont été générées via

ADF [31] avec l'ensemble de base B3LYP/TZP, puis placées à une distance de 3 Å sur la surface Fe (110).

Les caractéristiques chimiques quantiques des composés examinés, telles que le gap énergétique  $\Delta E_{GAP}$ , l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique, l'électronégativité, le potentiel chimique électronique, la dureté moléculaire, la douceur moléculaire et l'indice d'électrophilie, peuvent être déterminées en utilisant les équations suivantes [32-33] :

$$\text{Energy gap: } \Delta E_{GAP} = E_{HOMO} - E_{LUMO} \quad (\text{II.6})$$

$$\text{Energie d'ionisation : } I = -E_{HOMO} \quad (\text{II.7})$$

$$\text{Affinité électronique : } A = -E_{LUMO} \quad (\text{II.8})$$

$$\text{Electronégativité : } \chi = (I + A)/2 \quad (\text{II.9})$$

$$\text{Potentiel chimique : } \mu = -\chi \quad (\text{II.10})$$

$$\text{Dureté moléculaire : } \eta = E_{LUMO} - E_{HOMO}/2 \quad (\text{II.11})$$

$$\text{Douceur moléculaire : } S = 1/\eta \quad S = 1/\eta \quad (\text{II.12})$$

$$\text{Indice d'électrophilie : } \omega = \mu^2/2\eta \quad (\text{II.13})$$

$$E_{\text{interaction}} = E_{\text{total}} - (E_{Fe} + E_{inh}) \quad (\text{II. 14})$$

$E_{\text{total}}$  : énergie totale du système

$E_{Fe}$  : énergie de la surface de Fe.

$E_{inh}$  : énergie de la molécule inhibitrice seule.

Toutes les visualisations ont été visual molecular dynamics (VMD) [34].

## Références

- [1] I. Epelboin, M. Keddam, H. Takenouti. *J. A. Electro.* 2 (1972) 71.
- [2] C.A. Schiller, W. Strunz, *Electrochimica. Acta.* 46 (2001) 3619.
- [3] A. Bard, L. Faulkner. *Electrochimie, Principes, Méthodes et Application*, Masson, Paris. (1983).
- [4] K. Khaled, M.M al-Qahtani, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 150.
- [5] J. Debord, *Introduction à la modélisation moléculaire* (2004) 37-41.
- [6] M. Mehri, Synthèse, évaluation électrochimique et classique de l'activité biologique et de l'efficacité inhibitrice de corrosion d'une série d'acides  $\alpha$ -aminophosphoniques : Investigation expérimentale et théorique, Thèse de doctorat, Université de Ferhat Abbas, Setif-1, Algérie (2019).
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review B* 136 (1964) 864-871.
- [8] W. Kohn, J. L. Sham, *Physical Review A* 140 (1965) 1133-1138.
- [9] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648-5652.
- [10] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* 37 (1988) 785.
- [11] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, *Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems*, Springer-Verlag, (1986).
- [12] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*, (1996).
- [13] S. Al-Areeqi, *New Insights into the Effect of CO<sub>2</sub> and NaCl Aqueous Solution on the Adsorption Behavior of Corrosion Inhibitors through Molecular Simulations*, PhD thesis, Khalifa University, Abu Dhabi, United Arab Emirates (2019).
- [14] A. Madani, *Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques de matériaux composites à base de polymères organiques conducteurs et photoconducteur*, (2011).
- [15] D.R. Browning, *Méthodes spectroscopiques*, Ed Masson, Paris, (2000).
- [16] K. J. Murata, M. B. Norman, *Am. J. Sci.* 276 (1976) 1121130.
- [17] W. Callister, D. Rethwisch, *Fundamentals of Material Science and Engineering*, 4th edition, Chapter 3, Wiley, (2013).
- [18] M. Sahli, Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène, thèse de doctorat, Université des Freres Mentouri, Constantine, Algérie (2015).
- [19] Z. Hafsi *Etude du comportement du faisceau d'électrons dans un MEB à pression variable –Conséquences sur les électrons rétrodiffusés*, thèse de doctorat, Université de Djillali Liabes. Sidi Bel-Abbès, Algérie, (2017).

- [20] S. Chihaoui, Evaluation des performances des outils en CBN revêtus lors de l'usinage à sec de la fonte grise- Approche statistique et optimisation multi objectif, Thèses de Doctorat, Université 8 mai 1945, Guelma, Algérie, (2021).
- [21] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 37 (1988) 785-789.
- [22] T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.V.R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* 4 (1983) 294-301.
- [23] R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54 (2003) 724-728.
- [24] M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3654-3665.
- [25] M.S. Gordon, J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Pietro, W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2797-2803.
- [26] P.C. Hariharan, J.A. Pople, *Theor. Chim. Acta.* 28 (1973) 213-222.
- [27] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 56 (2003) 2257-2261.
- [28] G.W. Spitznagel, T. Clark, P.V.R. Schleyer, W.J. Hehre, *J. Comput. Chem.* 8 (1987) 1109-1116.
- [29] J. Hiscocks, Michael J. Frisch. *Gaussian 09: IOps Reference*. Eds. Marco Caricato, and Michael J. Frisch. Wallingford, CT, USA: Gaussian, (2009).
- [30] M.J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J.C. Smith, B. Hess, E. Lindahl, *SoftwareX*, 1 (2015) 19-25.
- [31] E.J. Baerends, T. Ziegler, A.J. Atkins, J. Autschbach, O. Baseggio, D. Bashford, A. Bérces, F.M. Bickelhaupt, C. Bo, P.M. Boerrigter, C. Cappelli, L. Cavallo, C. Daul, D.P. Chong, D.V. Chulhai, L. Deng, R.M. Dickson, J.M. Dieterich, F. Egidi, D.E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T.H. Fischer, A. Förster, C. Fonseca Guerra, M. Franchini, A. Ghysels, A. Giammona, S.J.A. van Gisbergen, A. Goetz, A.W. Götz, J.A. Groeneveld, O.V. Gritsenko, M. Grüning, S. Gusarov, F.E. Harris, P. van den Hoek, Z. Hu, C.R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, L. Joubert, J.W. Kaminski, G. van Kessel, C. König, F. Kootstra, A. Kovalenko, M.V. Krykunov, P. Lafiosca, E. van Lenthe, D.A. McCormack, M. Medves, A. Michalak, M. Mitoraj, S.M. Morton, J. Neugebauer, V.P. Nicu, L. Noodleman, V.P. Osinga, S. Patchkovskii, M. Pavanello, C.A. Peeples, P.H.T. Philipsen, D. Post, C.C. Pye, H. Ramanantoanina, P. Ramos, W. Ravenek, M. Reimann, J.I. Rodríguez, P. Ros, R. Rüger, P.R.T. Schipper, D. Schlüns, H. van Schoot, G. Schreckenbach, J.S. Seldenthuis, M. Seth, J.G. Snijders, M. Solà, M. Stener, M. Swart, D. Swerhone, V. Tognetti, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T.A. Wesolowski, E.M. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S.K. Wolff, T.K. Woo, A.L. Yakovlev, *ADF 2023.1, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands*, <http://www.scm.com>.
- [32] D.G. Fedorov, T. Ishida, and K. Kitaura, *J. Phys. Chem. A.* 109 (2005) 2638-2646.

[33] N. Chafai, S. Chafaa, K. Benbouguerra, D. Daoud, A. Hellal, M. Mehri, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 70 (2017) 331–344

[34] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, J. Molec. Graphics. 14 (1996) 33-38.

## **CHAPITRE III**

# **RESULTATS ET DISCUSSION**

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre expose les résultats de l'action anti corrosive des extraits aqueux des feuilles d'Olea europaea et de Ficus carica ainsi que leur mélange sur l'acier immergé dans un milieu agressif acide en se basant sur des méthodes électrochimiques, gravimétriques et la dynamique moléculaire. Le développement d'un film défenseur sur la surface métallique exposée au milieu agressif est suivi par des techniques spectroscopiques (FTIR, UV visible) et de caractérisation de surface (la DRX, le MEB et la rugosité 3D).

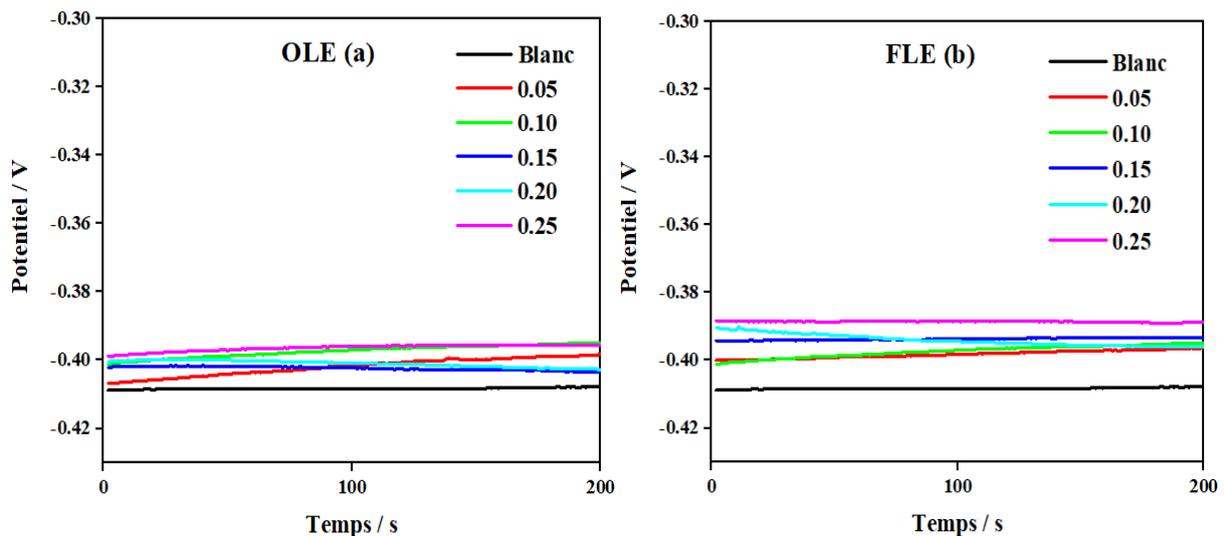
### III.1. Techniques électrochimiques

#### III.1.1. Evaluations de potentiel libre du circuit ouvert (OCP)

Avant chaque test de SIE et de polarisation, le suivi du potentiel de l'acier a été enregistrée par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl dans la solution agressive seule (HCl 1M) et en présence des extraits aqueux de OLE et FLE.

La variation du potentiel du circuit ouvert (OCP) de l'acier au cours du temps dans les milieux testés est représentée dans la Figure III.1.

D'après la Figure III.1, le OCP reste presque inchangé après cinq minutes d'immersion, ce qui indique l'atteinte d'un état stable rapide. De plus, on peut noter que lorsque les inhibiteurs OLE et FLE sont présents, le OCP a tendance à se déplacer vers des valeurs plus positives par rapport au OCP du blanc (HCl 1M). Cela signifie que le métal devient plus noble en présence des deux inhibiteurs. Plus crucial encore, lorsque les concentrations d'OLE et de FLE augmentent, le changement de le OCP se fait dans une direction plus positive. Les changements bénéfiques dans les valeurs de OCP sont interprétés comme une amélioration du système, qui peut être due à création d'une couche défensive sur l'étendue ou surface de l'acier sous test.



**Figure III.1 :** Variation du potentiel OCP d'acier en absence et en présence de diverses quantités des extraits (a) OLE et (b) FLE.

### III.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures de SIE ont été accomplies pour élucider les éléments de l'impédance de l'interface métal/milieu agressif acide en absence et en présence de diverses quantités d'OLE et de FLE. Ces paramètres sont très utiles pour comprendre les processus physiques se déroulant à l'interface métal/solution d'électrolyte [1].

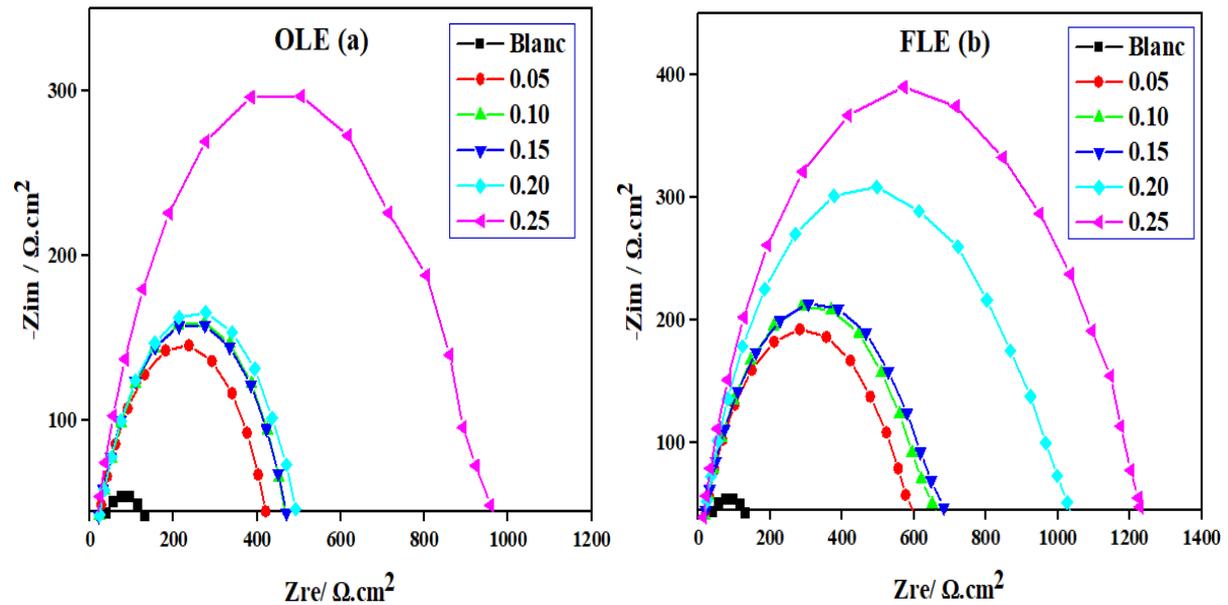
La Figure III.2 montre les tracés de Nyquist de l'acier dans le milieu agressif HCl 1M en présence des extraits aqueux OLE (a) et FLE (b), respectivement.

D'après la Figure III.2, les demi-cercles dans les tracés de Nyquist ne sont pas parfaitement réguliers, ce qui peut être attribué à la rugosité de la surface, la dislocation, ou encore à l'adsorption des molécules actives des extraits aqueux OLE et FLE sur la surface de l'acier [2]. En plus, ces diagrammes montrent une seule boucle capacitive, ce qui nous donne une idée sur l'existence d'une seule constante de temps de relaxation relatif au processus de transfert de charge [3]. En outre, les tracés de Nyquist gardent leur forme originale et augmentent en diamètre à fur et à mesure que la concentration de OLE et FLE augmente. En fait, il semble que l'adsorption de l'OLE et du FLE à l'interface métal/électrolyte justifie cette élévation du diamètre [4].

Les valeurs plus élevées de  $\log |Z|$  à des fréquences plus basses remarquées à des quantités plus grandes des deux extraits de l'OLE et du FLE, comme figuré dans les graphes de module de

Bode (Figure III.3), suggèrent que les molécules inhibitrices des deux extraits adsorbées sur la surface métallique résistent à l'attaque de l'acide chlorhydrique.

Une relation linéaire ( $R^2 > 0,99$ ) est observée entre  $\log Z$  et  $\log f$  avec une pente  $s$  (-0,74, -0,65) différente de -1, ce qui est couramment observé pour les électrodes solides en raison de la dispersion de fréquence de l'impédance interfaciale [5].



**Figure III.2 :** Diagrammes de Nyquist pour l'acier en présence et en l'absence des extraits aqueux de : (a) OLE et (b) FLE à diverses quantités.

Les diagrammes de Bode-phase dans la Figure III.3 montrent un seul pic de phase à des fréquences moyennes, d'où l'existence d'une seule constante de temps ce qui évoque la présence d'un circuit équivalent contenant un seul élément de phase constant à l'interface métal/électrolyte [6]. On outre, tous les angles de phase étaient supérieurs à  $0^\circ$  et inférieurs à  $90^\circ$ . On peut noter aussi que les angles de phase sont devenus plus négatives en présence des deux extraits de l'OLE et de FLE. L'angle de phase pour la solution agressive de HCl 1M est d'environ  $-60^\circ$ , cet angle passe à  $(-65, -73^\circ)$  pour l'acier immergé dans les solutions inhibées.

Ce résultat soutient une fois de plus la dispersion de fréquence [7]. Les hauteurs de pic plus élevées à des concentrations plus élevées des OLE et FLE indiquent une forte réponse capacitance [8].

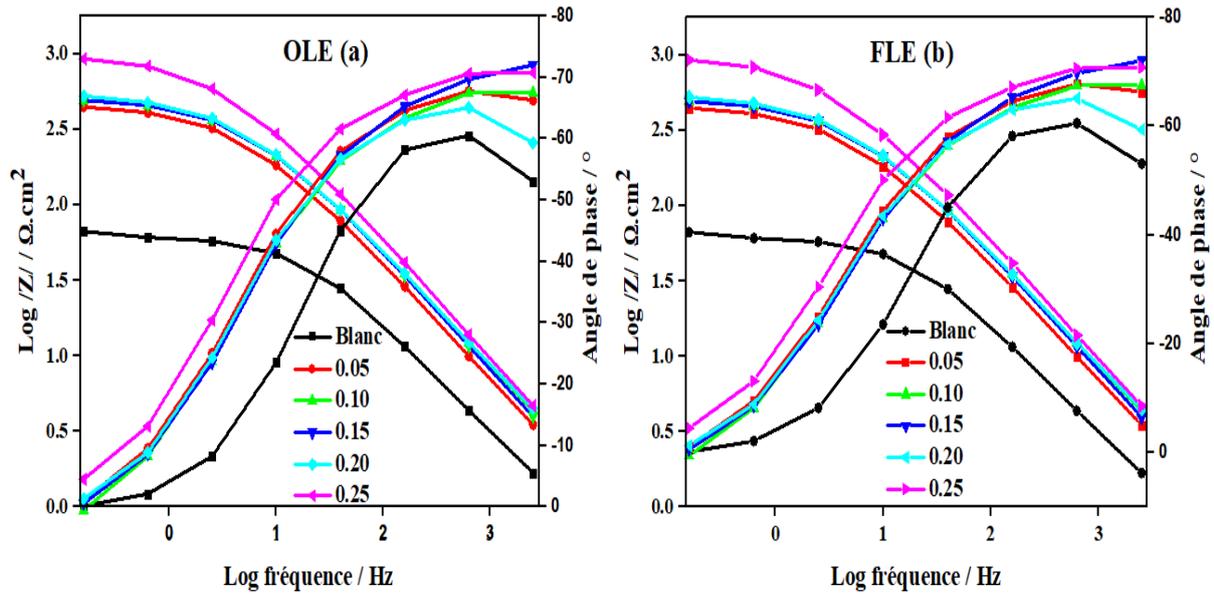


Figure III.3 : Diagrammes de Bode et d'angle de phase de (a) OLE et (b) FLE.

Il convient de mentionner que la valeur de la capacité de double couche ( $C_{dc}$ ) est affectée par les imperfections de la surface. Un élément à phase constante (CPE) simule cet effet [9].

Un circuit équivalent simple, Figure III.4, a été construit pour modéliser les données des spectres d'impédance.

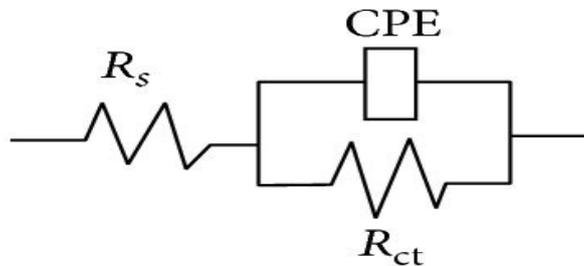


Figure III.4 : Circuit électrochimique équivalent simulé.

Le circuit électrique simulé est constitué de : la résistance de solution d'électrolyte  $R_s$ , la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$ , et l'élément à phase constante CPE.

L'impédance du CPE est exprimée par l'équation (III.1) :

$$Z_{CPE} = Q^{-2}(j\omega)^{-n} \tag{III.1}$$

Où  $Q$  est la constante du CPE,  $j$  est le nombre imaginaire,  $\omega$  est la fréquence angulaire en radians  $s^{-1}$ ,  $n$  est l'exposant, qui tient compte du degré d'inhomogénéité ou de rugosité de la surface. Il

prend ses valeurs entre 0 et 1. Le CPE désigne une résistance, une inductance ou encore une capacité si  $n$  est voisine de 0, -1 et +1 respectivement. Lorsque  $n = 0,5$  on a l'impédance de diffusion de Warburg.

La capacité de double couche ( $C_{dc}$ ) et l'efficacité anticorrosive ( $EI_{SIE}\%$ ) ont été évaluées en utilisant les équations suivantes. (III.2) et (III.3) et résumées dans le Tableau III.1:

$$C_{dc} = (QR_{tc}^{1-n})^{1/n} \quad (III.2)$$

$$EI_{SIE}\% = \frac{R_{tc}(inh) - R_{tc}^{\circ}}{R_{tc}(inh)} \times 100 \quad (III.3)$$

$R_{tc}^{\circ}$  et  $R_{tc}(inh)$  sont la résistance de transfert de charge dans la solution agressive HCl 1M et en présence des extraits aqueux de OLE et FLE, respectivement.

À partir du Tableau III.1, on peut observer que la résistance simulée au transfert de charge ( $R_{tc}$ ) croit, et donc l'efficacité d'inhibition augmente aussi, avec l'augmentation de la teneur en l'inhibiteur. Cela prouve une fois de plus la formation d'un film inhibiteur protecteur sur la surface métallique, entraînant une meilleure stabilité du métal dans la solution de HCl 1M contenant les extraits aqueux de OLE et FLE que dans la solution agressive (HCl 1M).

Les valeurs de  $n$  (0,73-0,79) sont proches de 1, suggérant davantage que l'interface est capacitive [10,11]. Ce facteur prend en compte du degré de l'inhomogénéité de la surface [12] attribué à la rugosité de la surface de l'acier, à la répartition des sites actifs, à la dissolution du métal et à l'adsorption de molécules actives inhibitrices sur la surface de l'acier sous test [13].

En général, une valeur plus élevée de  $n$  est associée à une rugosité de surface plus faible et vice versa.

La double couche entre la surface métallique chargée et la solution se comporte comme un condensateur électrique. La  $C_{dc}$  décroît clairement avec la croissance de la concentration des deux extraits testés. Cette réduction montre que les molécules d'eau précédemment absorbées sur la surface métallique, avec de grandes constantes diélectriques, ont été remplacées par de grosses molécules inhibitrices ayant des constantes diélectriques plus faibles [14].

Il est logique de supposer que les molécules d'inhibiteur créent un film protecteur à l'interface acier/solution.

Selon le modèle de Helmholtz, donné par l'équation (III.4) [15], la tendance à la diminution du  $C_{dc}$  explique aussi le développement de l'épaisseur du film d'adsorption formé sur la surface métallique avec la croissance de la teneur en OLE et FLE dans la solution corrosive.

$$C_{dc} = \frac{\varepsilon \times \varepsilon^0}{d} S \quad (III.4)$$

Où  $d$  est l'épaisseur de la couche défensive formée,  $S$  est la surface de l'acier exposée au milieu agressif,  $\varepsilon$  est la constante diélectrique de la couche défensive et  $\varepsilon^0$  est la permittivité diélectrique du vide ( $8,854 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$ ) [16].

En se basant sur les valeurs de la  $C_{dc}$ , le temps de relaxation ( $\tau$ ) peut être évalué en utilisant l'équation suivante (III.5) [17,18].

$$\tau = C_{dl} \times R_{tc} \quad (III.5)$$

Les valeurs acquièrent de la constante de temps de relaxation  $\tau$  croit avec la baisse des valeurs de  $C_{dc}$  lorsque diverses teneurs des extraits aqueux de OLE et FLE sont ajoutées.

Par exemple, lorsque la teneur en extrait aqueux de OLE augmente de 0 % (milieu corrosif HCl 1M) à 10 %, la capacité ( $C_{dc}$ ) décroît de 46 % alors que le temps de relaxation  $\tau$  augmente de 77 % et l'efficacité protectrice abouti à 87,82 %.

De plus, l'augmentation de la constante de temps de relaxation correspond à un temps d'adsorption plus long. L'adsorption de OLE et FLE est un phénomène lent et le film protecteur formé à la surface métallique rend plus stable [6].

L'efficacité protectrice croit avec l'élévation de la teneur en extraits aqueux. Elle varie de 85 % à 93 % en présence de OLE. Cette efficacité peut atteindre 94 % en présence de FLE dans le milieu corrosif.

**Tableau III.1** : Paramètres SIE pour l'acier doux sans et avec différentes concentrations d'OLE et de FLE.

Inhibiteur	C, mL/mL	R <sub>tc</sub> , Ω.cm <sup>2</sup>	Q×10 <sup>-4</sup> , Ω <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> .s <sup>n</sup>	n	C <sub>dc</sub> , μF.cm <sup>-2</sup>	-s	R <sup>2</sup>	-α, °	τ, s	EI <sub>SIE</sub> , %
<b>OLE</b>	0,00	67,7	4,2481	0,76	139	0,6729	0,9992	60,51	9,41	/
	0,05	476,9	1,8477	0,75	82	0,6681	0,9978	67,73	39,10	85,80
	0,10	556	1,7015	0,74	74	0,6876	0,99708	67,53	41,14	87,82
	0,15	507,1	1,4749	0,76	65	0,6639	0,99704	72,01	32,96	86,64
	0,20	613,1	1,7852	0,73	78	0,6533	0,9978	65,06	47,82	88,95
	0,25	997,6	1,1768	0,77	62	0,7094	0,9988	70,75	61,85	93,21
<b>FLE</b>	0,00	67,7	4,2481	0,76	139	0,6729	0,9992	60,51	9,41	/
	0,05	670,1	1,6427	0,75	79	0,6893	0,9982	69,26	52,94	89,89
	0,10	718,9	1,5986	0,76	81	0,7034	0,9985	70,84	58,23	90,58
	0,15	778,5	1,5797	0,75	79	0,6884	0,9982	72,81	61,50	91,30
	0,20	1037	1,2448	0,76	65	0,6884	0,9982	65,74	67,40	93,47
	0,25	1214	1,0229	0,79	59	0,7408	0,999	73,30	71,63	94,42

### III.1.3. Polarisation potentiodynamique

Des mesures de relative à la résistance à la corrosion de l'acier dans le milieu agressif ( HCl 1M) seul et en présence de différentes teneurs des extraits aqueux de OLE et de FLE ont été exploitées par le biais des courbes de polarisation potentiodynamique.

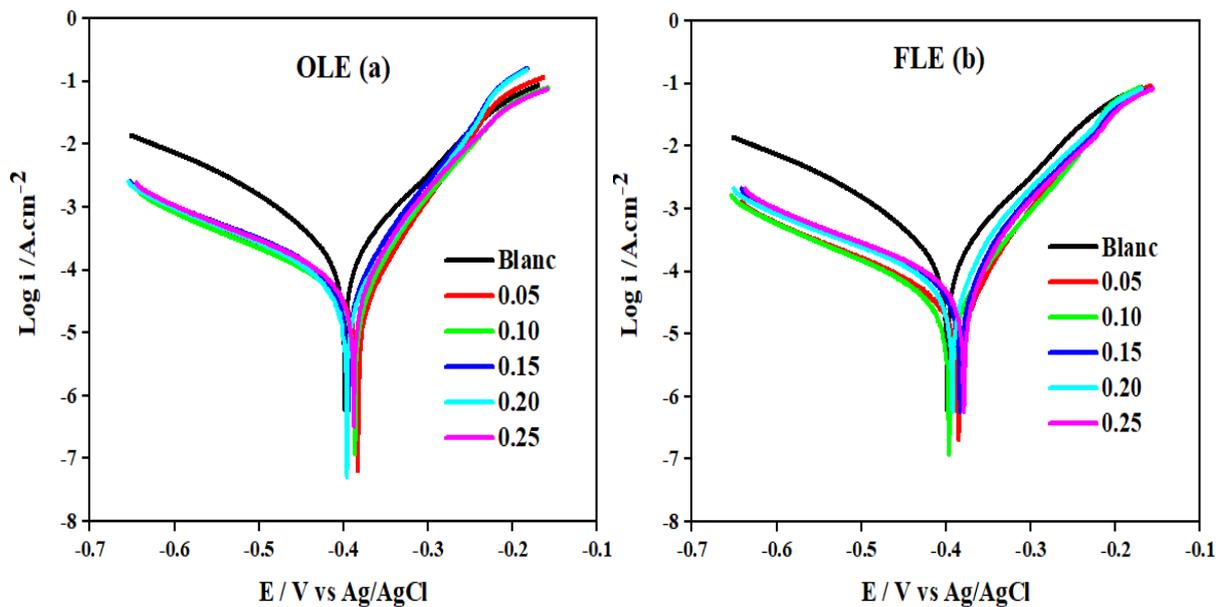
Les résultats obtenus sont présentés sous forme des courbes de Tafel (Figure III.5). L'approche d'extrapolation a été employée pour évaluer les valeurs de la densité de courant de corrosion ( $i_{corr}$ ), potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), pentes de Tafel cathodiques et anodiques ( $\beta_c$  et  $\beta_a$ ) et

l'efficacité inhibitrice ( $EI_p\%$ ) pour diverses teneurs des extraits aqueux de OLE et FLE dans le milieu agressif.

L'efficacité d'inhibition ( $EI_p\%$ ) a été évalué par l'équation (III.6) :

$$EI_p\% = \frac{i_{\text{corr}}^{\circ} - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^{\circ}} \times 100 \quad (\text{III.6})$$

Où  $i_{\text{corr}}^{\circ}$  et  $i_{\text{corr}}$  représentent les densités de courant de corrosion de l'acier dans HCl 1M et dans la solution inhibée.



**Figure III.5** : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier en présence et en l'absence de diverses teneurs (a) OLE et (b) FLE.

La Figure III.5 et le Tableau III.2, illustrent que l'ajout de OLE et FLE dans la solution agressive conduit à une diminution des densités de courant cathodique et anodique. Cela démontre une réduction de la dissolution anodique de l'acier et un retard dans la réaction cathodique d'évolution de l'hydrogène.

De plus, lorsque  $E_{\text{corr}}$  se déplace vers une région plus positive, l'acier devient plus noble. Les résultats indiquent que les deux extraits appartiennent à la catégorie des inhibiteurs de type mixte car le changement de la valeur de  $E_{\text{corr}}$  était inférieur à 85 mV [19-21].

Avec la présence des substances actives d'OLE et de FLE, les valeurs de pente des droites de Tafel cathodiques ( $\beta_c$ ) changent, montrant ainsi l'impact des deux extraits sur la cinétique du mécanisme cathodique.

De plus, la valeur de  $\beta_c$  et  $\beta_a$  présente un profil irrégulier, indiquant qu'en plus de l'adsorption, autres mécanismes sont impliqués dans l'inhibition de la corrosion, tels que la présence d'espèces/anions dans la solution [22,23].

A titre d'exemple, l'ajout de 0,05 mL/mL d'extrait aqueux de FLE dans le milieu corrosif peut inhiber la corrosion de l'acier jusqu'à 88,35 %. L'efficacité inhibitrice peut atteindre 84,93 % en présence de 0,05 mL/mL d'extrait aqueux de OLE.

Les résultats des mesures de polarisation concordent d'une manière satisfaisante avec ceux obtenus par SIE.

**Tableau III.2** : Paramètres de Tafel de l'acier en absence et en présence de diverses teneurs des extraits aqueux de OLE et de FLE.

Inhibiteurs	C, mL/mL	$E_{corr}$ , V vs Ag/AgCl	$i_{corr}$ , $\mu A.cm^{-2}$	$\beta_c$ , V.dec <sup>-1</sup>	$\beta_a$ , V.dec <sup>-1</sup>	EIp, %
<b>OLE</b>	0,00	-0,4009	291,29	0,1121	0,0639	/
	0,05	-0,3928	43,886	0,1644	0,0620	84,93
	0,10	-0,4039	46,264	0,1676	0,0722	84,11
	0,15	-0,39231	80,495	0,1803	0,0596	72,36
	0,20	-0,3874	64,207	0,1702	0,0560	77,95
	0,25	-0,4065	66,290	0,1731	0,0777	77,24
<b>FLE</b>	0,00	-0,4009	291,29	0,1121	0,0639	/
	0,05	-0,3926	33,928	0,1694	0,0642	88,35
	0,10	-0,39266	79,401	0,1803	0,0596	72,74
	0,15	-0,4004	61,424	0,1803	0,0758	78,91
	0,20	-0,3830	36,000	0,1641	0,0580	87,64
	0,25	-0,3908	48,645	0,1745	0,0684	83,30

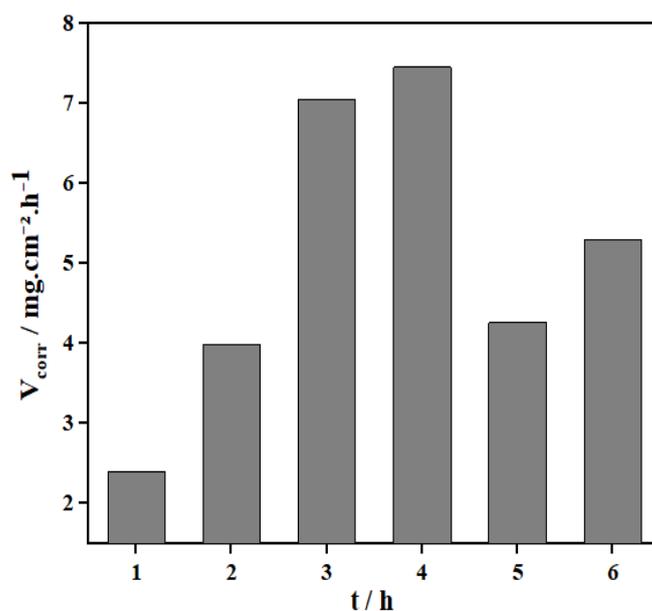
### III.2. Mesures de perte de masse

La corrosion de l'acier est une opération complexe, elle dépend de plusieurs paramètres tel que la durée de l'exposition à des conditions agressives, température et la nature et la teneur en inhibiteur.

Le temps pendant lequel l'acier est exposé au milieu corrosif a un impact majeur sur le taux de corrosion.

Pour étudier l'effet de ce facteur, différentes durées d'immersion de l'acier dans HCl 1M ont été étudiées : 1, 2, 3, 4, 5 et 6 heures et les résultats trouvés, exprimés en vitesse de corrosion, sont représentés dans la Figure III.6.

Selon la Figure III.6, le temps d'exposition accélère la corrosion de l'acier dans le milieu agressif (HCl 1M). Elle atteint son niveau maximal après 4 heures.



**Figure III.6 :** Évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'acier dans le milieu agressif HCl 1M.

La période de quatre heures a été adoptée pour explorer les incidences de la température et de la teneur des extraits aqueux de OLE et de FLE sur la corrosion de l'acier

#### III.2.1. Effet de la température

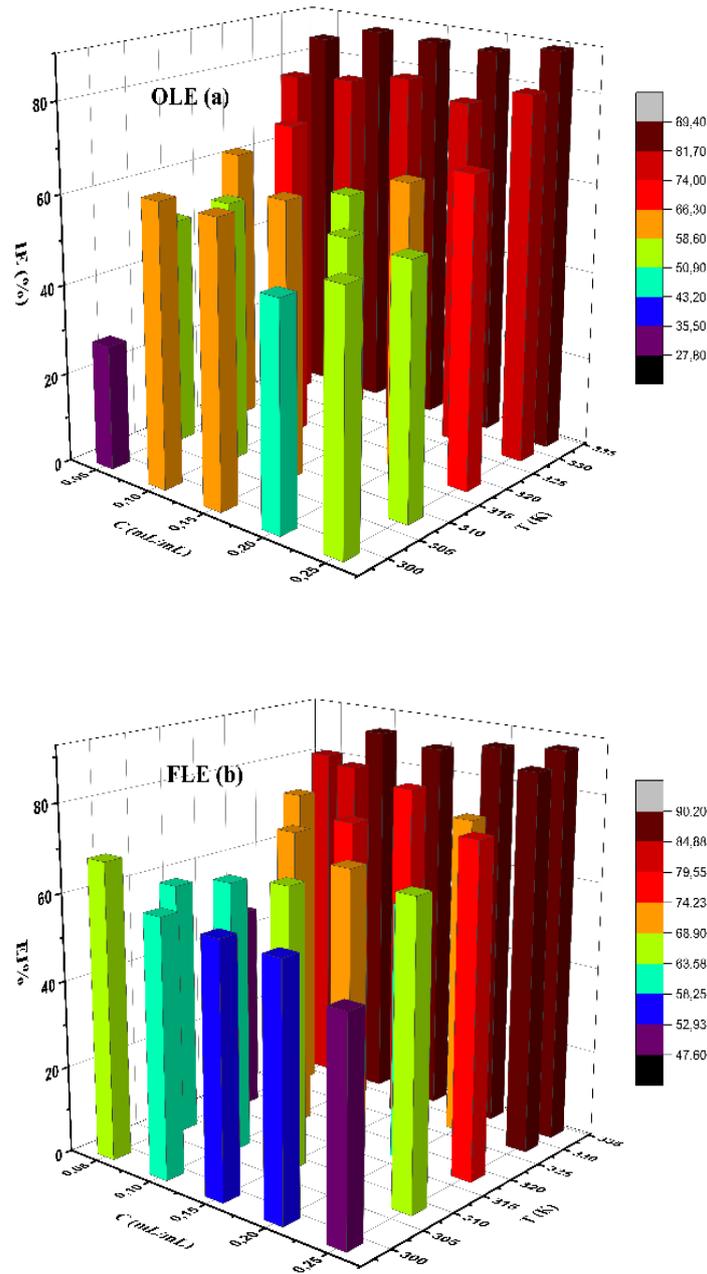
Des tests de perte de masse de l'acier ont été réalisées en variant la teneur de chaque inhibiteur de 0 à 0,25 mL/mL à diverses températures : 298, 308, 318, 328 et 338 K.

Les résultats trouvés sont rapportés dans les Figures III.7a et 7b.

Les diagrammes collectés dévoilent que :

- ✓ L'élévation de la température et l'ajout de diverses teneurs en extraits aqueux de OLE et de FLE améliorent l'inhibition et ralentissent la corrosion de l'acier.
- ✓ L'efficacité obtenue a atteint un maximum de 89,39 % et 90,16 % par l'ajout des extraits de l'OLE et le FLE, respectivement, à ( $T = 338K$ ,  $C = 0,25 \text{ mL/mL}$ ).
- ✓ La couche formée à la surface de l'acier suite à une adsorption chimique (l'EI% augmentant avec la température) est supposée être responsable de ce comportement. Cette couche protège l'acier contre l'attaque sévère de l'acide chlorhydrique et ralentit la dissolution du métal.

Les efficacités d'inhibition obtenues à partir des mesures d'impédance électrochimique et des courbes de polarisation sont légèrement supérieures à celles de la perte de poids. Ce décalage peut être expliquée par la différence des temps d'exposition au milieu agressif. La méthode de perte de poids mesure le taux de corrosion moyen pour une longue période d'immersion, tandis que les tests électrochimiques spécifient les paramètres instantanés de corrosion électrochimique [24].



**Figure III. 7 :** Diagramme 3D l'efficacité inhibitrice – concentration –température (a) OLE et (b) FLE.

Pour mieux comprendre l'incidence de la température, une étude approfondie des paramètres d'activation du processus de corrosion a été accomplie.

La relation entre le taux de corrosion et la température a été observée. Les paramètres d'activation du processus de corrosion ont été calculés par le biais de l'équation d'Arrhenius (III.7) :

$$\log V_{\text{corr}} = \log A - \frac{E_a}{2.303 RT} \quad (\text{III.7})$$

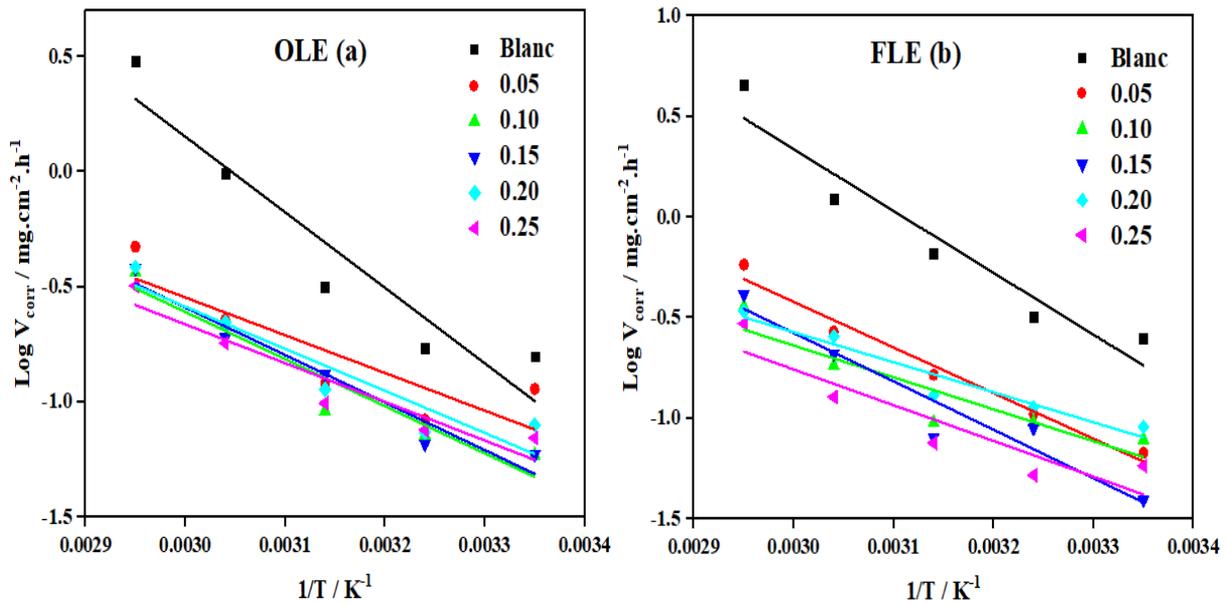
Où  $E_a$ ,  $A$ ,  $R$ , et  $T$  représentent respectivement l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel, la constante universelle des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et la température absolue (K).

$E_a$  est évalué à partir de la pente de droite du logarithme de la vitesse de corrosion ( $\log V_{\text{corr}}$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ) (Figure III. 8a, 8b).

Le Tableau III.3 regroupe les paramètres d'activation traduits en terme d'énergie, enthalpie et entropie d'activation du processus de corrosion de l'acier dans HCl 1M et dans les solutions inhibées par les extraits aqueux de OLE et FLE.

Le Tableau III.3 dévoile que :

- ✓ L'énergie d'activation du processus de corrosion de l'acier dans le milieu agressif est  $E_a = 60,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , cette valeur est très proche de la valeur obtenue par Cherrak et al [24].
- ✓ De plus, il semble que les énergies d'activation ( $E_a$ ) en présence des extraits aqueux de OLE et FLE sont plus basses que celles obtenues en leur absence, ce qui énonce que l'activité inhibitrice des molécules des extraits de OLE et de FLE sur la surface de l'acier suivait probablement un processus d'adsorption chimique, comme l'ont rapporté plusieurs auteurs [25-28].
- ✓ La formation d'un film inhibiteur chimiquement adsorbé est confirmée par une élévation de l'efficacité d'inhibition avec la croissance de la température [26,27].



**Figure III. 8 :** Droites d'Arrhenius avec et sans divers teneurs de (a) OLE et (b) FLE.

L'enthalpie d'activation ( $\Delta H_a$ ) et l'entropie d'activation ( $\Delta S_a$ ) des systèmes étudiés ont été calculées par le biais de l'équation de l'état de transition (III.8).

$$\log \left[ \frac{V_{\text{corr}}}{T} \right] = \log \left[ \frac{R}{N_A h} \right] + \frac{\Delta S_a}{2.303R} - \frac{\Delta H_a}{2.303RT} \quad (\text{III.8})$$

$N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits et  $h$  est la constante de Planck.

L'évolution de  $\log (V_{\text{corr}}/T)$  en fonction de  $1/T$  est donnée dans (Figure III. 9a, 9b).

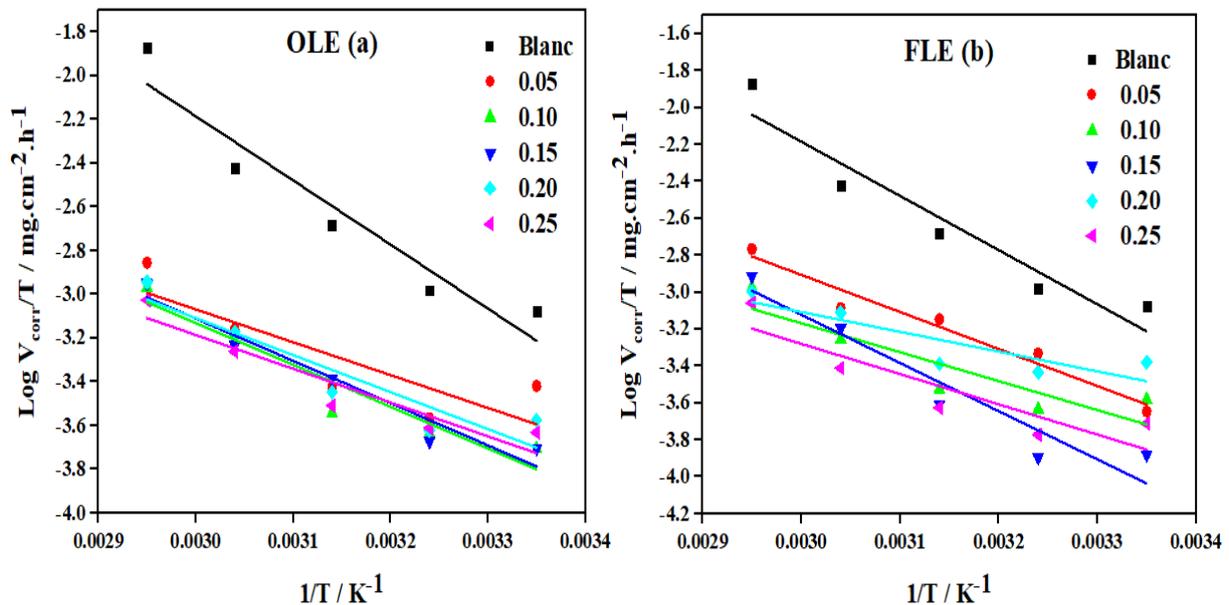
Les valeurs de ( $\Delta H_a$ ) et ( $\Delta S_a$ ) sont évaluées à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des droites des Figures III. 9a, 9b.

Une lecture approfondie des résultats du Tableau III.3 permet de dévoiler aussi les observations suivantes :

- ✓ La dissolution de l'acier dans le milieu inhibé est un processus endothermique, ce qui implique que l'oxydation de l'acier est plus difficile à dissoudre, selon les valeurs positives des enthalpies  $\Delta H_a$  [28].
- ✓ Diminution du désordre entre les réactifs et le complexe activé lorsque les valeurs d'entropie sont négatives, ce qui montre que le complexe activé dans la phase déterminante de la vitesse est une étape d'association [29].

- ✓ Les valeurs de  $E_a$  sont supérieures aux valeurs de  $\Delta H_a$  correspondantes, une espèce gazeuse est impliquée dans le processus de corrosion, spécifiquement la réaction d'évolution de l'hydrogène, qui s'accompagne d'une réduction du volume global de la réaction [30]. Dans ce cas, la valeur de  $(E_a - \Delta H_a)$  peut clarifier le phénomène impliqué.
- ✓ Pour OLE et FLE, la différence de valeur  $(E_a - \Delta H_a)$  est de 2,62 kJ/mol, ce qui est presque équivalent à la moyenne de  $R \times T$ .
- ✓ Le processus de corrosion est donc déclaré être une réaction unimoléculaire [34] selon l'équation suivante (III.9) [34] :

$$E_a - \Delta H_a = R \times T \tag{III.9}$$



**Figure III.9 :** Tracés des équations de l'état de transition pour l'acier sous test dans HCl 1M en absence et en présence de différents teneurs en extraits aqueux de (a) OLE et (b) FLE.

**Tableau III.3** : Paramètres d'activation pour l'acier dans 1M HCl en l'absence et en présence de diverses teneurs en extraits aqueux de OLE et de FLE.

Inhibiteur	C, mL/mL	Ea, kJ.mol <sup>-1</sup>	ΔHa, kJ.mol <sup>-1</sup>	Ea-ΔHa	-ΔSa, J.mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup>
<b>OLE</b>	0,00	60,83	58,21	2,62	66,49
	0,05	31,39	28,77	2,62	169,95
	0,10	39,22	36,60	2,62	147,68
	0,15	39,66	37,04	2,62	146,06
	0,20	35,02	32,40	2,62	159,84
	0,25	32,20	29,58	2,62	169,77
	<b>FLE</b>	0,00	60,83	58,21	2,62
0,05		28,81	26,19	2,62	75,17
0,10		32,54	29,92	2,62	168,77
0,15		52,58	49,96	2,62	107,45
0,20		23,12	20,50	2,62	195,53
0,25		33,99	31,37	2,62	166,22

### III.2.2. Isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion de l'acier par les extraits aqueux de OLE et FLE est la conséquence de l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement analysées par des isothermes d'adsorption évaluées à la température ambiante.

Dans notre étude, nous avons ciblé les isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin, Temkin et Freundlich pour valider le mécanisme d'adsorption.

Le coefficient de détermination  $R^2$  est utilisé comme un critère de sélection de l'isotherme convenable. Les résultats exprimés en terme de coefficient de détermination sont rassemblés dans le Tableau III.4.

Ce tableau montre que les coefficients de détermination obtenus pour le modèle de Langmuir sont proches de 1. Dans ce cas, l'adsorption des molécules inhibitrices des deux extraits étudiés OLE et FLE obéit au modèle de Langmuir, c'est à dire les molécules inhibitrices se répartissent sur la surface de l'acier sous forme d'une monocouche.

**Tableau III.4:** Coefficients de détermination des isothermes d'adsorption à 298, 308, 318, 328 et 338 K.

<b>R<sup>2</sup><sub>OLE</sub></b> <b>R<sup>2</sup><sub>FLE</sub></b>	<b>T(K)</b>	<b>298</b>	<b>308</b>	<b>318</b>	<b>328</b>	<b>338</b>
<b>Langmuir</b>		0,9978	0,9982	0,9991	0,999	0,9999
		0,9868	0,9948	0,9100	0,9761	0,9989
<b>Temkin</b>		0,2093	0,1125	0,04	0,2686	0,6417
		0,1753	0,3797	0,3697	0,2946	0,7856
<b>Freundlich</b>		0,2093	0,0192	0,0400	0,225	0,5326
		0,1753	0,2635	0,3697	0,2985	0,6757
<b>Frumkin</b>		0,023	0,0332	0,0004	0,1506	0,4445
		0,7916	0,7548	0,2314	0,0003	0,4437

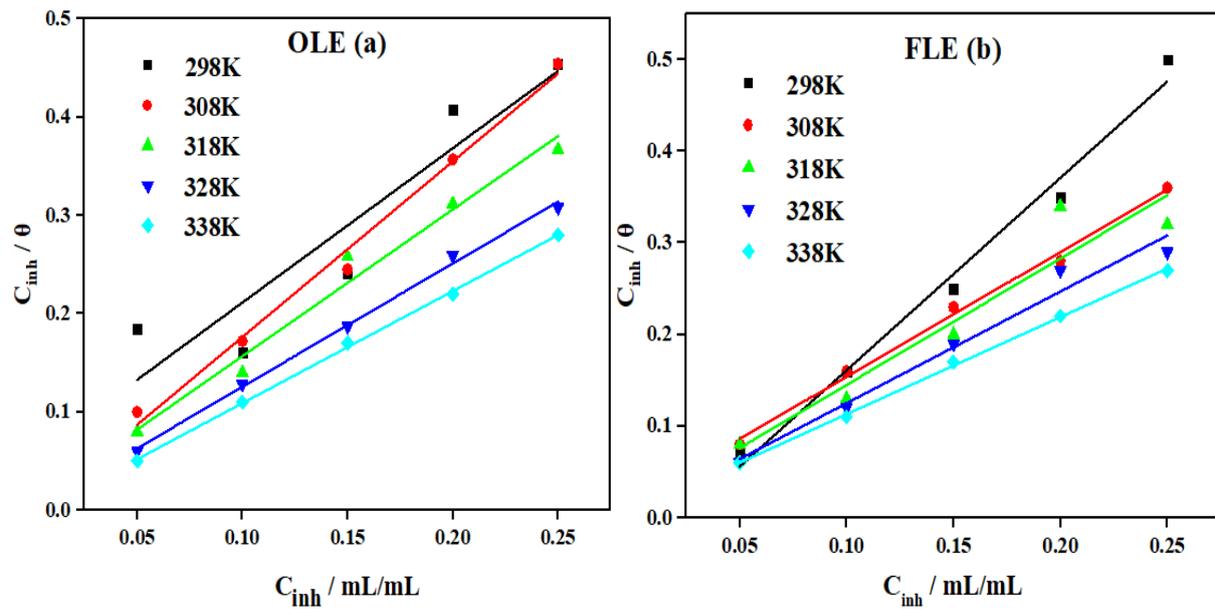
L'isothermes d'adsorption de Langmuir à diverses températures sont regroupées dans la Figure III.10.

A différentes températures (298, 308, 318, 328 et 338 K), le tracé de  $(C_i / \theta)$  par rapport à  $(C_i)$  donne des droites presque parfaites avec un coefficient de détermination proche de l'unité.

La constante d'équilibre a été évaluée en utilisant l'interception des droites  $(C / \theta)$  en fonction de la teneur en extrait.

Les constantes d'adsorption à différentes températures calculées sont résumées sous forme des histogrammes donnés par la Figure III.11.

D'après la Figure III.11, il est à noter que l'OLE et le FLE sont considérablement adsorbés à la surface exposée au milieu agressif, comme en témoigne l'élévation des valeurs de  $K_{ads}$  avec la croissance de la température [35].



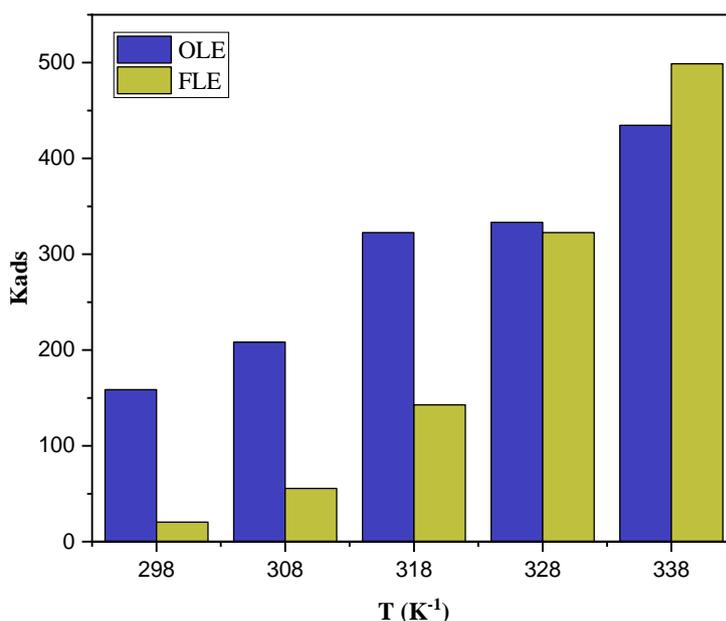
**Figure III.10 :** Isothermes de Langmuir évaluées à partir des tests gravimétriques en présence des extraits de (a) OLE et (b) FLE à différentes températures.

Dans notre cas, les constante d'équilibre du processus d'adsorption obtenues à partir du modèle de Langmuir ne peuvent pas être utilisés pour calculer l'énergie libre de Gibbs et le changement d'enthalpie dans le processus d'adsorption (équation III.10).

$$\Delta G = -R \times T \times \ln (55,5 \times Kads) \quad (III.10)$$

Avec : T est la température absolue (K) ; R : constante des gaz parfaits, Kads : constante d'équilibre du processus d'adsorption.

L'équation III. 10 est utilisée dans le cas de l'adsorption d'un seul type de molécules et non pas pour des systèmes complexes comme les extraits de plantes qui ont une composition très variée et riche composés chimiques [36]. La synergie intermoléculaire des différentes composantes dans les extraits naturels est généralement utilisée pour expliquer leur action inhibitrice.



**Figure III.11 :** Constante d'adsorption  $K_{ads}$  en fonction de la température en présence des extraits l'OLE et (b) FLE sur la surface métallique

### III.3. Résultats de l'analyse UV-VIS

La spectrophotométrie UV-visible est un outil très utile car elle permet la visualisation des bandes d'absorption caractéristiques des molécules.

La Figure III.12 représente les spectres d'absorption UV-visible des extraits aqueux de OLE (a) et de FLE (b) avant et après immersion de l'échantillon métallique, accompagnés en insertion des spectres en mode seconde dérivée (Figure III.12a, 12b).

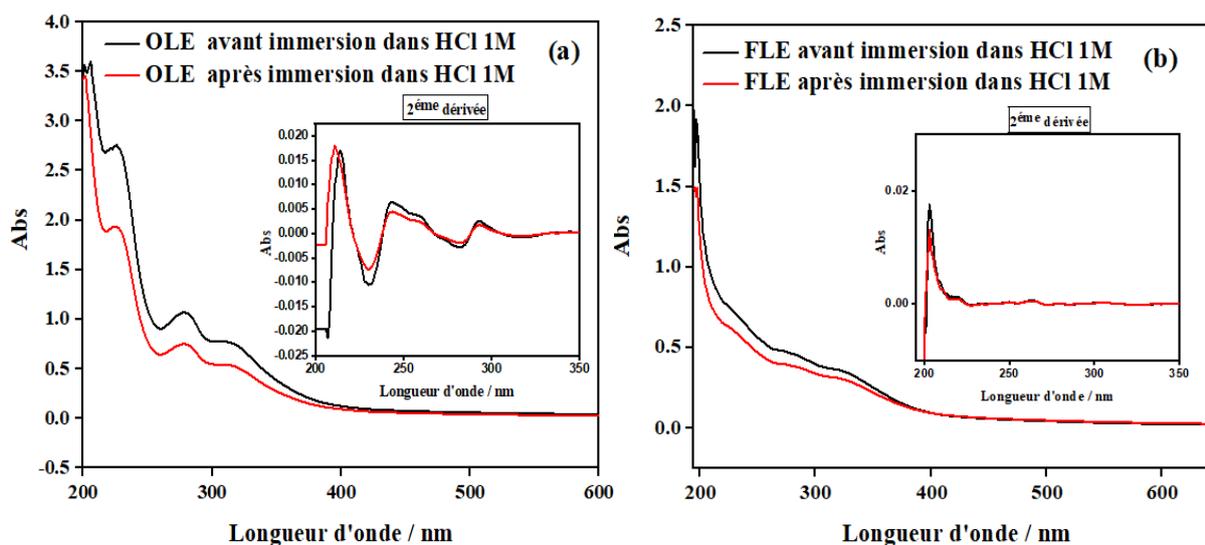
Les spectres en mode dérivée permettent une différenciation plus facile entre les bandes superposées [37]. Par conséquent, ils ont été utilisés pour identifier les positions des bandes.

Pour les solutions d'OLE (avant immersion de l'acier), le spectre d'absorption (Figure III.12a) présente deux bandes à 205 et 230 nm qui sont liées à la transition  $\pi-\pi^*$  des liaisons conjuguées. Deux bandes sont observées à 280 et 317 nm, indiquant respectivement la transition  $n-\pi^*$  des liaisons C=O du cycle aromatique et des liaisons O-H de la structure phénolique.

D'autre part, les spectres UV-Visible de la solution de FLE (Figure III.12b) (avant immersion) présentent trois bandes qui apparaissent à des longueurs d'onde de 227, 280 nm et une bande

large à 327 nm, correspondant respectivement aux transitions  $\pi$ - $\pi^*$ ,  $n$ - $\pi^*$  et la liaison OH (phénol).

Les spectres associés aux extraits aqueux de OLE et FLE après immersion de l'acier révèlent une diminution de l'intensité de l'absorption, indiquant que la concentration des composés chimiques actifs dans les deux solutions a diminué en raison de leur adsorption sur la surface de l'acier [38].



**Figure III.12 :** Spectres UV-Visible de (a) OLE et (b) FLE avant et après immersion de l'acier dans de l'acide chlorhydrique 1M. En encart, les spectres de la dérivée seconde.

#### III.4. Spectroscopie FTIR

La Figure III.13 présente les spectres FTIR qui ont été acquis pour distinguer les différents groupements fonctionnels dans la poudre de OLP et FLP ainsi que dans le film formé à la surface du métal. En encart, les spectres de la dérivée seconde dans la Figure III.13a sont présentés à des fins de comparaison.

La présence de groupes hydroxyle (O-H) dans le OLP a été détectée par une bande intense et large à  $3375\text{ cm}^{-1}$ . L'oléuropéine et l'hydroxytyrosol sont les principaux composés phénoliques présents dans la poudre des feuilles d'olivier, montrent leurs groupements hydroxyle dans la même plage à  $3387\text{-}3225\text{ cm}^{-1}$  et  $3339\text{ cm}^{-1}$ , respectivement [39].

Dans le cas de FLP (Figure III.13b), ces groupes apparaissent à  $3373\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande large pourrait masquer une autre bande attribuée aux groupes N-H des alcaloïdes largement présents

dans les extraits de feuilles. La présence de deux bandes à 2917 et 2849  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'élongation CH symétrique et asymétrique (vCH, alkyle). Les bandes entre 2350 et 2300  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation  $\text{C}\equiv\text{N}$ .

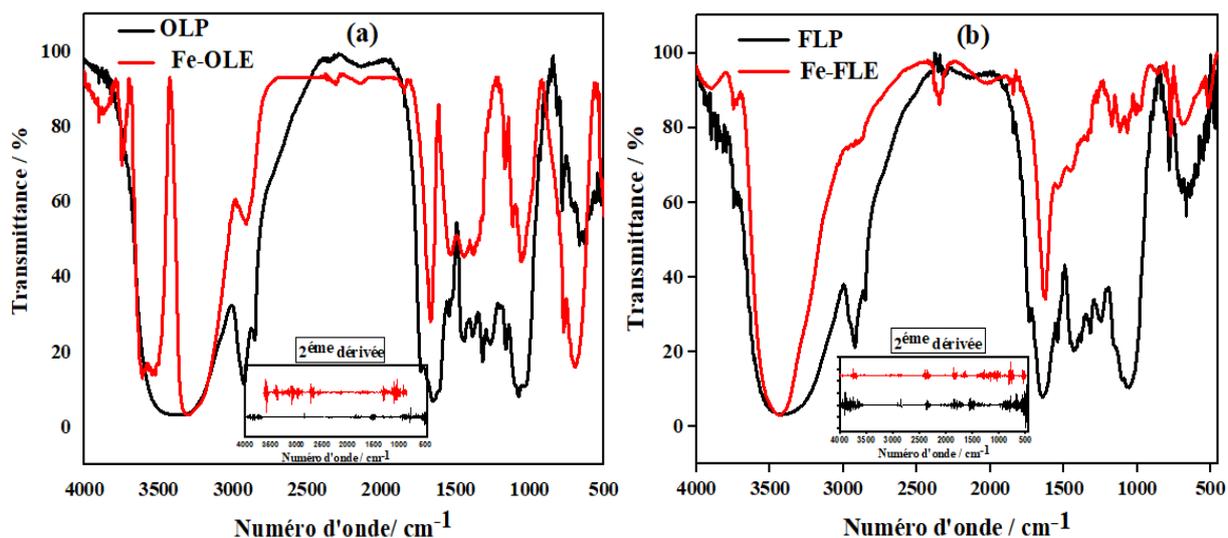
La région de 1760 à 1500  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation  $\text{C}=\text{O}$  des esters, des acides et des carboxylates, ainsi qu'aux vibrations d'élongation  $\text{C}=\text{C}$  de cycle aromatique. Les bandes entre 1200 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuables aux vibrations d'élongation  $\text{C}-\text{O}$  et  $\text{C}-\text{N}$ , ainsi qu'aux vibrations de déformation OH. Les bandes intenses entre 1150 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  sont principalement causées par les vibrations d'élongation  $\text{C}-\text{O}$  endocycliques et exocycliques des glucides [40].

Enfin, les bandes en dessous de 1000  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au groupe aliphatique et aromatique  $\text{C}-\text{H}$ .

À partir des spectres (Figure III.13a,13b), nous pouvons discerner des similitudes dans les spectres FTIR de la poudre et du film raclé de la surface métallique après immersion dans la solution corrosive contenant OLE et OFE, démontrant que les extraits ont été adsorbés sur la surface de l'acier.

Les spectres en mode seconde dérivative ont été utilisé pour mettre en évidence et analyser les différences entre les spectres de la poudre des feuilles et le film formé à la surface de l'acier. Les bandes en mode dérivative sont plus nettes et plus résolues que dans les spectres conventionnels, comme on peut le voir dans la Figure III.13(a, b, encart). La dérivée seconde des spectres FTIR de la poudre et du film formé à la surface de l'acier a révélé des différences significatives et a montré un décalage dans les bandes attribuées aux groupes N-H, O-H,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  et  $\text{C}-\text{N}$ , confirmant l'adsorption de la couche protectrice formée en raison des interactions entre ces groupements fonctionnels et les sites actifs de la surface métallique.

L'adsorption des molécules d'OLE et de FLE sur la surface de l'acier a été précédemment démontrée par les techniques électrochimiques et spectroscopie UV-visible. Ces résultats sont corroborés par FTIR et sa dérivée seconde.

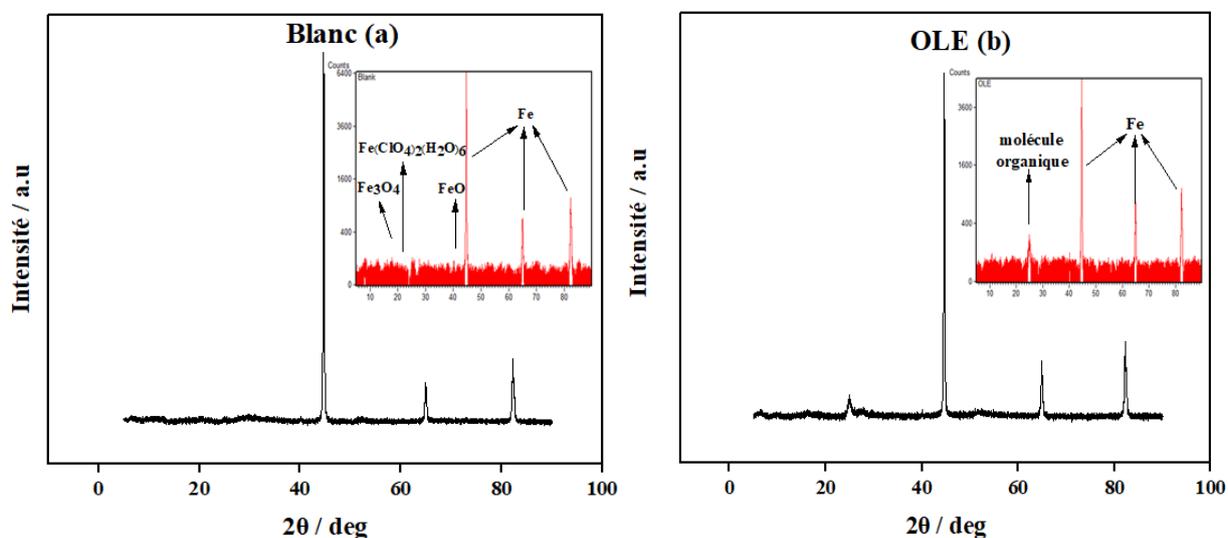


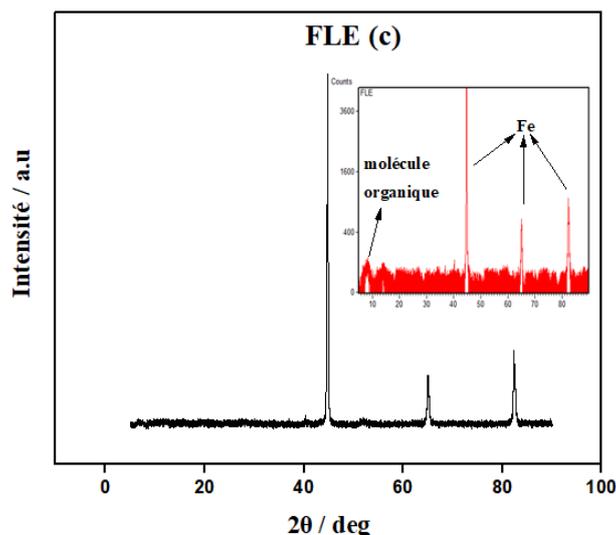
**Figure III.13 :** Spectres FTIR de (a) OLP et Fe-OL adsorbés sur l'acier doux (b) FLP et Fe-FL adsorbés sur l'acier doux. En insertion, les spectres de la dérivée seconde.

### III.5. Résultats DRX

Pour déterminer la structure cristalline des molécules formées à la surface du métal immergé dans le milieu corrosif (1M HCl) en présence et en l'absence d'OLE et de FLE, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée, comme le montre la Figure III.14.

Toutes les informations concernant ces structures cristallines (formule, hkl, système cristallin, pourcentage et référence) correspondant à chaque pic ont été identifiées à l'aide du programme Panalytical X'Pert HighScore.





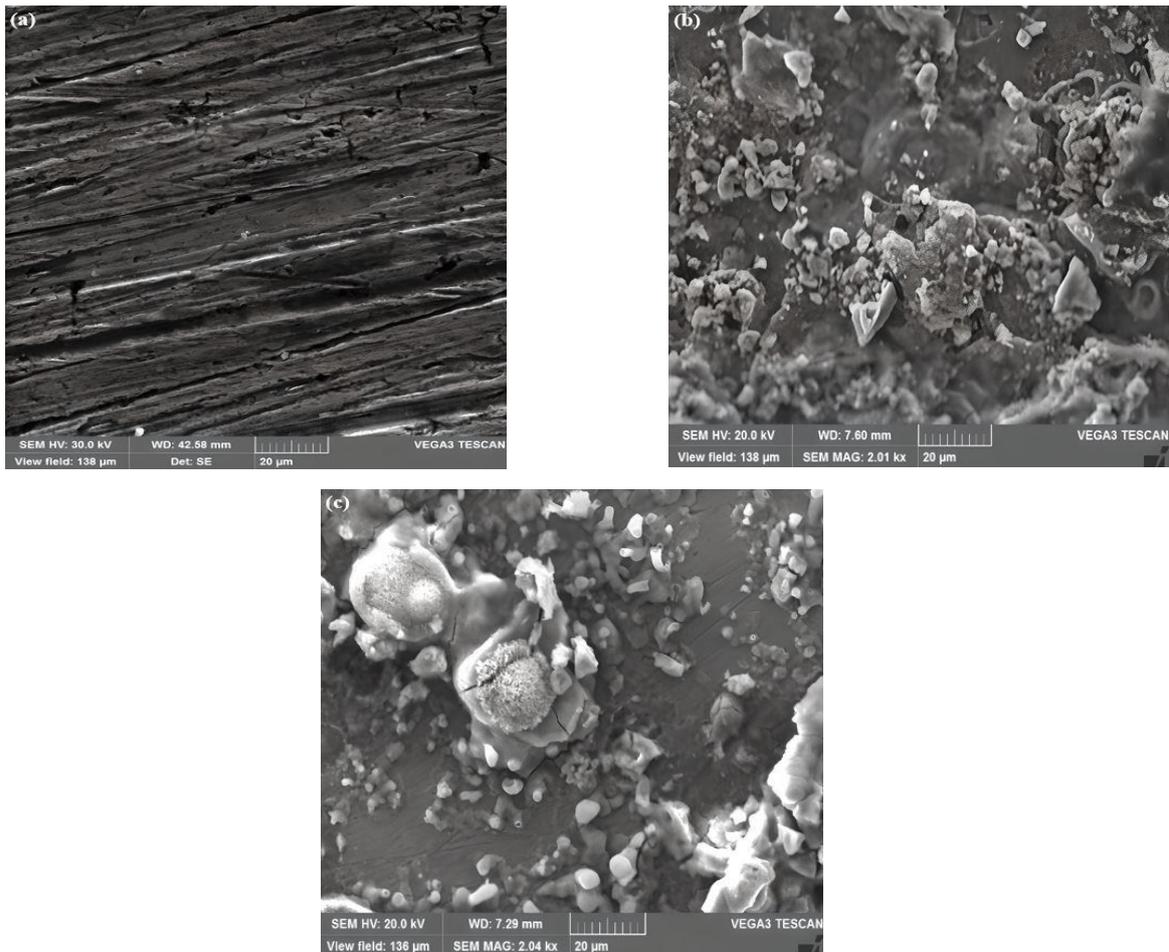
**Figure III.14 :** Diagrammes de diffraction des rayons X de l'acier doux immergé dans des solutions de HCl 1M (a) sans inhibiteurs, (b) avec de l'OLE et (c) avec du FLE.

Les diagrammes obtenus en absence (Figure III.14a) et en présence d'OLE (Figure III.14b) et de FLE (Figure III.14c) montrent un pic de fer cubique (réf. code : 01-087-0721) à  $2\theta = 44,7^\circ$  (1 1 0),  $64,9^\circ$  (2 0 0) et  $82,3^\circ$  (2 1 1) [41]. Les pics caractéristiques à  $2\theta = 19,7^\circ$  (2 1 2),  $22,7^\circ$  (1 1 0) et  $40,2^\circ$  (2 0 0) correspondant à un oxyde de fer orthorhombique ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , réf. code : 01-076-0958), à un chlorate de fer hexagonal hydraté ( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ , réf. code : 01.083.1493) et à un oxyde de fer cubique FeO (réf. code : 01-079-1972), respectivement, sont observés uniquement sur le diagramme DRX de l'acier immergé dans la solution non inhibée et disparaissent pour les deux diagrammes de l'acier immergé dans les solutions inhibées.

En raison de la présence d'une molécule organique, deux pics amorphes apparaissent à  $2\theta = 25,02^\circ$  et  $8,07^\circ$  pour l'OLE et le FLE, respectivement. Ces observations démontrent que la réaction d'oxydation du métal est inhibée et qu'un film protecteur s'est formé à la surface de l'acier.

### III.6. Résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB)

Les surfaces métalliques ont été examinées à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) après avoir été immergées pendant 4 heures dans la solution de HCl 1M et dans des solutions inhibées, comme le montre la Figure III.15.



**Figure III.15 :** Images MEB de l'acier doux immergé dans des solutions de HCl 1M (a) sans inhibiteurs, (b) avec OLE et (c) avec FLE.

En absence d'inhibiteurs, en raison d'une attaque agressive par le HCl, la figure III.15a révèle une surface fortement endommagée, avec la présence de microfissures et de microcavités. Les observations au MEB en présence d'OLE (Figure III.15b) et de FLE (Figure III.15c) montrent que la surface devient plus lisse et que la formation d'une couche inhibitrice réduit l'attaque du milieu corrosif.

### III.7. Analyse de la rugosité de surface (3D)

La topographie de surface 3D obtenue pour les échantillons d'acier immergés dans HCl 1M et dans des solutions inhibées par OLE et FLE ont été obtenus à l'aide d'une plateforme optique de métrologie modulaire Alitsurf 500. Elle permet d'évaluer la qualité des surfaces métalliques. La Figure III.16 montre les profils de topographie 3D représentatives des surfaces.

Ra : Rugosité moyenne arithmétique est la moyenne arithmétique de toutes les distances absolues du profil de rugosité R mesurée à partir de la ligne médiane du profil sur la longueur d'évaluation.

Rz : Rugosité moyenne profondeurs est la moyenne des profondeurs de rugosité de 5 zones d'évaluations successives.

Rt : Rugosité maximale est l'écart vertical entre le point le plus haut et le point le plus bas du profil de rugosité R, sur la longueur totale d'évaluation.

Les paramètres de rugosité Ra et Rz de l'acier après immersion dans HCl 1M étaient de 42 et 185 nm respectivement. La surface métallique devient plus lisse, lorsque OLE est ajouté la solution corrosive et les paramètres de rugosité de la surface métallique sont réduits aux 25 et 161 nm. Tandis que l'ajout de FLE, augmente légèrement les paramètres de rugosité

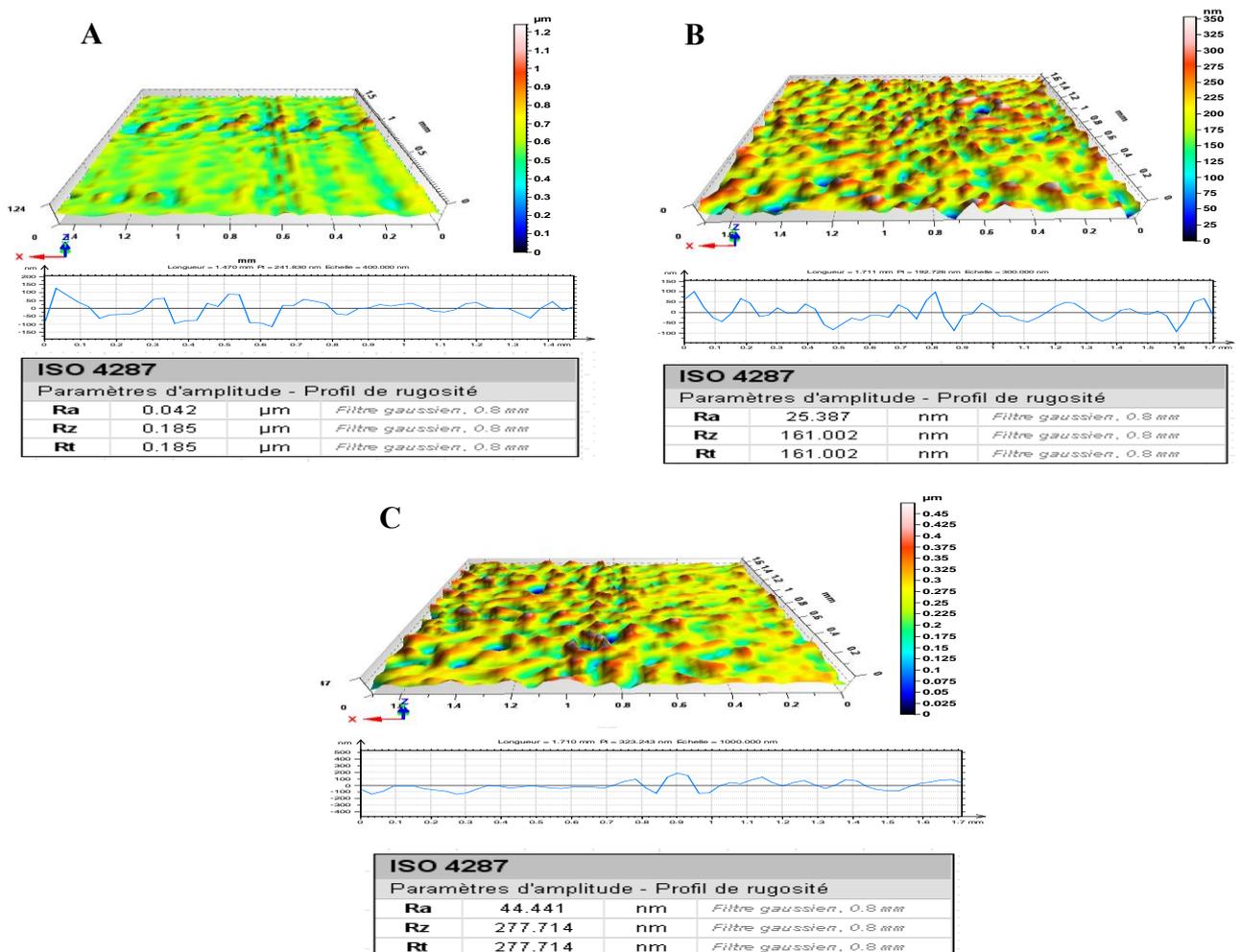
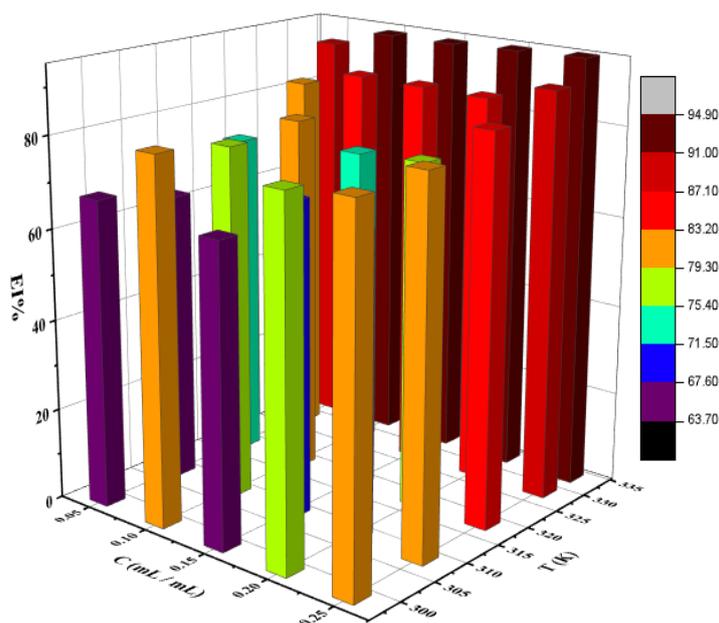


Figure III.16 : Topographies 3D des surfaces des échantillons dans : A) HCl 1M, B) en présence OLE, C) FLE.

### III.8. Etude synergique

Un extrait aqueux des feuilles d'olivier et de figuier 1 :1 (OFLE) a été également examiné dans le même milieu agressif et dans les mêmes conditions de travail et par les mêmes techniques exploitées précédemment.

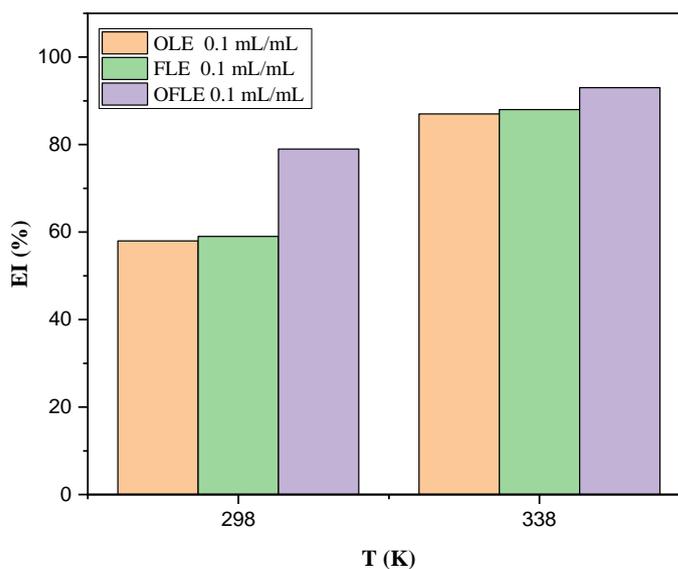
Une étude détaillée par des mesures gravimétriques de l'inhibition de l'acier dans l'acide HCl 1M par OFLE ont permises d'évaluer l'efficacité inhibitrice à différentes teneurs et températures. La Figure III.17 résume les résultats trouvés.



**Figure III.17 :** Diagramme 3D l'efficacité inhibitrice – concentration –température de OLFE

Une comparaison des résultats trouvés pour les trois extraits à une concentration de 0,1 mL/mL à titre indicatif a été réalisée.

La Figure III.18 regroupe les efficacités inhibitrices des trois extraits à une teneur en extraits OLFE de 0,1 mL/mL obtenues par gravimétrie à 208 et 338 K.



**Figure III.18 :** Efficacité protectrice de l'acier en milieu agressif en présence des trois extraits OLE, FLE et OFLE à 298 et 338 K.

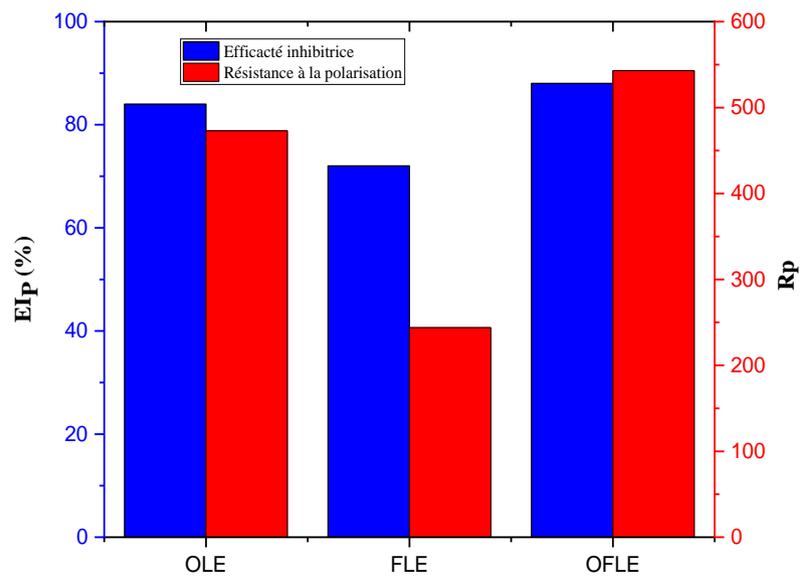
D'après la Figure III.18, on constate que :

- ✓ L'efficacité inhibitrice calculée à partir des mesures de perte en masse de l'extrait OFLE est plus grande que celle obtenue pour les deux extraits OLE et FLE.
- ✓ L'effet synergétique est plus marqué à 298 K, de plus l'acier est bien inhibé en présence de l'extrait aqueux OFLE comparativement avec OLE et FLE séparément.

Les résistances à la polarisation et les efficacités inhibitrices calculées à partir des courbes de polarisation enregistrées en milieu acide en présence des trois extraits à une concentration de 0.1 mL/mL sont données par la Figure III.19.

Les constatations suivantes peuvent être décelées :

- ✓ L'efficacité inhibitrice en présence de l'extrait OFLE est plus élevée que celle obtenue pour les deux extraits OLE et FLE. L'acier est bien inhibé en présence de l'extrait OFLE comparativement en présence de OLE et FLE.



**Figure III.19** : Efficacité inhibitrice et résistance à la polarisation de l'acier en milieu acide en présence des trois extraits OLE, FLE et OFLE.

### III. 9. Calculs théoriques

#### III.9.1. Calculs des paramètres quantiques principales

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : B3LYP-D3), a été utilisée pour évaluer certains paramètres chimiques afin d'obtenir une meilleure compréhension de la relation entre l'efficacité protectrice et la structure moléculaire des deux molécules l'Oléuropéine et le Psoralène (composés majoritaires dans l'extrait de feuilles d'olivier et de figuier respectivement).

Les paramètres chimiques calculés comprennent : l'énergie des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO,  $\Delta E$ , Potentiel chimique ( $\mu$ ), Dureté globale ( $\eta$ ), Mollesse globale (S), Indice d'électrophilie ( $\omega$ ) et Fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ). Les résultats sont présentés dans le Tableau III.5.

**Tableau III.5** : Valeurs calculées de :  $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$ ,  $\Delta E$ , Potentiel chimique ( $\mu$ ), Dureté globale ( $\eta$ ), Mollesse globale (S) et Indice d'électrophilie global ( $\omega$ ) en électronvolts (eV) et Fraction d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) de Oléuropéine et Psoralène.

Molécule inhibitrice	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	$\Delta E$	$\mu$	$\eta$	S	$\omega$	$\Delta N$
Oléuropéine	-5,911	-0,836	5,08	-3,37	2,54	0,39	2,24	0,7138
Psoralène	-6,477	-2,133	4,34	-4,31	2,17	0,46	4,27	0,6209

D'après le Tableau III.5, l'Oléuropéine montre une énergie  $E_{HOMO}$  (-5,911 eV) plus élevée que le Psoralène, (-6,477 eV), indiquant une forte tendance à donner des électrons aux orbitales 3d vides, conduisant potentiellement à une affinité d'adsorption accrue sur la surface métallique.

À l'inverse, le Psoralène présente une valeur d'énergie  $E_{LUMO}$  (-2,133 eV) inférieure à celle de l'Oléuropéine (-0,836 eV) suggérant ainsi une tendance élevée à accepter les électrons libérés des orbitales de fer 3d ou/et 4s remplies, facilitant ainsi un processus d'adsorption efficace par rétro-don.

D'autre part, les deux molécules ont des écarts énergétiques proches et faibles ce qui facilite leurs adsorptions à la surface métallique.

Le potentiel chimique est un indicateur de réactivité. Plus il est élevé, plus la molécule est réactive [42,43]. Le potentiel chimique de l'Oléuropéine (-3,37 eV) est le plus élevé ce qui facilite son adsorption sur l'acier.

De point de vue dureté et mollesse, le Psoralène est un peu plus réactif que l'Oléuropéine.

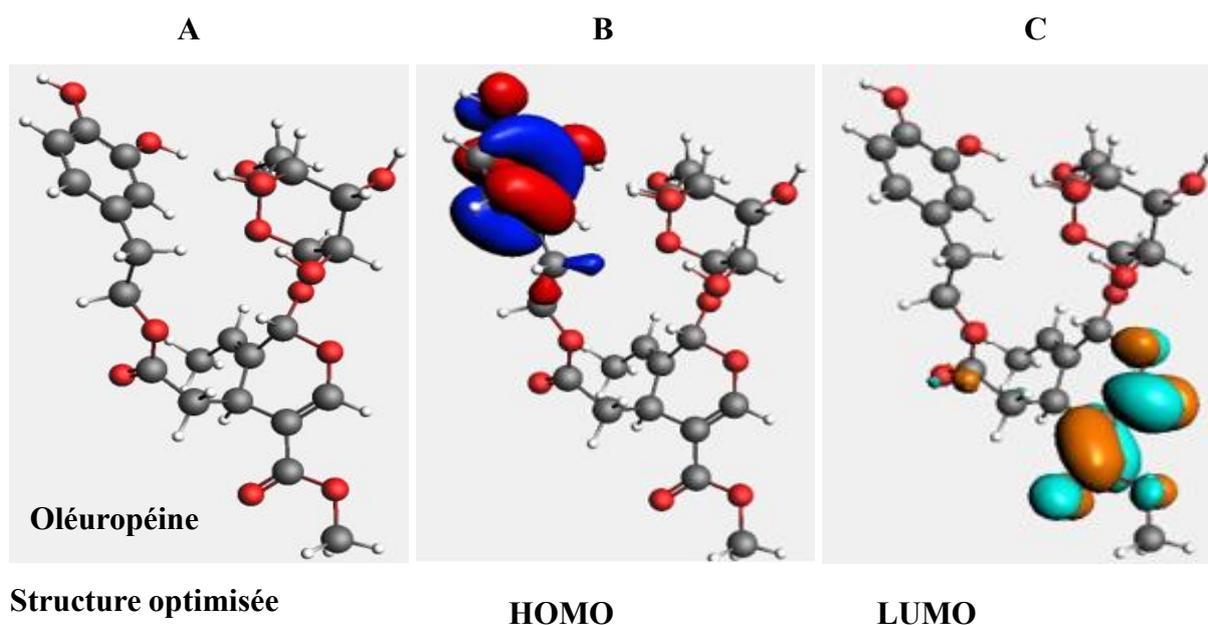
L'indice d'électrophilie ( $\omega$ ) qui est un autre descripteur de réactivité. Il fournit une classification quantitative de la nature électrophile globale d'une molécule, dans une échelle relative. Un bon électrophile se caractérise par une valeur élevée de  $\omega$ , tandis qu'un bon nucléophile se caractérise par une valeur faible de  $\omega$ . Le psoralène est plus électrophile que l'Oléuropéine.

Les valeurs  $\Delta N$ , approuvaient les capacités de transfert d'électrons de l'Oléuropéine et le psoralène vers la surface de l'acier. L'Oléuropéine présente une valeur  $\Delta N$  positive (0,7138) plus élevée que celle du Psoralène (0,6209), ce qui implique un potentiel d'inhibition supérieur. De plus, les deux valeurs  $\Delta N$  sont inférieures à 3,6, ce qui suggère que la capacité d'inhibition augmente en présence de l'Oléuropéine et le psoralène [44-46].

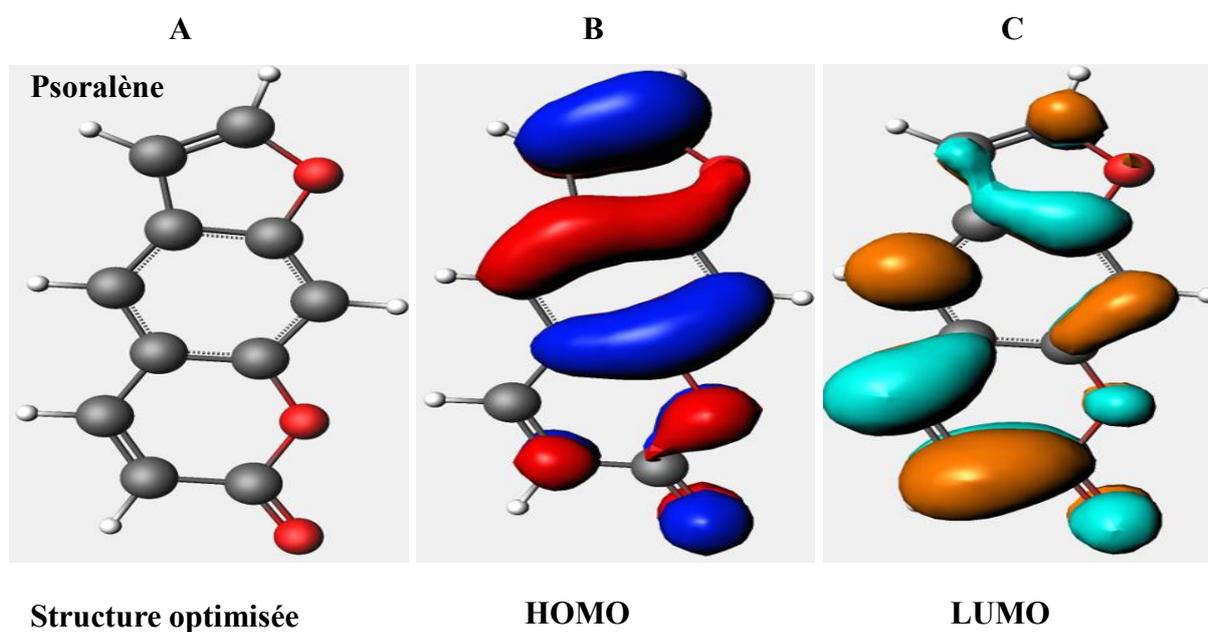
L'isosurface des orbitales moléculaires frontières OMF de L'Oléuropéine et le Psoralène est donnée par les figures III.20 et III.21 (A : structure optimisée, B : HOMO, C : LUMO).

D'après la Figure III. 20B, l'HOMO de l'Oléuropéine est concentré autour des cycles aromatiques et les groupements hydroxyle. Par contre L'HOMO de Psoralène présentait une densité de charge plus élevée autour de l'anneau furane (Figure III. 21B). Probablement, l'adsorption aura lieu entre l'orbitale vacante d du métal et les électrons  $\pi$  des cycles aromatiques, le groupe -OH et les hétéroatomes des deux molécules inhibitrices.

La distribution du LUMO de Oléuropéine (Figure III. 20C) est focalisée autour des atomes d'oxygène dans les groupes carbonyles (groupes esters). Tandis que les surfaces LUMO du psoralène se sont concentrées autour du fragment pyrone (Figure III. 21C). Ce résultat indique que ces sites sont plus susceptibles d'accepter les électrons d'une espèce donnée.



**Figure III.20** : Représentation la Structures optimisées et orbitales moléculaires frontières de l'Oléuropéine.



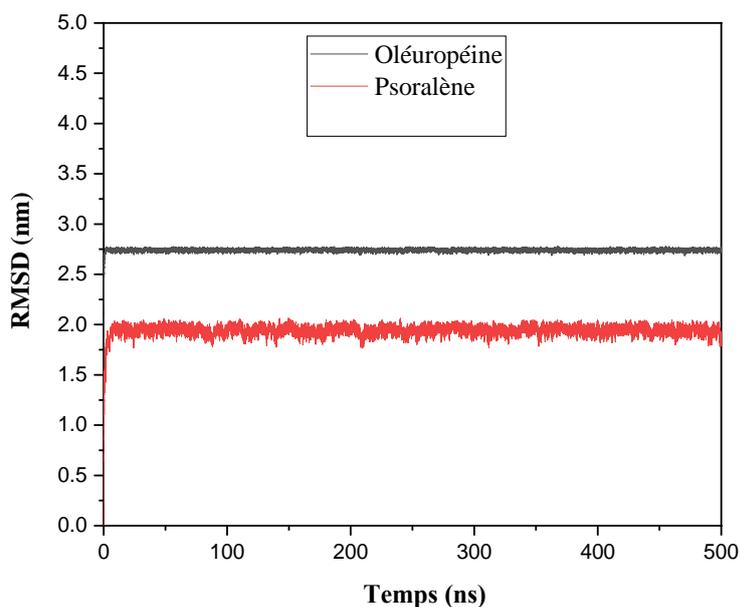
**Figure III.21** : Représentation la Structures optimisées et orbitales moléculaires frontières de Psoralène.

### III.9.2. Dynamique moléculaire

Dans cette étude, nous avons réalisé la dynamique moléculaire pour les complexes composé/surface Fe (110) sur une période de 500 ns. Après l'équilibre, les conformations initiales des simulations dynamiques ont été soumises à des simulations NVT et NPT pendant 2 ns dans les conditions où aucun des complexes ne se dissocie pendant l'ensemble des 500 ns.

L'analyse de la déviation quadratique moyenne (RMSD) est une technique couramment utilisée dans les simulations de dynamique moléculaire pour évaluer la stabilité des systèmes biomoléculaires au fil du temps.

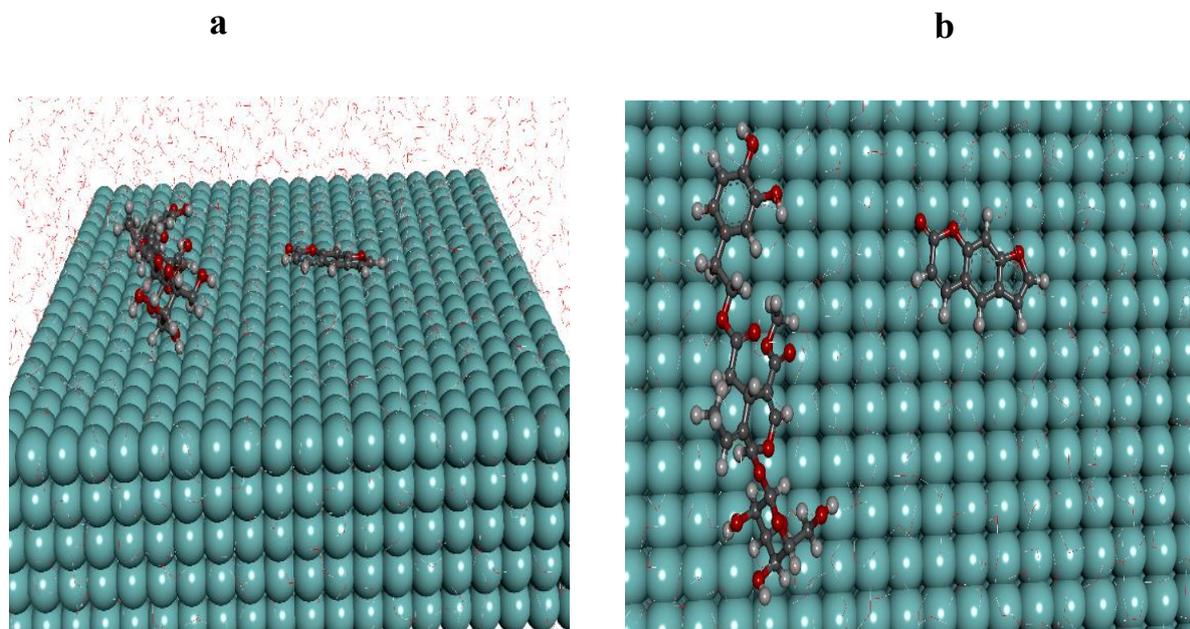
Dans cette étude, RMSD (Figure III.22) des complexes Oléuropéine@fer et Psoralène@fer indique que ces systèmes sont mieux stabilisés après 10 nanosecondes (ns) de temps de simulation. Cela suggère qu'après 10 ns, les complexes étudiés atteignent un niveau de stabilité où leurs structures sont relativement cohérentes et ne fluctuent pas significativement.



**Figure III.22:** Analyse de la déviation quadratique moyenne RMSD pour l'Oléuropéine et le Psoralène.

L'interaction entre les molécules inhibitrices en cours d'investigation et la surface du fer a été examinée utilisant la dynamique moléculaire (MD).

La meilleure configuration d'adsorption à l'équilibre pour le système considéré est représentée dans la Figure III.23. Les résultats obtenus montrent que l'Oléuropéine et le Psoralène sont adsorbés sur la surface métallique par des combinaisons de deux modes d'adsorption verticale et parallèle.



**Figure III. 23 :** Vues de côté (a) et de dessus (b) des configurations d'équilibre finales pour l'Oléuropéine et Psoralène sur Fe (1 1 0).

Les valeurs des énergies d'interaction et de liaison de l'Oléuropéine et de Psoralène à 300 K sont résumées dans le Tableau III.6.

**Tableau III.6 :** Paramètres énergétiques de l'adsorption de l'Oléuropéine et de Psoralène sur le substrat métallique Fe (1 1 0) à 300 K obtenus par DM.

Molécules inhibitrices	$E_{\text{interaction}}$ (KJ/mol)	$E_{\text{liaison}}$ (KJ/mol)
Oléuropéine	-89,95	89,95
Psoralène	-26,92	26,92

Les résultats du Tableau III. 6 dévoile que l'Oléuropéine présente la plus forte valeur d'énergie de liaison, ce qui est attribué au développement d'une couche adsorbée sur la surface de Fe (110).

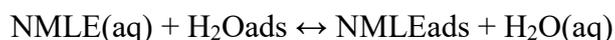
De plus, le signe négatif des énergies d'interaction énonce la spontanéité de l'adsorption des deux molécules mais l'Oléuropéine s'adsorbe plus facilement sur la surface métallique cela peut être expliqué par une valeur plus négative de l'énergie d'interaction (-89,95 kJ/mol) [47].

Les valeurs positives d'énergie de liaison des systèmes montrent que l'Oléuropéine et de Psoralène se fixent efficacement en bloquant la plupart des sites actifs sur la surface de fer. Cela est dû à la fois à leur adsorption à travers de nombreux centres d'adsorption (O, double liaison et systèmes conjugués) et à leur taille moléculaire plus élevée, ce qui peut permettre une meilleure couverture de la surface.

### III.10. Mécanisme d'inhibition proposé

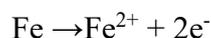
En raison de la composition chimique variée et complexe des extraits aqueux de OLE et FLE, il est impossible de déterminer un mécanisme d'action exacte. Néanmoins, la proposition suivante pourrait fournir une tentative d'explication de leur implication dans la défense contre la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M).

Comme étape initiale, par le biais du mécanisme de chimisorption, les molécules neutres de l'extrait de feuille (NMLE) peuvent être adsorbées sur la surface de l'acier par le détournement des molécules d'eau de la surface suivi d'un partage des électrons entre les hétéroatomes de l'extrait de feuille (O, N, etc.) et le fer :



Sur la base des interactions donneur-accepteur entre les électrons  $\pi$  des cycles aromatiques et les doubles liaisons avec les orbitales d non occupées des atomes de fer de surface, les molécules actives de OLE et de FLE peuvent également adsorber sur la surface de l'acier. L'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'élévation de la température, ainsi que les observations UV-Vis et FTIR, confirment l'interaction de chimisorption comme un mécanisme de protection la corrosion par l'OLE et le FLE.

Deuxièmement, la surface de l'acier est chargée positivement dans HCl (1M) [48] car elle est entièrement recouverte de cations Fe selon la réaction d'oxydation du fer en présence de protons  $H^+$ , il devient donc difficile pour les molécules protonées à s'adsorber sur la surface de l'acier (répulsion électrostatique).



Cependant, la présence des anions chlorure négatifs avec un degré d'hydratation plus faible crée un excès de charge négative vers la solution [49]. Dans cette situation, les molécules d'OLE et de FLE dans leur état protoné peuvent se lier à la couche préexistante à base de chlorure sur le substrat métallique via des interactions électrostatiques [50].

L'adsorption des composés d'OLE et de FLE sur l'acier peut se produire soit par adsorption physique, soit par adsorption chimique, soit par un mode mixte (action synergique des deux).

### III.11. Une brève étude comparative

Récemment, la recherche scientifique s'est concentrée sur le développement d'inhibiteurs moins coûteux, plus efficaces et respectueux de l'environnement. Le tableau III.7 présente une comparaison des performances de l'OLE et du FLE en tant qu'inhibiteurs verts de corrosion avec d'autres extraits de plantes en milieu acide.

On peut affirmer qu'une très haute efficacité inhibitrice a été obtenue (dépassant 94%) pour les extraits de feuilles d'olivier et de figuier. Cette efficacité inhibitrice est meilleure ou de mêmes ordre de grandeur par rapport à celle rapportée par des travaux précédents.

De plus, l'OLE et le FLE ont été préparés rapidement à basse température (313K) et en n'utilisant que de l'eau distillée comme solvant d'extraction. Ces inhibiteurs sont non coûteux et respectueux de l'environnement.

**Tableau III.7 :** Comparaison des résultats obtenus pour les extraits de OLE et FLE pour l'acier en milieu acide avec d'autres études antérieures.

Inhibiteur / Milieu corrosif	Solvant/Température	Type d'inhibiteur	Type d'adsorption/ Isotherme	Méthode	EI%	Réf
Feuilles d'olivier / HCl, 1M	Méthanol/Eau (70/30) / 60 °C	Mixte	Physisorption / -	Perte de masse, polarisation et FTIR	89,83	[4]
Feuille d'olivier / HCl, 2M	Eau distillée / 100°C	Mixte	Physisorption / Langmuir	Perte de masse, polarisation et voltammétrie cyclique	93	[51]
Feuille d'olivier / H <sub>3</sub> NSO <sub>3</sub> , 10%	Eau bidistillée / 100°C	Mixte	Physisorption / Langmuir	Perte de masse, polarisation, EIS and EFM	89, 6	[52]
Feuilles d'olivier / Saumure alcaline CaCl <sub>2</sub>	Eau distillée / 70 °C	Anodique	Physisorption_chimisorption / -	Polarisation, EIS et photo micrographique optique	83	[53]
Feuilles d'olivier / Carbonate de chlorure saturé en CO <sub>2</sub>	- / -	Mixte	- / -	Polarisation, EIS et FTIR	95, 78	[54]
Feuilles d'olivier / HCl, 1M	Méthanol/Eau (80/20) / -	Mixte	Physisorption_chimisorption / Langmuir	Perte de masse, polarisation	87,42	[55]
Feuilles d'olivier / HCl, 1M	Eau distillée / 40°C	Mixte	Chimisorption / Langmuir	Polarisation, EIS, Perte de masse, UV-VIS, UV-VIS dérivative, FTIR, FTIR dérivative, MEB DRX et rugosité 3D	93,21	Cette étude
Feuilles de Ficus Carica / milieu pétrolier	Ethanol / 45°C	Mixte	Physisorption / Langmuir	Polarisation	80	[56]
Feuilles de Ficus Carica / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,5M	Ethanol / -	Mixte	Chimisorption / Temkin	Perte de masse, polarisation, EIS, EFM, FTIR et AFM	95,7	[57]

Feuilles de Ficus Carica / 3,5 % NaCl solution saturée de CO <sub>2</sub>	Eau bidistillée / 80 °C	Mixte	Physisorption / Langmuir	Polarisation, EIS, MEB, FTIR et Dynamique moléculaire	90	[58]
Feuilles de Ficus Carica / HCl, 2M	Eau bidistillée / 100°C	Mixte	Physisorption / Langmuir	Perte de masse, polarisation et EIS	87	[59]
Feuilles de Ficus Carica / HCl, 1M	Eau bidistillée / 40°C	Mixte	Chimisorption / Langmuir	EIS, polarisation Perte de masse, UV-VIS, UV-VIS dérivatives, FTIR, FTIR dérivatives, MEB, DRX et rugosité 3D	94,42	Cette étude

**Références**

- [1] A. Zakeri, E. Bahmani, A.S. Aghdam, *Corrosion Communications*. 5 (2022) 25–38.
- [2] P. Vashishth, H. Bairagi, R. Narang, S.K. Shukla, B. Mangla, *J. Mol. Liq.* 365 (2022) 120042.
- [3] H. EL Hassouni, A. Elyousfi, F. Benhiba, N. Setti, A. Romane, T. Benhadda, A. Zarrouk, A. Dafali, *Inorg. Chem. Commun.* 143 (2022) 109801.
- [4] D. Bouknana, B. Hammouti, H. Serghini caid, S Jodeh, A. Bouyanzer, A. Aouniti, I. Warad, *Int. J. Ind. Chem.* 6 (2015) 233–245.
- [5] Y. Kharbach, F.Z. Qachchachi, A. Haoudi, M. Tourabi, A. Zarrouk, C. Jama, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, F. Bentiss. *J. Mol. Liq.* 246 (2017) 302–316.
- [6] M. Zhu, Z. He, L. Guo, R. Zhang, V.C. Anadebe, I.B. Obot, X. Zheng, *J. Mol. Liq.* 342 (2021) 117583.
- [7] X. Li, S. Deng, G. Du, X. Xie, *J Taiwan Inst Chem Eng.* 114 (2020) 263–283.
- [8] A. Pal, C. Das, *Inorg. Chem. Commun.* 145 (2022) 110024.
- [9] Z. Tao, S. Zhang, W. Li, B. Hou, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 6082–6088.
- [10] K. Alaoui, Y. El Kacimi, M. Galai, R. Tourir, K. Dahmani, A. Harfi, ME. Touhami, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 2389–2403
- [11] M.A. Ismail, M.M. Shaban, E. Abdel-Latif, F.H. Abdelhamed, M.A. Migahed, M.N. El-Haddad, A.S. Abousalem, *J. Surf. Investig.* 12 (2022) 3192.
- [12] D.K. Yadava, M.A. Quraishia, B. Maitib, *Corros. Sci.* 55 (2012) 254–266.
- [13] Z. Kerner, T. Pajkossy, *Electrochim. Acta.* 46 (2000) 207–211.
- [14] Z. Hu, Y. Meng, X. Ma, H. Zhu, J. Li, C. Li, D. Cao. *Duanlin, Corros. Sci.* 112 (2016) 563–575.
- [15] H. Helmholtz, *Studien iiber elektrische Crenzschichten, Ann. Phys. Chem.* 7 (1897) 337.
- [16] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 1670–1681.
- [17] A. Popova, M. Christov, A. Vasilev, *Corros. Sci.* 49 (2007) 3290–3302.
- [18] M. El Faydy, B. Lakhrissi, C. Jama, A. Zarrouk, L.O. Olasunkanmi, E.E. Ebenso, F. Bentiss, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 727–748.
- [19] M.H. Hussin, M.J. Kassim, N.N. Razali, N.H. Dahon, D. Nasshorudin, *Arabian J. Chem.* 9 (2016) 616–624.
- [20] S. Rekkab, H. Zarrok, R. Salghi, A. Zarrouk, L. Bazzi, B. Hammouti, Z. Kabouche, R. Touzani, M. Zougagh, *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (2013) 613–627.
- [21] H. Elmsellem, T. Harit, A. Aouniti, F. Malek, A. Riahi, A. Chetouani, B. Hammouti, *Prot. Meta. Phy.Chem.Sur.* 51 (2015) 873–884.
- [22] T.K. Chaitra, K.N.S. Mohana, H.C. Tandon, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 1026–1038.
- [23] H. Vashisht, S. Kumar, I. Bahadur, G. Singh, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 684–699.

- [24] E. Kruszewska, P. Czupryna, S. Pancewicz, D. Martonik, A. Bukłaha, A. Moniuszko-Malinowska, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 19 (2022) 2526.
- [25] K. Cherrak, M. El Massaoudi, H. Outada, M. Taleb, H. Lgaz, A. Zarrouk, S. Radi, A. Dafali, *J. Mol. Liq.* 342 (2021) 117–507.
- [25] M.T. Saeed, M. Saleem, S. Usmani, I.A. Malik, F.A. Al-Shammari, K.M. Deen, *J. King Saud Univ. Sci.* 31 (2019) 1344–1351.
- [26] A.R. Zadeh, I. Danaee, M.H. Maddahy, *J. Mater. Sci. Technol.* 29 (9) (2013) 884–892.
- [27] S.S. Pereira, M.M. Pegas, T.L. Fernandez, M. Magalhaes, T.G. Schöntag, D.C. Lago, L.F. de Senna, E. D’Elia, *Corros. Sci.* 65 (2012) 360–366.
- [28] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* 45 (2003) 33–58.
- [29] P. Mourya, S. Banerjee, M. M. Singh, *Corros. Sci.* 85 (2014) 352–363.
- [30] A.E. Fouda, A.M. Al-Bonayan, M. Eissa, D.M. Eid, *RSC Adv.* 12 (2022) 3253–3273.
- [34] C. Mahmoud, E.M. Bouissoui, F. Bouhlal, N. Labjar, I. Merimi, S. Kaya, B. El Ibrahim, M. Chellouli, A. Dahrouch, S. El Hajjaji, *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 10 (2021) 1245–1281.
- [35] H.M. Elabbasy, A.S. Fouda, *Green Chem. Lett. Rev.* 12 (2019) 332–342.
- [36] K. Zhuo, *J. Mol. Liq.* 367 (2022) 120442.
- [37] C.E.E. Grace, M.B. Mary, S. Vaidyanathan, S. Srisudha, *Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 270 (2022) 120830.
- [38] S. Akbarzadeh, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, *J. Mol. Liq.* 297 (2020) 111862.
- [39] M.C. Di Meo, F. Izzo, M. Rocco, A. Zarrelli, M. Mercurio, E. Varricchio, *Infrared Phys. Technol.* 127 (2022) 104439.
- [40] F. Aouidi, N. Dupuy, J. Artaud, S. Roussos, M. Msallem, I.P. Gaime, M. Hamdi, *Ind Crops Prod.* 37 (2012) 292–297.
- [41] P. Muthukrishnan, P. Prakash, B. Jeyaprabha, K. Shankar, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 3345.
- [42] M. Masoud, M. Awad, M. Shaker, M. El-Tahawy, *Corros. Sci.* 52 (2010) 2387–2396.
- [43] M. Quraishi, R. Sardar, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 425–431.
- [44] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A. Benjelloun, M. Ebn Touhami, *Corros. Sci.* 68 (2013) 223–230.
- [45] H. Ju, Z. Kai, Y. Li, *Corros. Sci.* 50 (2008) 865–871.
- [46] C. Shuangkou, H. Bai, L. Yuanzhi, Y. Wang, Z. Jianfang, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 5400 – 5408.
- [47] M. Beniken, R. Salim, E. Ech-chihbi, M. Sfaira, B. Hammouti, M. Ebn Touhami, M.A. Mohsin, M. Taleb, *J. Mol. Liq.* 348 (2022) 118022.
- [48] A.K. Singh, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1529–1535.
- [49] F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, *Corros. Sci.* 42 (2000) 127–146.

- [50] A. Dehghani, B. Ramezanzadeh, *Ind Crops Prod.* 193 (2023) 116183.
- [51] A.Y. El-Etre, *J Colloid Interface Sci.* 314 (2007) 578–583.
- [52] H.M. Elabbasy, A.S. Fouda, *Green Chem. Lett. Rev.* 12 (2019) 332–342.
- [53] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, D.E. Abd-El-Khalek, *Desalination.* 278 (2011) 337–342.
- [54] G. Pustaj, F. Kapor, Ž. Veinović, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 7811–7829.
- [55] R. Selaimia, S. Nigri, R. Oumeddour, *Asian J. Research Chem.* 15 (2022) 52–58.
- [56] R.A. Anace, M.H. Alzuhairi, H.A. Abdullah, *Asian j. eng. technol. Innov.* 02 (2014) 235–243.
- [57] M.A. EL-Zekred, A.M. Nofal, K. Shalabi, A.S. Fouda, *J. Indian Chem. Soc.* 98 (2021) 100–128.
- [58] T.H. Ibrahim, E.E. Gomes, Ime B. Obot, M. Khamis, M.A. Sabri, *J Adhes Sci Technol.* 31 (2017) 2697–2718.
- [59] T.H. Ibrahim, M. AbouZour, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 6442–6455.

# **CONCLUSION GENERALE**

### CONCLUSION GENERALE

Ce manuscrit porte sur l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux en utilisant les extraits de feuilles d'olivier (OLE), l'extrait de feuilles de figuier (FLE) et un mélange aqueux d'extrait de feuilles d'olivier et de figuier (OFLE) 1 :1, dans de l'acide chlorhydrique 1M.

Les données d'impédance électrochimique révèlent que la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) augmente, tandis que la capacité de la double couche diminue, ce qui entraîne une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'accroissement de la concentration. Cela confirme l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier et la formation d'un film protecteur.

Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que l'ajout de OLE, FLE et OFLE réduit les densités de courant cathodique et anodique.

De plus, le déplacement de  $E_{corr}$  vers des valeurs plus positives (avec un changement inférieur à 85 mV) rend l'acier plus noble dans les solutions inhibées. Les trois extraits agissent comme inhibiteurs de type mixte.

Les résultats obtenus par gravimétrie suggèrent que l'efficacité inhibitrice et la réduction de la corrosion de l'acier sont améliorées par l'augmentation de la température et l'ajout de différentes concentrations de OLE, FLE et OFLE.

Une couche persistante formée par adsorption chimique à la surface de l'acier, dont l'efficacité inhibitrice augmente avec la température, est supposée être responsable de ce comportement.

Les énergies d'activation en présence des inhibiteurs sont inférieures à celles obtenues en leur absence, suggérant ainsi que l'activité inhibitrice des molécules inhibitrice des extraits de OLE, FLE et OFLE sur la surface de l'acier suit probablement un processus d'adsorption chimique.

Le processus de dissolution de l'acier est endothermique confirmé par les valeurs positives des enthalpies ( $\Delta H_a$ ) et la dissolution de l'acier doux sera plus difficile en présence de OLE, FLE et OFLE.

L'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface métallique est obéie à l'isotherme de Langmuir par formation d'une monocouche.

L'analyse FTIR, la dérivée FTIR, l'analyse UV-Visible et la dérivée UV-Visible révèlent l'existence de groupes fonctionnels responsables de l'adsorption des molécules sur la surface métallique.

## CONCLUSION GENERALE

---

Les analyses MEB et DRX ont prouvé la formation d'une couche inhibitrice la surface métallique.

Les simulations par dynamique moléculaire ont fourni des informations pertinentes sur le comportement de l'oleuropéine et le psoralène ciblé comme composés phytochimiques actifs présents dans l'extrait des feuilles d'olivier et de figuier.

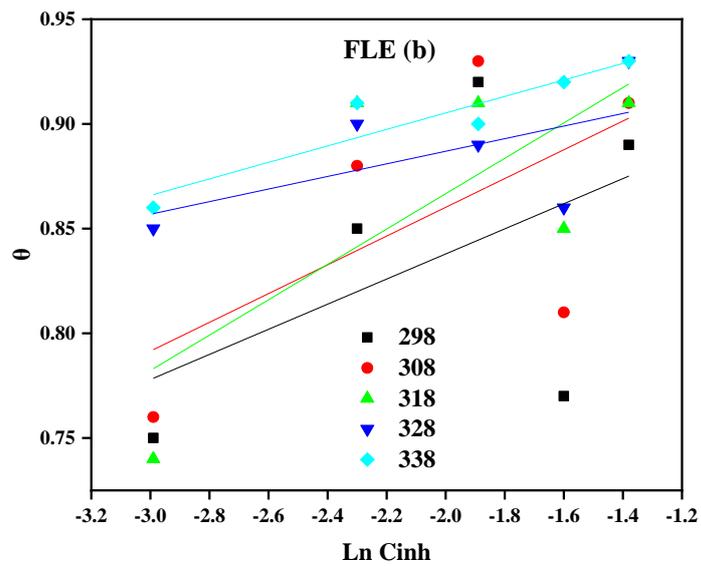
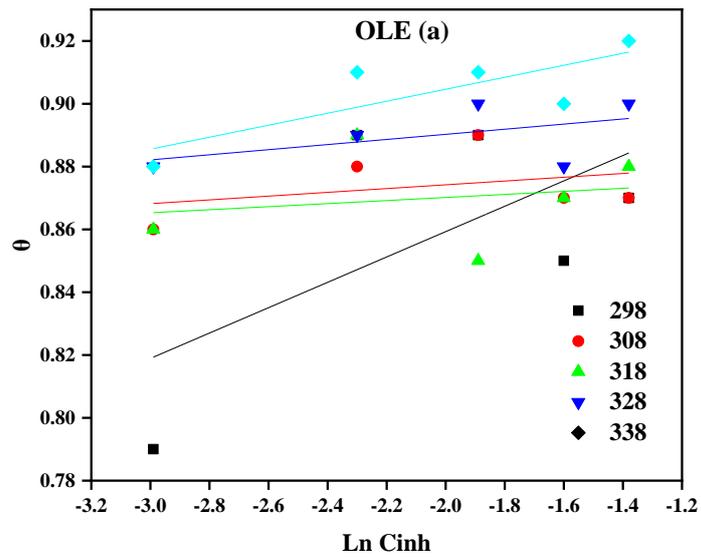
Les valeurs positives d'énergie de liaison des systèmes étudiés montrent que les molécules testées se fixent efficacement à la surface du l'acier et bloquent la plupart des sites actifs sur la surface de fer. Cela est dû à la fois à leur adsorption à travers de nombreux centres d'adsorption (O, double liaison et systèmes conjugués) et à leur taille moléculaire plus élevée, ce qui peut permettre une meilleure couverture de la surface. Ces résultats ont renforcé les résultats expérimentaux.

Les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques, gravimétriques et par la dynamique moléculaire sont en bonne concordance.

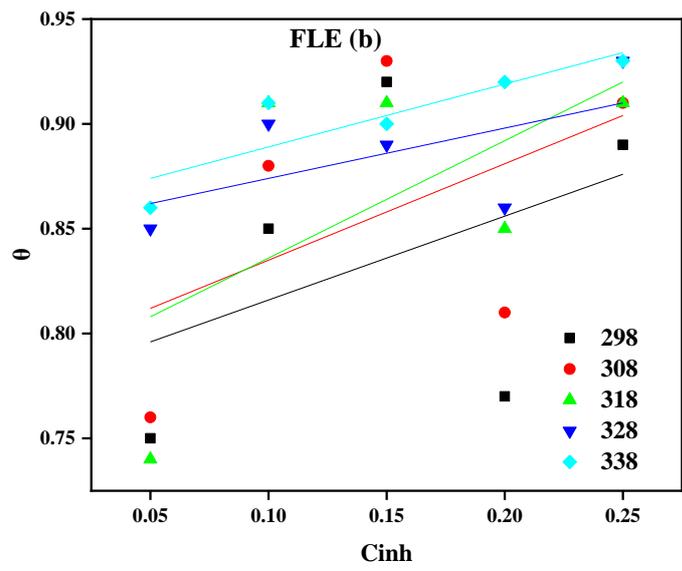
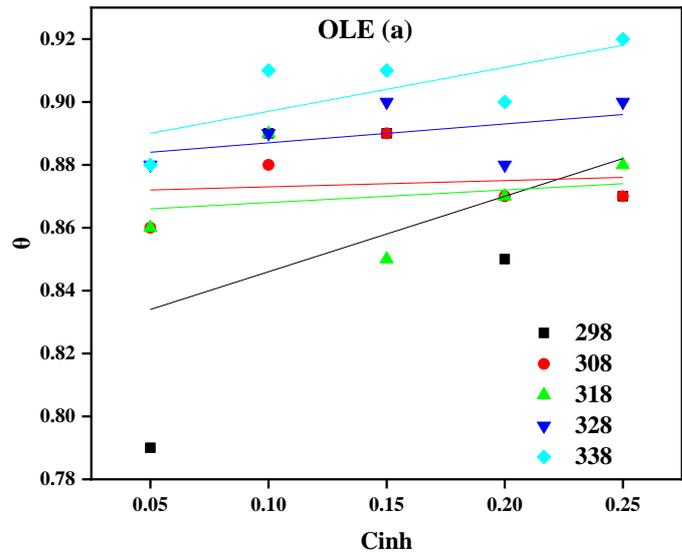
Quelques perspectives sont envisagées pour la poursuite de cette recherche :

- ✓ Analyser les extraits des feuilles d'olivier et de figuier par la chromatographie à haute performance (HPLC) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS
- ✓ Suivre de la stabilité des ces inhibiteurs verts en fonction du temps.
- ✓ -Utiliser d'autres techniques pour la caractérisation de la surface métallique : telles que la spectroscopie des photoélectrons (XPS), mesure de l'angle de contact.
- ✓ Elargir le travail pour différents types de métaux ans différents milieux corrosifs.
- ✓ Faire une évaluation technico-économique pour une éventuelle exploitation industrielle des inhibiteurs étudiés.

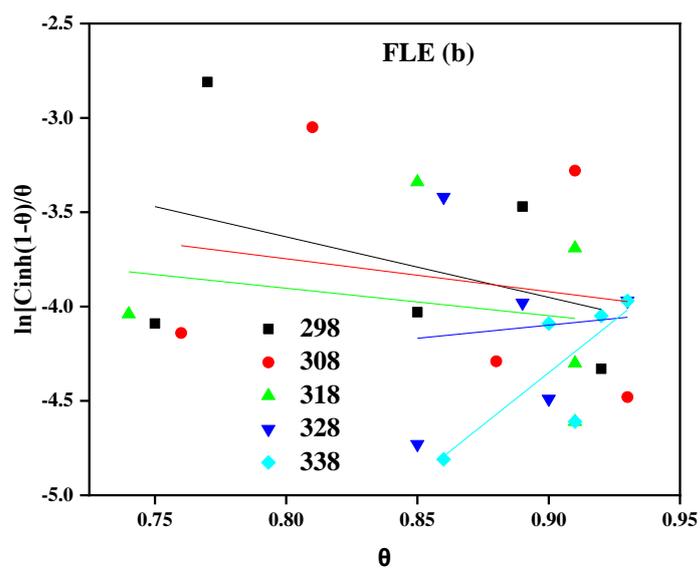
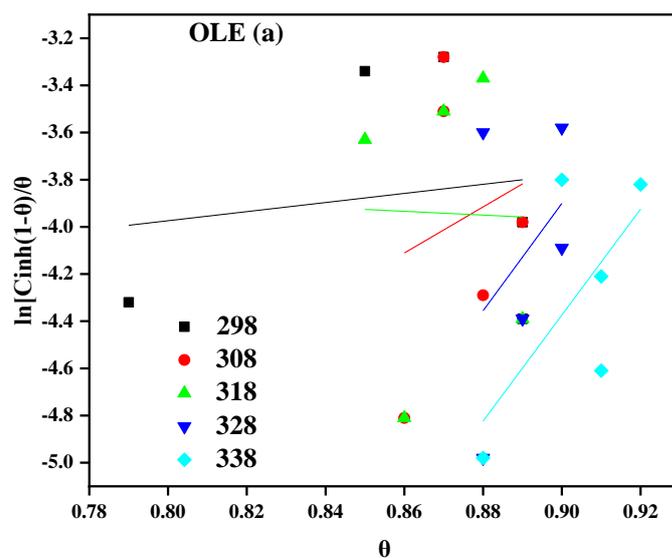
# **ANNEXE 01**



**Figure 1** : Isothermes de Temkin évaluées à partir des tests gravimétriques en présence des extraits de (a) OLE et (b) FLE à diverse températures.



**Figure 2 :** Isothermes de Freundlich évaluées à partir des tests gravimétriques en présence des extraits de (a) OLE et (b) FLE à diverse températures.



**Figure 3** : Isothermes de Frumkin évaluées à partir des tests gravimétriques en présence des extraits de (a) OLE et (b) FLE à diverse températures.