

Mémoire de Master

Présenté par :

- **CHIAD Faiza**

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Thème :

Protection de l'acier doux contre la corrosion par un inhibiteur vert

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} IMLOUL Tayakout	Chimie	Président
M ^{me} HAMOUMA Ouezna	Chimie	Examineur
M ^{me} AIT AHMED Nadia	Chimie	Encadrant
M ^{elle} NASRI Katia	Chimie	Co-encadrant

2024-2025

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Électrochimie, Corrosion et de Valorisation Énergétique (LECVE) de l'Université Abderrahmane Mira de Bejaïa.

À l'issue de ce mémoire, il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, à sa réalisation, que ce soit par leur enseignement, leurs conseils ou leurs encouragements.

Au terme de ce travail, je remercie Dieu de m'avoir donné le courage et la volonté de mener à bien ce mémoire.

*Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à Madame **AIT AHMED Nadia**, professeure à l'Université Abderrahmane Mira de Bejaïa, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe, ainsi que pour son encadrement rigoureux, sa disponibilité et la valeur de ses conseils tout au long de ce travail.*

*J'exprime également toute ma reconnaissance à la doctorante **Nasri Katia** pour le suivi de ce travail. Sa patience, ses conseils et ses encouragements m'ont permis de concrétiser ce travail.*

*Mes remerciements vont également à Madame **IMLOUL Tayakout** d'avoir accepté de présider le jury, ainsi qu'à Madame **HAMOUMA Ouezna**, pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire.*

Je remercie chaleureusement l'ensemble des enseignants, le personnel administratif du Département de Chimie, ainsi que toutes les personnes ayant contribué à ma formation, depuis l'école primaire jusqu'à l'université.

*Mes vifs remerciements vont aussi, et surtout, à **mes parents**, qui m'ont énormément aidée par leur soutien moral précieux tout au long de ma formation.*

Enfin, un grand merci à toutes celles et ceux qui, bien que non cités nominativement, ont, d'une manière ou d'une autre, apporté leur aide précieuse à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Avec l'aide d'Allah, le Tout-Puissant, ce travail a pu être mené à son terme.

Je le dédie à toutes les personnes qui me sont chères :

Aux deux êtres les plus précieux au monde, qui ont donné un sens à ma vie et qui m'ont soutenue, jour et nuit, tout au long de mon parcours :

À mes très chers parents, pour leur amour inconditionnel, leur soutien sans faille et leur confiance indéfectible.

*Merci papa, merci maman. **Que Dieu vous protège.***

À mon cher frère Faouzi, à ***ma petite sœur Mouna***, ainsi qu'à ***ma grande sœur Lina*** et à sa fille ***Alicia***.

Vous avez été ma source de motivation quand tout semblait difficile. Merci d'être là, tout simplement.

À toute ma famille

À toutes mes amies et tous mes amis

À mes professeurs

À tous ceux qui m'aiment

À tous ceux que j'aime

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

Références bibliographiques

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.Introduction.....3

I.2. Généralités sur les aciers au carbone.....3

I.3. Généralités sur le phénomène de la corrosion.....4

I.4. Processus de corrosion.....4

I.4.1. Corrosion chimique.....4

I.4.2. Corrosion électrochimique.....4

I.5. Aspect morphologique de la corrosion.....7

I.5.1. Corrosion uniforme.....7

I.5.2. Corrosion localisée.....7

I.6. Facteurs environnementaux influençant la corrosion des aciers.....8

I.7. Conséquences de la Corrosion.....8

I.7.1. Détérioration des matériaux métalliques.....8

I.7.2. Altération des propriétés physico-chimiques.....9

I.7.3. Répercussions économiques et environnementales.....9

I.8. Protection contre la corrosion.....9

I.9. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion.....10

I.9.1. Propriétés d'un inhibiteur de corrosion.....10

I.9.2. Classification des inhibiteurs.....	11
I.9.2.1. Par domaine d'application.....	11
I.9.2.2. Par réaction électrochimique partielle.....	11
I.9.2.3. Par mécanisme réactionnel.....	12
I.9.3. Principaux critères de choix d'un inhibiteur de corrosion efficace.....	13
I.9.3.1. Inhibiteurs verts.....	14
I.9.3.2. Application des extraits de plantes en tant qu'inhibiteurs de corrosion.....	15
I.9.4. Smyrniium Olusatrum (Maceron).....	16
I.9.4.1. Description de la plante.....	16
I.9.4.2. Applications de Smyrniium olusatrum.....	17
I.9.4.3. Études antérieures sur Smyrniium olusatrum.....	17
I.9.4.4. Choix du smyrniium olusatrum.....	18

Références

Chapitre II : Conditions Expérimentales et Techniques d'analyse

II.1. Introduction.....	19
II.2. Conditions expérimentales.....	19
II.2.1. Préparation de l'inhibiteur naturel à base d'extrait de Smyrniium olusatrum.....	19
II.2.1.1. Matériel végétal.....	19
II.2.1.2. Extractions.....	19
II.2.2. Préparation de la solution corrosive.....	20
II.2.3. Appareillage électrochimique.....	20
II.2.3.1. Cellule électrochimique.....	20
II.2.4. Méthode gravimétrique.....	21
II.2.5. Méthodes électrochimiques.....	22
II.2.5.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	22
II.2.5.2. Courbes de polarisation.....	22

II.2.5.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	23
II.2.6. Spectroscopie Infrarouge (IR).....	24
II.2.7. Analyse par UV-Visible.....	25
II.2.8. La diffraction des rayons X (DRX).....	25
II.2.9. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	25

Références

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1 Introduction.....	27
III. 2. Caractérisation de la poudre des feuilles de maceron par FTIR.....	27
III.3. Mesures de perte de masse.....	28
III.4. Méthodes électrochimiques.....	29
III.4.1. Potentiel en circuit ouvert (OCP).....	29
III.4.2. Courbes de polarisation.....	30
III.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	32
III.5. Isothermes d'adsorption.....	35
III.6. Effet de la température sur l'efficacité de l'inhibition.....	37
III.7. Énergie d'activation.....	39
III.8. Influence du temps d'immersion.....	42
III.9. Caractérisations de la surface.....	44
III.9. 1.Analyse par UV-Visible.....	44
III.9.2. Diffraction par rayon X.....	45
III.9.3. Microscopie à balayage électronique.....	46
III.10. Mécanisme d'inhibition de la corrosion	48

Références

Conclusion Générale.....	50
---------------------------------	-----------

Listes des figures

Chapitre I

Figure. I. 1 : Schéma de la corrosion du fer en présence d'une goutte d'eau, avec les réactions associées à l'anode et à la cathode.....	6
Figure.I.2 : Diagramme de stabilité du fer dans l'eau.....	6
Figure. I.3 : Corrosion généralisée (a) et son mécanisme (b).....	7
Figure. I. 4 : Corrosion par piqûres (a) et son mécanisme (b).....	7
Figure. I. 5 : Causes environnementales de la corrosion des métaux.....	8
Figure. I.6 : Mesures de prévention de la corrosion.....	10
Figure. I.7 : Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur a) Anodique, b) Cathodique, c) Mixtes.....	12
Figure. I. 8 : Illustration des mécanismes de physisorption et de chimisorption à l'interface entre la surface du substrat (adsorbant) et les molécules adsorbées (adsorbat).....	12
Figure. I. 9 : Matériaux naturels utilisés comme inhibiteurs de corrosion écologiques.....	15
Figure. I.10 : Différentes sources d'inhibiteurs de corrosion verts d'origine naturelle.....	15
Figure. I.11 : <i>Smyrniium olusatrum</i> en période de floraison, (a) : feuilles, (b) : fleurs, (c) : fruits.....	16

Chapitre II

Figure. II.1 : Étapes de préparation de l'extrait de maceron (<i>Smyrniium olusatrum</i>).....	20
Figure. II.2 : Montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.....	20
Figure.II.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.....	23
Figure.II.4 : Schéma d'un diagramme de Nyquist et du circuit équivalent.....	24
Figure.II.5 : Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	24
Figure. II.6 : Spectrophotomètre UV-Visible	25
Figure II. 7 . Appareil de diffractomètre des rayons X.....	25
Figure II.7 . Microscope électronique à balayage (MEB)	26

Chapitre III

Figure. III.1 : Spectre FT-IR de l'extrait de maceron.....	27
---	----

Figure. III.2 : Courbes de perte de masse en fonction du temps pour l'acier doux dans : (a) HCl et (b) NaCl. Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de SOE après 24 h d'immersion dans : (a') HCl et (b') NaCl.....	29
Figure. III.3 : Variations du potentiel en circuit ouvert (OCP) de l'acier XC70 dans : (a) une solution de HCl 0,5 M, (b) une solution de NaCl 3,5 %, à différentes concentrations de l'inhibiteur.....	30
Figure. III.4 : Courbes de polarisation de l'acier XC70 dans les solutions de HCl 0,5 M et de NaCl 3,5 % après 30 minutes d'immersion, en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur.....	31
Figure. III.5 : Courbes de Nyquist pour l'acier doux dans une solution de (a) HCl 0,5 M et (b) NaCl 3,5 %, en absence et en présence de différentes concentrations de SOE, ainsi qu'ajustement du modèle de circuit équivalent (c), à T = 25 °C.....	33
Figure. III.6 : Différents isothermes d'adsorption testés pour l'adsorption de l'extrait de RHA sur l'acier XC70 dans les milieux HCl (0,5 M) et NaCl (3,5 %) à 25 °C.....	36
Figure. III.7 : Courbes de polarisation de l'acier XC70 seul et en présence de SOE à différentes températures : (a) et (b) dans le milieu HCl 0,5 M (seul et avec 0,7 g/L de SOE, respectivement) ; (a') et (b') dans le milieu NaCl 3,5 % (seul et avec 1 g/L de SOE, respectivement).....	38
Figure. III.8 : Courbes d'Arrhenius pour l'acier XC70 dans les milieux : (a) HCl (0,5 M) et (b) NaCl (3,5 %), en absence et en présence de l'extrait de SOE.....	40
Figure. III.9 : Courbes de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ pour l'acier XC70 dans une solution de HCl 0,5 M (a) et de NaCl 3,5 % (b), en présence et en absence de SOE.....	41
Figure. III.10 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC70 seul et en présence de SOE à différents temps d'immersion : (a) et (b) dans le milieu HCl 0,5 M (seul et avec 0,7 g/L de SOE, respectivement) ; (a') et (b') dans le milieu NaCl 3,5 % (seul et avec 1 g/L de SOE, respectivement).....	42
Figure. III.11 : Spectres UV-visible des solutions : (a) HCl 0,5 M contenant 0,7 g/L de SOE et (b) NaCl 3,5 % contenant 1 g/L de SOE, avant et après immersion des plaques d'acier doux XC70.....	44
Figure. III.12 : Diffractogrammes DRX de l'acier doux XC70 après 24 heures d'immersion : (a) milieu HCl 0,5 M sans inhibiteur, (b) milieu HCl 0,5 M avec 0,7 g/L de SOE, (a') milieu NaCl 3,5 % sans inhibiteur, (b') milieu NaCl 3,5 % avec 1 g/L de SOE.....	45
Figure. III.13 : Images MEB de la surface de l'acier XC70 : (a) surface polie de l'acier au carbone ; (b, b') acier au carbone immergé dans une solution de HCl 0,5 M, en absence et en présence de l'inhibiteur SOE ; (c, c') acier au carbone immergé dans une solution de NaCl 3,5 %, en absence et en présence de l'inhibiteur SOE.....	47

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau. II.1 : La composition chimique du substrat utilisé.....	21
---	----

Chapitre III

Tableau. III.1 : Paramètres électrochimiques du substrat dans les solutions de HCl 0,5 M et de NaCl 3,5 %, en absence et en présence de l'extrait de SOE à différentes concentrations.....	32
---	----

Tableau. III.2 : Paramètres d'impédance pour l'acier doux dans les milieux agressifs HCl 0,5 M et NaCl 3,5 %, à 25 °C, en absence et en présence de l'extrait de SOE.....	34
--	----

Tableau. III.3 : Paramètres électrochimiques (E_{corr} , i_{corr} , EI%) de l'acier XC70 en milieux HCl 0,5 M et NaCl 3,5 %, en absence et en présence de l'inhibiteur SOE.....	39
---	----

Tableau. III.4 : Valeurs des paramètres d'activation pour la corrosion de l'acier XC70, en présence et en absence d'inhibiteur, dans des solutions corrosives de HCl 0,5 M et de NaCl 3,5 %.....	41
---	----

Tableau. III.5 : Paramètres électrochimiques (R_s , R_{ct} , n , CPE, EI%) de l'acier XC70 dans les milieux HCl 0,5 M et NaCl 3,5 %, en absence et en présence de l'inhibiteur SOE, selon le temps d'immersion.....	43
---	----

Tableau. III.6 : Résultats de l'analyse EDX de l'acier XC 70 dans des solutions de HCl 0.5 M et NaCl 3.5% en absence et en présence de l'extrait de SOE.....	48
---	----

Tableau. III.7 : Comparaison entre les produits végétaux utilisés dans les études antérieures et ceux employés dans la présente étude.....	49
---	----

Liste des notations et abréviations

β_a	La pente de la branche anodique
β_c	La pente de la branche cathodique
CPE	Capacité de la Double Couche
C_{eau}	La concentration d'eau dans la solution
C_{inh}	Concentration de l'Inhibiteur dans l'Électrolyte
DRX	Diffraction des Rayons X
EDX	Spectroscopie de Dispersion d'Énergie des Rayons X
E_{corr}	Potentiel de Corrosion
E_a	Énergie d'Activation
EI %	Efficacité Inhibitrice
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ΔG°_{ads}	L'énergie libre standard d'adsorption
h	Constante de Planck
ΔH°	L'Enthalpie d'activation
ISO	Organisation internationale de normalisation
i_{corr}	Densité de Courant de Corrosion
i_{corr}^0	Courant de corrosion sans inhibiteur
i_{corr}	Courant de corrosion avec inhibiteur
ISO	Organisation internationale de normalisation
K_{ads}	Constante d'Équilibre du Processus d'Adsorption
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
M_i	Masse de l'échantillon avant test
M_f	Masse de l'échantillon après test
Δm	Perte de Masse
n	Facteur de phase
N	Nombre d'Avogadro
OCP	Potentiel du Circuit Ouvert
Θ	Taux de Recouvrement

R_{ct}	Résistance de Transfert de Charge
R_s	Résistance de l'Électrolyte
R_{ts}⁰	Résistance de Transfert de Charge en Absence d'Inhibiteur
R	Constante des Gaz Parfaits
SOE	Extrait de Smyrnum olusatrum
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
ΔS⁰	L'Entropie d'activation
S	Surface de l'Électrode
t	Temps d'Immersion
T	Température
V_{corr}⁰	Vitesse de Corrosion sans Inhibiteur
V_{corr}	Vitesse de Corrosion avec Inhibiteur

Introduction générale

Introduction générale

L'acier au carbone est largement utilisé dans de nombreux secteurs industriels, notamment les oléoducs, l'aéronautique, le génie civil et la fabrication de machines, en raison de ses excellentes propriétés mécaniques [1,2]. Toutefois, sa grande sensibilité à la corrosion constitue un inconvénient majeur limitant son emploi dans des environnements agressifs.

La corrosion est un processus au cours duquel les métaux et alliages réagissent avec leur environnement, entraînant leur dégradation progressive ainsi que d'importantes pertes de matériau [3-6]. Ce phénomène complexe est influencé par plusieurs paramètres interdépendants, tels que la composition et la structure du matériau, la nature du milieu corrosif, la température ou encore les contraintes mécaniques [7,8].

Les environnements acides sont fréquemment rencontrés dans diverses applications industrielles, notamment lors de la stimulation des puits de pétrole ou du nettoyage chimique des équipements [9,10]. Les milieux salins, en particulier ceux contenant du chlorure de sodium (NaCl), représentent également une menace importante pour les structures exposées, notamment dans les domaines du génie maritime, de l'industrie pétrolière et gazière, de l'automobile et des infrastructures [3,11].

En absence de stratégie de protection adéquate, la corrosion dans ces environnements peut entraîner des coûts économiques élevés et une réduction significative de la durée de vie des installations.

Il est donc essentiel de mettre en place une gestion efficace de la corrosion, fondée sur différentes approches de protection, telles que les revêtements isolants [12–14] ou l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion [15–17].

Ces derniers sont particulièrement utilisés pour protéger les matériaux exposés à des solutions acides ou salines. Cependant, la plupart des inhibiteurs conventionnels présentent des inconvénients majeurs, notamment leur toxicité et leur impact négatif sur l'environnement [18,19]. Cela a conduit à un intérêt croissant pour le développement d'alternatives écologiques, biodégradables et non toxiques. Les extraits d'origine végétale, en plus de leur faible coût et de leur disponibilité, offrent un caractère renouvelable et respectueux de l'environnement [20–23].

Introduction générale

De nombreuses études récentes se sont intéressées à l'utilisation de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion dans divers milieux agressifs. À titre d'exemple, Deghani *et al.* ont étudié l'extrait aqueux de *Tamarindus indica* dans l'acide chlorhydrique [24], Chung *et al.* ont utilisé l'extrait de *Liriope platyphylla* dans l'acide sulfurique [25], El Houda *et al.* ont testé l'extrait de *Trifolium repens* dans une solution de NaCl à 3,5 % [26], tandis qu'A. El-Asri a évalué l'efficacité de *Carissa macrocarpa* dans l'acide nitrique [27]. Par ailleurs, Chu *et al.* ont examiné les extraits de plantes de la famille des Asteraceae comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier Q235 en milieu acide [28].

À notre connaissance, aucune étude antérieure n'a examiné les propriétés inhibitrices des extraits de feuilles de *Smyrniolobos olusatrum* sur la corrosion de l'acier doux en milieu acide (HCl), salin NaCl ou autres environnement agressifs. Dans le cadre de la recherche de solutions respectueuses de l'environnement, cette étude vise à évaluer l'effet inhibiteur de l'extrait de *Smyrniolobos olusatrum* (SOE) sur la corrosion de l'acier XC70 dans des solutions de HCl 0,5 M et de NaCl à 3,5 %. L'efficacité de l'inhibition et la vitesse de corrosion seront évaluées à l'aide de différentes méthodes chimiques et électrochimiques.

Ce mémoire est structuré comme suit :

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les aciers au carbone, les mécanismes de corrosion, ainsi que les principales méthodes de protection, avec un accent particulier sur l'utilisation d'inhibiteurs dits « verts » issus d'extraits de plantes.

Le deuxième chapitre décrit la préparation de l'inhibiteur à partir de l'extrait végétal (SOE), ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour évaluer son efficacité incluant des méthodes électrochimiques (courbes de Tafel, perte de masse), des analyses de surface (MEB, DRX) et spectroscopiques (UV-Visible).

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus dans les deux milieux agressifs (HCl 0,5 M et NaCl 3,5 %), en évaluant l'effet de la concentration de l'inhibiteur, du temps d'immersion et de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité de l'inhibition. Il comporte également une étude du processus d'adsorption ainsi que la caractérisation de surface des échantillons.

Ce travail se conclut par une synthèse générale des résultats obtenus, soulignant les perspectives futures dans le domaine des inhibiteurs verts de corrosion.

Références

- [1] P.D. Desai, C.B. Pawar, M.S. Avhad, A.P. More, *Vietnam Journal of Chemistry*, 61 (2023) 15–42.
- [2] L. Chen, D. Lu, Y. Zhang, *Materials*, 15 (2022) 2023.
- [3] C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, *Journal of Molecular Liquids*, 248 (2017) 927–942.
- [4] N.P. Kaushik, P. Rao, N. Kedimar, S.A. Rao, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 33 (2024) 10885–10894.
- [5] Y. Boughoues, M. Benamira, L. Messaadi, N. Ribouh, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 593 (2020) 1246.
- [6] B. El Ibrahimy, J.V. Nardeli, L. Guo, *ACS Symposium Series*, 1403 (2021) 1–19.
- [7] A. Zakeri, E. Bahmani, A.S.R. Aghdamb, *Corrosion Communications*, 5 (2022) 25–38.
- [8] S. Aftimi, Y. Kerroum, H. Idrissi, R. Boulif, N. Semlal, M. Elhawary, A. Bellaouchou, A.J. Garcia, H.M.A. Amin, M. Boudalia, *Wear*, 562–563 (2025) 205666.
- [9] O.K. Abiola, Y. Tobun, *Chinese Chemical Letters*, 21 (2010) 1449–1452.
- [10] O.K. Abiola, A.O. James, *Corrosion Science*, 52 (2010) 661–664.
- [11] S.V. Yadla, V. Sridevi, M. Lakshmi, S.P.K. Kumari, *International Journal of Engineering Science and Advanced Technology*, 2 (2012) 637–644.
- [12] H.S.S. Aljibori, A.A.H. Kadhum, A.A.H. Al-Amiery, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 12 (2023) 1476–1520.
- [13] M.F. Montemor, *Surface & Coatings Technology*, 258 (2014) 17–37.
- [14] N. Katia, A.A. Nadia, K.I. Hamida, H. Ahmed Hichem, A. Nabila, D. Atmane, C. Carine, E. Marielle, *Journal of the Indian Chemical Society*, 102 (2025) 101544.
- [15] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, *Materials Letters*, 62 (2008) 113–116.
- [16] K.M. Shwetha, B.M. Praveen, B.K. Devendra, *Results in Surface and Interfaces*, 16 (2024) 100258.
- [17] M.A.A. Hatem, G. Ahmed, *CRC Press*, 1^{re} édition, 2021.
- [18] A. Jmiai, B. El Ibrahimy, A. Tara, S. El Issami, O. Jbara, L. Bazzi, *Journal of Molecular Liquids*, 1157 (2018) 408–417.
- [19] O.K. Abiola, N.A. Ndukwe, I.J. Mbonu, A.O.C. Aliyu, I.O. Opalere, *FUW Trends in Science and Technology Journal*, 5 (2020) 122–125.
- [20] K. Hart, A.O. James, *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences*, 5 (2014) 24–29.
- [21] V. Sribharathy, S. Rajendran, *Corrosion*, 7 (2013) 6012–6021.
- [22] A.S. Fouda, H. Tawfik, A.H. Badr, *Advances in Materials and Corrosion*, 1 (2012) 1–21.
- [23] A. Sedik, D. Lerari, A. Salci, S. Athmani, K. Bachari, I. Gecibesler, R. Solmaz, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 107 (2020) 189–200.
- [24] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 102 (2019) 349–377.
- [25] I.M. Chung, V. Hemapriya, S.H. Kim, K. Ponnusamy, N. Arunadevi, S. Chitra, M. Prabakaran, M. Gopiraman, *Chemical Engineering Communications*, 208 (2021) 72–88.
- [26] S.N. El Houda, B. Amel, F. Malika, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 165 (2024) 105771.

Références

- [27] A. El-Asri, M.M. Rguiti, A. Jmiai, R. Oukhrib, H. Bourzi, Y. Lin, S. El Issami, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 142 (2023) 104633.
- [28] C. Tian-Shu, M. Wen-Jie, L. Hui-Zhen, W. Bo-Xin, X. Yu-Qing, L. Bo-Kai, *International Journal of Molecular Sciences*, 26(2) (2025) 561.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction

La corrosion des aciers au carbone, largement utilisés dans l'industrie, constitue un problème critique, particulièrement dans les milieux acides et salins. Cette dégradation entraîne des pertes économiques importantes et pose des risques pour la sécurité. Parmi les solutions développées, les inhibiteurs de corrosion s'avèrent efficaces, mais les composés synthétiques présentent des inconvénients environnementaux. Ainsi, l'intérêt pour les inhibiteurs « verts », issus de sources naturelles, ne cesse de croître.

Ce chapitre présente d'abord une synthèse sur les aciers au carbone et les mécanismes de corrosion dans des environnements agressifs, puis explore les inhibiteurs écologiques comme alternative durable.

I.2. Généralités sur les aciers au carbone

L'acier est un alliage principalement composé de fer (Fe) et d'une faible proportion de carbone (C), généralement comprise entre 0,008 % et 2,14 %. Il contient également des quantités variables d'autres éléments d'alliage, tels que le silicium (Si), le manganèse (Mn), le phosphore (P) et le soufre (S) [1]. Il existe de nombreuses variantes d'acier, qui diffèrent par leur composition chimique et les traitements thermomécaniques qu'elles subissent [2]. Les propriétés mécaniques de l'acier dépendent en grande partie de sa teneur en carbone, généralement inférieure à 2% [3,4].

L'acier au carbone se divise généralement en trois catégories, selon la teneur en carbone : faible, moyenne et élevée [4].

L'acier à faible teneur en carbone, également appelé acier doux, est largement utilisé dans divers secteurs tels que l'automobile, la fabrication de conduites et de tubes, les colonnes de forage, ainsi que dans l'industrie chimique [4-6]. Il contient généralement jusqu'à 0,3 % de carbone en poids, ainsi que de faibles concentrations d'éléments d'alliage comme le manganèse, le soufre, le phosphore et le silicium. Sa faible teneur en carbone lui confère une excellente formabilité, ce qui facilite son usinage par rapport aux aciers plus riches en carbone [7].

L'acier au carbone, largement utilisé dans les environnements industriels en raison de sa disponibilité, de son faible coût et de ses bonnes propriétés mécaniques, il joue un rôle essentiel dans de nombreux procédés de fabrication [8]. Néanmoins, sa forte sensibilité à la corrosion, notamment en milieux acides et salins, représente un défi majeur [8,9]. Cette vulnérabilité à la corrosion génère non seulement des coûts financiers considérables, mais affecte également la durabilité et la fiabilité des installations industrielles [9,10].

I.3. Généralités sur le phénomène de la corrosion

La corrosion est un phénomène naturel au cours duquel les métaux et leurs alliages tendent à revenir à un état plus stable sur le plan thermodynamique, en réagissant chimiquement avec leur environnement. Autrement dit, la plupart des métaux, à l'exception de quelques-uns comme le platine et l'or, se retrouvent dans la nature sous forme oxydée ou sous forme de sulfures, qui sont chimiquement plus stables. Afin d'extraire des métaux purs, des procédés énergétiques sont utilisés dans la plupart des industries, car les métaux extraits de leurs minerais se trouvent dans un état énergétique plus élevé. Ainsi, la corrosion représente le moyen le plus rapide et le plus simple pour les métaux de retrouver leur forme stable d'origine. Cette réaction peut être induite par des facteurs naturels ou des activités humaines. De manière générale, la corrosion est définie comme la dégradation progressive des propriétés d'un métal suite à son interaction avec des agents extérieurs présents dans l'environnement [11-13]. Il a été démontré que la corrosion a des impacts négatifs sur l'environnement et la santé publique [14,15]. Actuellement, les problématiques liées à la corrosion sont prises en compte dans divers secteurs, allant des infrastructures de distribution d'eau potable à celles des systèmes pétroliers et gaziers.

I. 3.1. Processus de corrosion

Les processus de corrosion sont des réactions hétérogènes chimiques et électrochimiques se produisant à la surface du matériau.

I. 3.1.1. Corrosion chimique

La corrosion chimique est une réaction hétérogène entre un métal solide et un réactif liquide ou gazeux. Elle est dite *sèche* lorsque le réactif est gazeux, et implique la formation d'un produit de corrosion en surface dans le cas d'un réactif liquide [16]. Ce type de corrosion, non conductrice d'électricité [17], peut être illustré par l'action de l'oxygène sur le fer : celui-ci forme une couche d'oxyde non étanche sous l'effet de la température, permettant la poursuite de l'attaque jusqu'à destruction complète.

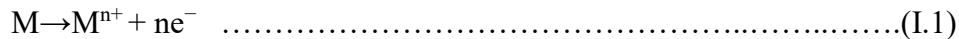
I. 3.1.2. Corrosion électrochimique

Elle se produit en formant une pile lorsqu'il y a une hétérogénéité dans le métal ou le réactif. Appelée aussi corrosion humide [18]. La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant [19] :

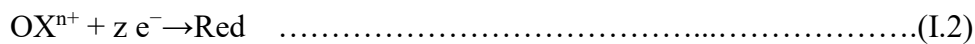
Métal + agent oxydant → métal oxydé + agent réducteur.

La nature électrochimique de la corrosion en milieux aqueux d'un métal M de valence n qui se corrode est le siège de deux réactions simultanées [20] :

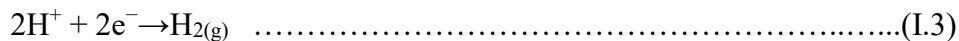
- **La réaction anodique d'oxydation**, qui correspond à la dissolution du métal dans la solution ou l'électrolyte avec libération d'électrons :



- **La réaction cathodique de réduction** d'un oxydant dissous dans la solution s'écrit de manière générale :



- **Réduction de l'hydrogène (dans les milieux acides) :**



Cette réaction se produit dans un milieu acide où des ions hydrogène (H^{+}) sont réduits pour former du gaz hydrogène (H_2) à la surface du métal.

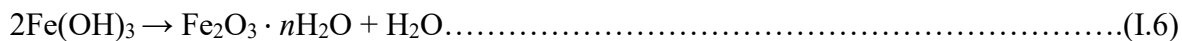
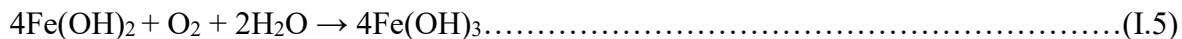
- **Réduction de l'oxygène (dans les milieux neutres ou alcalins) :**



Dans un milieu neutre ou alcalin, l'oxygène dissous (O_2) est réduit à des ions hydroxydes (OH^{-}) à la surface du métal.

- **Formation de la Rouille :**

Les ions ferreux (Fe^{2+}) réagissent avec les ions hydroxyde (OH^{-}) pour former de l'hydroxyde de fer (II), qui s'oxyde ensuite en hydroxyde de fer (III), communément appelé rouille ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) :



La figure. I.1 illustre la corrosion du fer en présence d'une goutte d'eau, ainsi que les deux réactions associées.

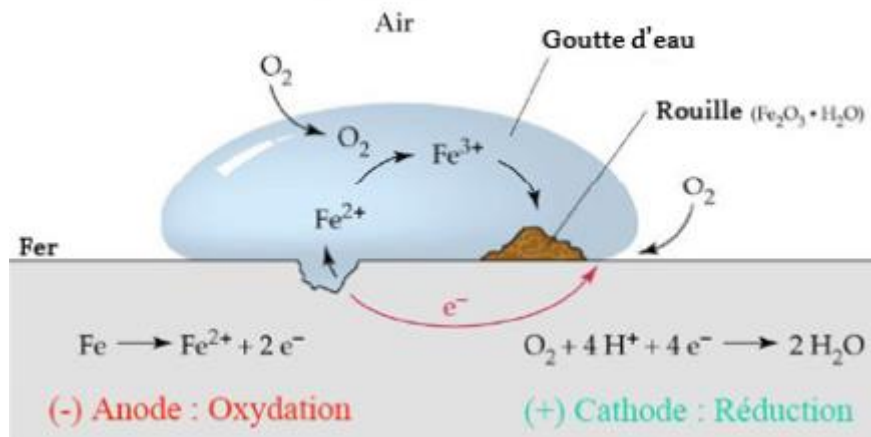


Figure. I. 1 : Schéma de la corrosion du fer en présence d'une goutte d'eau, avec les réactions associées à l'anode et à la cathode [21].

Le diagramme de Pourbaix permet de prévoir les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques présentes dans l'eau, ainsi que leur stabilité comme illustré sur la figure. I.2.

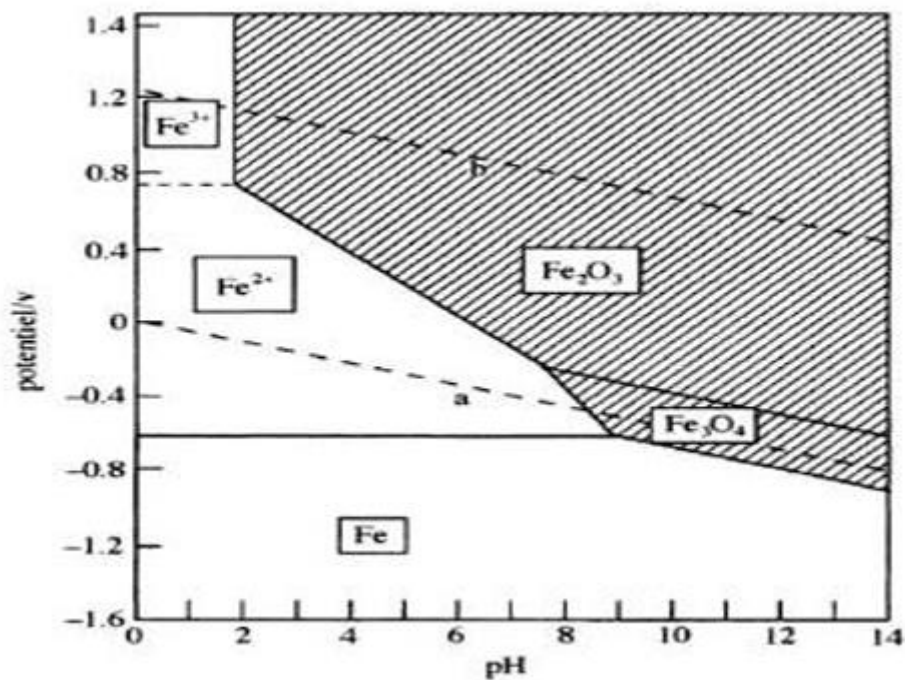


Figure. I.2 : Diagramme de stabilité du fer dans l'eau [22].

En milieu acide, la dissolution du fer est accélérée par la formation des ions Fe²⁺ et Fe³⁺ ce qui provoque l'augmentation du taux de corrosion. Tandis qu'en milieux basiques ou neutres, ces ions se trouvent sous formes d'hydroxydes Fe(OH)₂ et Fe(OH)₃ qui entraînent la passivation de la surface du métal et limitent l'évolution de la corrosion.

I. 3.2 . Aspect morphologique de la corrosion

La corrosion étant fréquemment visuelle, elle peut être divisée, en deux grandes classes :

- Corrosion généralisée (uniforme)
- Corrosion localisée.

I.3.2.1. Corrosion uniforme

Ce type de corrosion se traduit par une attaque régulière et homogène de l'ensemble de la surface métallique [23-25]. La diminution progressive de l'épaisseur du matériau entraîne une perte de résistance mécanique, directement corrélée à la perte de masse (Figure. I.3).

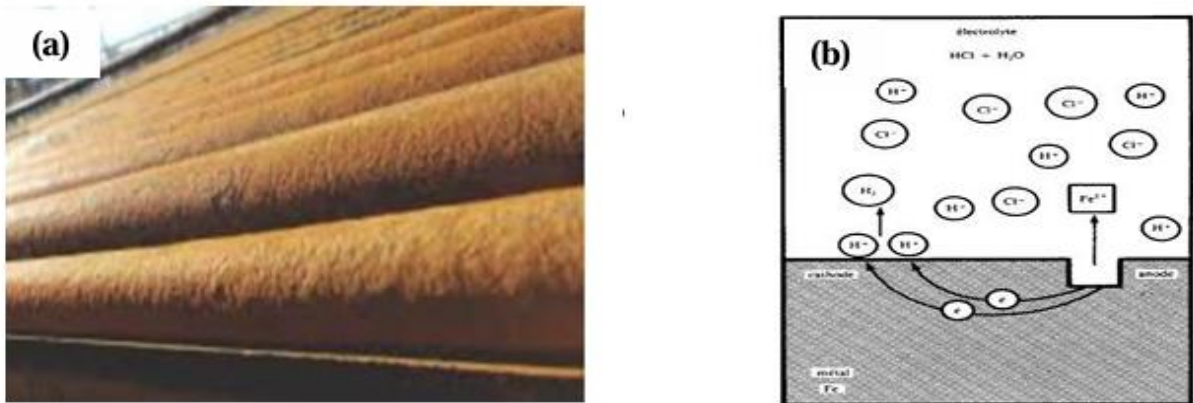


Figure. I.3 : Corrosion généralisée (a) et son mécanisme (b).

I.3.2.2. Corrosion localisée

Contrairement à la corrosion uniforme, l'altération du métal se limite à certaines zones spécifiques, créant des piqûres ou des crevasses [23-25]. Cette forme de corrosion rend la surface irrégulière et peut compromettre rapidement les propriétés mécaniques, même si la perte de masse globale reste limitée (Figure. I.4).

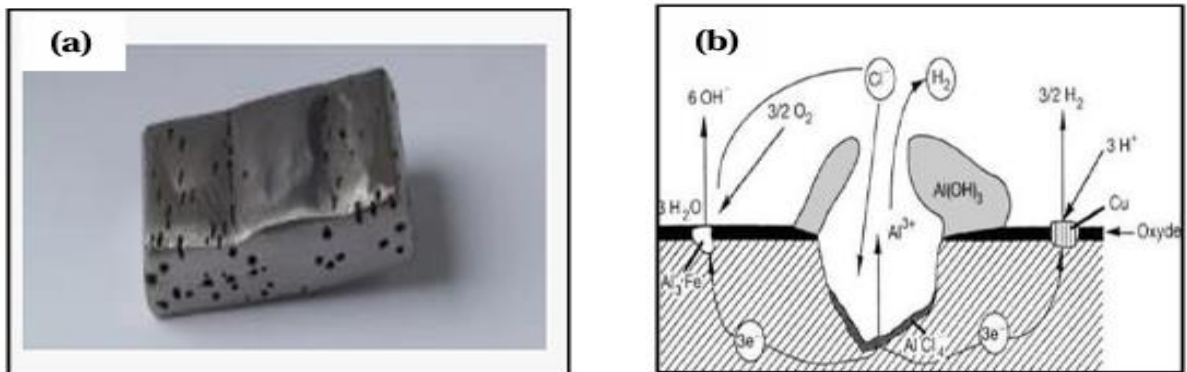


Figure. I. 4 : Corrosion par piqûres (a) et son mécanisme (b).

I.4. Facteurs environnementaux influençant la corrosion des aciers

La corrosion des aciers est un phénomène complexe influencé par une variété de facteurs environnementaux (Figure. I. 5).

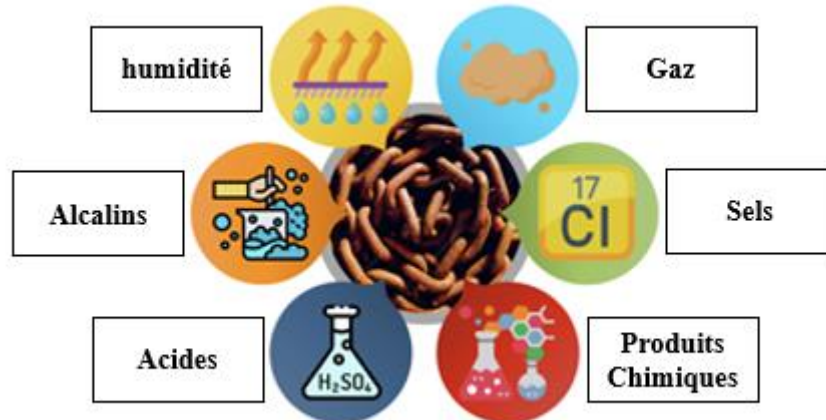


Figure. I. 5 : Causes environnementales de la corrosion des métaux.

Parmi les principaux facteurs, les milieux acides salins [26], la température [27] et le temps [28] jouent un rôle essentiel dans le processus de corrosion. Les milieux acides salins, notamment ceux contenant du chlorure de sodium (NaCl) dissous, accélèrent la dissolution des aciers, en favorisant la formation d'ions métalliques. De plus, la température de l'environnement a un effet direct sur la vitesse de corrosion : plus la température est élevée, plus la réaction de corrosion se produit rapidement. Enfin, le temps d'exposition au milieu corrosif constitue également un facteur déterminant, une exposition prolongée entraînant une progression plus importante du processus de dégradation.

I.5. Conséquences de la Corrosion

La corrosion engendre des altérations structurelles, fonctionnelles, économiques et environnementales [29-33] rendant indispensable la mise en œuvre de stratégies de prévention efficaces.

I.5.1. Détérioration des matériaux métalliques

Parmi les manifestations les plus courantes de la corrosion figure la dégradation progressive des métaux, se traduisant par :

- **Un affaiblissement mécanique** dû à la perte de résistance, compromettant la capacité portante des structures.
- **Une diminution d'épaisseur**, réduisant la durabilité et les performances des composants.

- **L'apparition de fissures et de cavités**, nuisant à l'intégrité structurelle et à l'aspect esthétique des surfaces métalliques.

I.5.2. Altération des propriétés physico-chimiques

La corrosion modifiée également les propriétés fondamentales des matériaux :

- **Une détérioration des performances mécaniques** telles que la ductilité, la résistance à la traction et la flexibilité, rendant les pièces potentiellement inutilisables.
- **Une baisse de la conductivité électrique**, perturbant le fonctionnement des circuits électroniques ou électriques.
- **Une diminution de la résistance à la corrosion**, favorisant une dégradation accélérée dans les milieux agressifs.

I.5.3. Répercussions économiques et environnementales

Les impacts de la corrosion dépassent largement le cadre technique :

- **Des coûts économiques élevés**, liés aux interventions de maintenance, aux réparations ou au remplacement des équipements endommagés.
- **Un risque accru de pannes et d'accidents**, en raison de défaillances soudaines.
- **Des conséquences environnementales**, en lien avec l'utilisation de certains produits anticorrosion potentiellement toxiques pour les sols, les nappes phréatiques ou les écosystèmes aquatiques.

I.6 . Protection contre la corrosion

Le choix des mesures de protection contre la corrosion nécessite une compréhension approfondie des mécanismes de corrosion, des facteurs qui y contribuent, ainsi que du comportement des métaux dans divers milieux [32-35]. Diverses méthodes de protection contre la corrosion de l'acier sont illustrées dans la Figure. I.6.

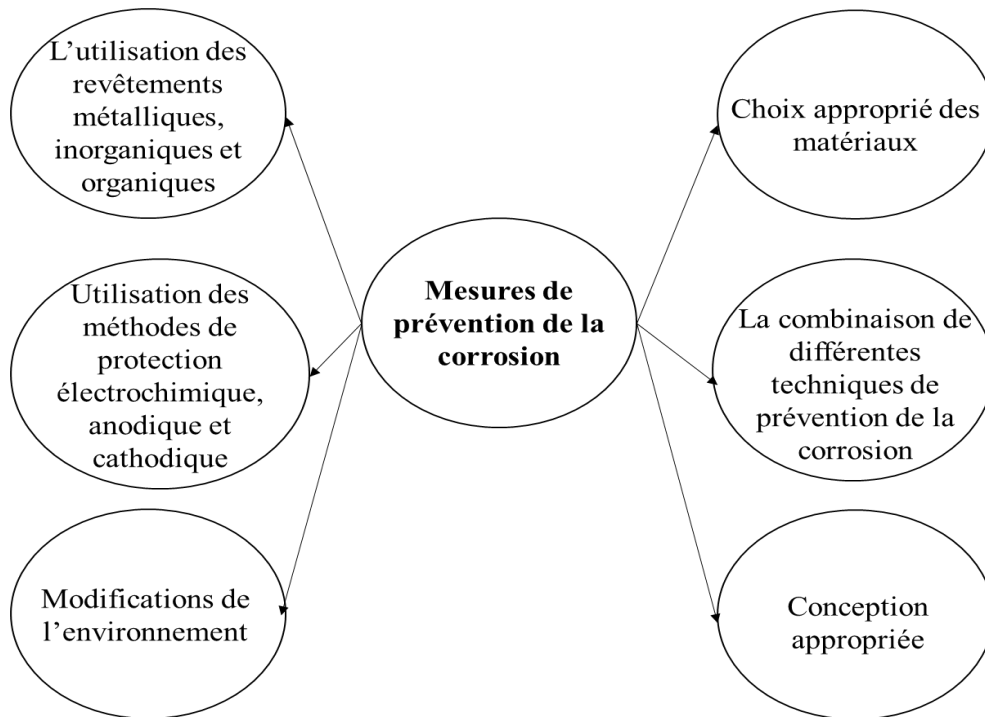


Figure. I.6 : Mesures de prévention de la corrosion.

Cependant, l'application des techniques existantes se heurte à plusieurs contraintes. Par exemple, la modification du matériau est souvent impossible ou très coûteuse. De même, le remplacement de l'environnement de procédé n'est pas envisageable dans de nombreuses applications industrielles, car le métal doit être exposé à un milieu réactif spécifique. La mise en œuvre de certaines méthodes, comme les revêtements, peut entraîner des émissions de CO₂ dépassant les seuils acceptables. D'autres méthodes, telles que la protection cathodique, nécessitent des équipements onéreux, ce qui augmente le coût global.

En revanche, les inhibiteurs de corrosion représentent une solution économique et facile à mettre en œuvre [9,36,37].

I.7. Généralités sur les inhibiteurs de corrosion

Selon la norme internationale ISO 8044 et la National Association of Corrosion Engineers & (NACE) (Benard, 1969) [38], un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui lorsqu'elle est introduite à faible concentration dans un milieu, permet de ralentir ou de prévenir le phénomène de corrosion [39].

I.7.1. Propriétés d'un inhibiteur de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est une substance capable de ralentir le processus de corrosion sans altérer les propriétés physico-chimiques du métal protégé [40]. Pour être efficace, il doit

être stable dans le milieu corrosif, compatible avec les autres composants présents, et actif à faible concentration [41]. Il peut être utilisé pour une protection temporaire (pendant le stockage, le nettoyage ou certaines opérations mécaniques comme le perçage ou le filetage) [42], ou comme protection permanente, à condition d'assurer un suivi régulier du système [43]. Par ailleurs, les inhibiteurs peuvent être employés en complément d'autres techniques de protection, comme l'application de peintures, graisses ou huiles, ou pour renforcer la résistance à la corrosion d'alliages déjà performants.

I.7.2. Classification des inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [40,44] :

I.7.2.1. Par domaine d'application

-En milieu aqueux : ils protègent l'acier dans des environnements acides, neutres ou industriels (décapage, forage, circuits de refroidissement).

-En milieu organique : ils sont ajoutés aux lubrifiants, carburants ou peintures pour prévenir la corrosion.

-En phase gazeuse : des composés volatils assurent une protection temporaire des surfaces métalliques, notamment lors du stockage ou du transport d'équipements sensibles.

I.7.2.2. Par réaction électrochimique partielle

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être distingués en fonction de leur effet sur les réactions électrochimiques (Figure. I.7) :

-Anodiques : Ils freinent la réaction d'oxydation du métal, provoquant un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives.

-Cathodiques : Ils ralentissent les réactions de réduction, ce qui déplace le potentiel vers des valeurs plus négatives.

-Mixtes : Ils agissent simultanément sur les deux types de réactions, sans modifier significativement le potentiel de corrosion (variation inférieure à 85 mV).

Ces comportements sont généralement observés à travers les courbes de polarisation selon le modèle de Stern.

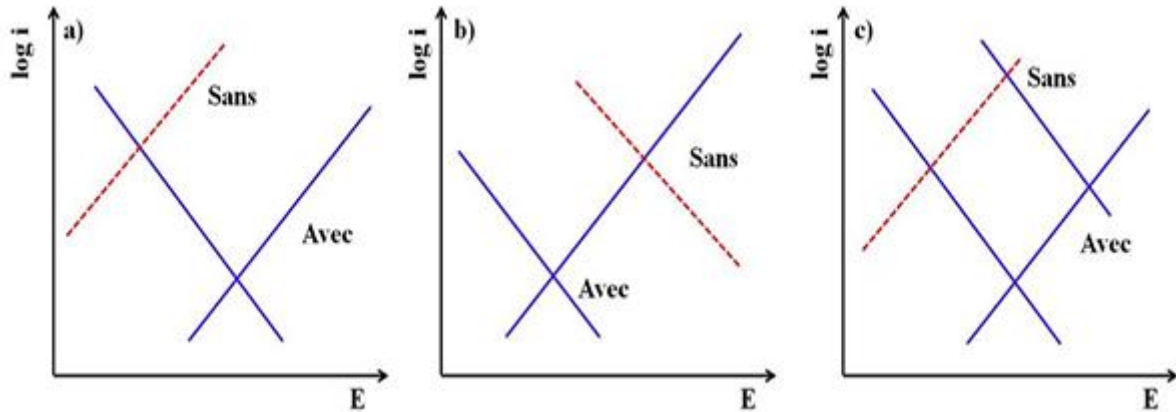


Figure. I.7 : Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur **a)** Anodique, **b)** Cathodique, **c)** Mixtes.

I.7.2.3. Par mécanisme réactionnel

✚ **Par adsorption** sur la surface du métal, en comblant les sites actifs. Deux types de mécanismes sont distingués (Figure. I.8) :

- **Physisorption** : Interaction faible entre le métal et l'inhibiteur par des forces électrostatiques, de Van der Waals ou des liaisons hydrogène, sans altération chimique des molécules [45,46].
- **Chimisorption** : Formation de liaisons covalentes fortes entre le métal (accepteur d'électrons) et l'inhibiteur (donneur d'électrons via des atomes comme N, S, O ou P), ce qui favorise un film protecteur plus stable [46,47].

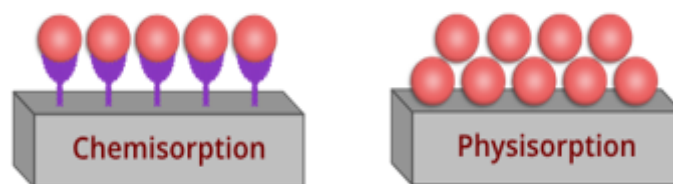


Figure. I. 8 : Illustration des mécanismes de physisorption et de chimisorption à l'interface entre la surface du substrat (adsorbant) et les molécules adsorbées (adsorbat) [48].

✚ **Par passivation**

Certains inhibiteurs, principalement des oxydants inorganiques tels que les chromates, tungstates ou molybdates, favorisent la formation ou le renforcement d'une couche d'oxyde protectrice à la surface du métal. Cette barrière tridimensionnelle limite le phénomène de corrosion. Toutefois, des composés comme les chromates sont toxiques, et leur utilisation tend à diminuer. Un suivi rigoureux de leur concentration demeure donc essentiel.

Par précipitation de film

Ces inhibiteurs agissent en formant une couche protectrice peu soluble (à base de phosphates, silicates, borates, etc.) sur la surface métallique. Cette barrière bloque les réactions anodiques et stabilise les produits cathodiques, réduisant efficacement la corrosion.

Par la nature des molécules de l'inhibiteur

Les inhibiteurs de corrosion sont classés en deux grandes catégories selon leur nature chimique :

• **Inhibiteurs organiques**

Très utilisés, ils agissent par adsorption à la surface du métal. Leur efficacité dépend fortement de la nature des groupes fonctionnels actifs qu'ils contiennent, lesquels interagissent avec le métal pour former un film protecteur empêchant la corrosion [33,39]. Les groupes les plus courants sont :

- Azotés (amines, imides, guanidines) : capables de former des complexes avec les ions métalliques.
- Oxygénés (acides carboxyliques, esters, éthers) : favorisent la formation d'une couche protectrice.
- Soufrés (thiols, acides sulfoniques) : ont une forte affinité avec les surfaces métalliques.
- Phosphorés (phosphates, acides phosphoniques) : efficaces notamment à haute température.
- Halogénés (Cl, F, Br) : peuvent également participer à la protection du métal.

Ainsi, la performance des inhibiteurs organiques dépend étroitement de la nature et de la réactivité de ces groupes fonctionnels actifs.

• **Inhibiteurs inorganiques**

Souvent employés en milieux neutres ou basiques, ils libèrent des ions (anions ou cations) qui interagissent avec la surface métallique. Parmi les anions les plus utilisés figurent les chromates, phosphates et les molybdates, tandis que les cations incluent le zinc (Zn^{2+}) et le calcium (Ca^{2+}). Toutefois, leur utilisation tend à diminuer à cause de leur toxicité, de leur coût élevé et de leur efficacité limitée [49].

I.7.3. Principaux critères de choix d'un inhibiteur de corrosion efficace

Le choix d'un inhibiteur de corrosion efficace repose sur plusieurs critères fondamentaux :

- Il doit ralentir significativement la corrosion sans altérer les propriétés physico-chimiques du métal ou du milieu.
- Il doit présenter une bonne stabilité thermique et une résistance aux environnements oxydants.

- Il doit être soluble et bien dispersé dans le milieu afin d'assurer une protection homogène.
- Son efficacité à faible concentration est essentielle pour réduire les coûts.
- Il doit être non toxique et respectueux des normes environnementales.
- Enfin, son coût doit rester raisonnable pour garantir une application industrielle rentable.

I.7.3.1. Inhibiteurs verts

Les inhibiteurs verts suscitent un intérêt croissant dans le monde industriel, en raison de leur non-toxicité et de leur efficacité dans la prévention de la corrosion (Figure. I.9). Ces solutions s'inscrivent dans les principes de la chimie verte : réduction des déchets, utilisation de substances moins toxiques, économies d'énergie et recours à des matières premières renouvelables [30,50–52].

Dans ce contexte, les inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle apparaissent comme une alternative respectueuse de l'environnement. Plusieurs sources d'inhibiteurs écologiques ont ainsi été identifiées :

- **Les liquides ioniques** : constitués uniquement d'ions, ils sont considérés comme des solvants verts. Capables de dissoudre une grande variété de composés organiques et inorganiques, ils sont de plus en plus utilisés en génie chimique pour leurs propriétés remarquables et de leur faible impact environnemental [53,54].
- **Les médicaments** : ces substances, souvent complexes, peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. Les médicaments naturels sont particulièrement étudiés pour leurs propriétés inhibitrices. Une nouvelle orientation vise également à valoriser les médicaments périmés, permettant ainsi de réduire les coûts de gestion des déchets tout en limitant la pollution [55,56].
- **Les plantes (extraits et huiles essentielles)** : elles représentent une source majeure d'inhibiteurs de corrosion verts, notamment en milieux acides. Grâce à leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques variées, elles offrent plusieurs avantages : faible coût, abondance, biodégradabilité et efficacité, tout en générant un impact environnemental minimal [57,58]. La figure I.9 illustre les différents matériaux utilisés comme inhibiteurs de corrosion



Figure. I.9 : Matériaux naturels utilisés comme inhibiteurs de corrosion écologiques.

I.7.3.2. Application des extraits de plantes en tant qu'inhibiteurs de corrosion

Actuellement, les extraits de plantes représentent une voie de recherche prometteuse dans le domaine des inhibiteurs de corrosion (Figure I.10). Plusieurs plantes ont déjà été étudiées, on peut citer : *Coque de noix de bétel* [59], *Feuille de ginkgo* [60], *algues* [61], *figuier* [62], *fleur de camélia doré* [63], *Isoètes de Chine* [64], *Alcaloïdes d'arbres amazoniens* [65], *épinard* [66]. L'efficacité de ces extraits est généralement attribuée à leur richesse en composés naturels tels que les tanins, alcaloïdes, flavonoïdes et glycosides [67,68]. Ces molécules, riches en hétéroatomes (azote, oxygène, soufre, phosphore) et en groupes fonctionnels électronégatifs favorisent leur adsorption sur les surfaces métalliques, formant ainsi une couche protectrice contre la corrosion [33,39, 69]. Les différentes sources d'inhibiteurs de corrosion verts d'origine naturelle sont présentées dans la figure. I.10.



Figure. I.10 : Différentes sources d'inhibiteurs de corrosion verts d'origine naturelle.

I.7.4. *Smyrniium Olusatrum* (Maceron)

Cette étude porte sur l'évaluation de l'activité inhibitrice d'une plante encore jamais explorée dans le domaine de la corrosion : *Smyrniium olusatrum* L. (Figure. I. 11), connue en français sous le nom de maceron.

I.7.4.1. Description de la plante

Smyrniium olusatrum L., appartenant à la famille des Apiacées, est également appelée « Macerone », « Corinoli » ou « Sedano selvatico » en italien, « Alexanders » ou « wild Celery » en anglais, et « maceron » en français [70,71]. Il s'agit d'une plante herbacée bisannuelle, robuste, glabre et aromatique, dégageant une odeur de céleri. Elle peut atteindre jusqu'à 150 cm de hauteur et ne fleurit qu'une seule fois avant de mourir [71]. Son nom générique dérive du grec *smyrna*, signifiant « myrrhe », en référence à l'arôme caractéristique de ses fruits, qui libèrent une huile piquante rappelant la myrrhe [71]. L'épithète *olusatrum* provient du latin *olus atrum* (herbe noire), en allusion à la couleur sombre des fruits mûrs, lesquels sont des schizocarpes de 7 à 8 mm composés de deux méricarpes monograines [72]. La plante possède une racine pivotante épaissie, aromatique, mesurant entre 50 et 60 cm, accompagnée de racines latérales plus fines [71]. Originnaire d'Égypte, *S. olusatrum* a été introduite dans l'ensemble du bassin méditerranéen dès l'époque romaine [72-74]. Longtemps cultivée comme plante potagère, elle est aujourd'hui entièrement naturalisée à l'état sauvage. Elle présente une forte capacité à coloniser les milieux ouverts, formant des peuplements denses et dominants, notamment dans les zones à faible concurrence végétale [71,75]. La figure. I.11 illustre la plante *Smyrniium* pendant sa période de floraison



Figure. I.11 : *Smyrniium olusatrum* en période de floraison, (a) : feuilles, (b) : fleurs, (c) : fruits.

I.7.4.2. Applications de *Smyrniium olusatrum*

Smyrniium olusatrum L., remplacée au fil du temps par le céleri (*Apium graveolens* L.), pourrait pourtant se révéler une source durable et prometteuse de nutraceutiques, de composés pharmaceutiques et d'autres substances d'intérêt industriel, tout en contribuant au développement économique des zones marginales [76].

Toutes les parties de *Smyrniium olusatrum* sont comestibles et ont été historiquement exploitées à des fins culinaires et médicinales. Les feuilles étaient utilisées comme aromates ou dans les sauces, les jeunes tiges cuites comme des asperges, les boutons floraux consommés crus ou cuits, et les fruits piquants servaient d'assaisonnement, en remplacement du poivre. Les racines, similaires au panais, étaient consommées crues ou cuites [71,77, 78].

Sur le plan médicinal, la plante était reconnue dans l'Antiquité pour ses vertus antiscorbutiques, stomachiques, diurétiques et laxatives [76-78]. En médecine vétérinaire, elle était utilisée pour traiter des affections buccales chez le bétail, et chez les marins écossais, comme remède contre le scorbut [73].

I.7.4.3. Études antérieures sur *Smyrniium olusatrum*

-El Hamsas El Youbi et al. ont étudié les extraits méthanolique et éthanolique de *Smyrniium olusatrum* L., mettant en évidence leurs propriétés antioxydantes, anti-inflammatoires et analgésiques, ce qui soutient leur usage traditionnel en médecine marocaine [79].

-Saida Cherif Hamida et al. ont analysé la composition chimique de l'huile essentielle des fruits de *Smyrniium olusatrum* L., révélant une dominance de monoterpènes hydrocarbonés (55,95 %) et une activité antibactérienne marquée, particulièrement contre les bactéries Gram-positives [80].

-Giovanni Caprioli et al. ont examiné *Smyrniium olusatrum*, mettant en évidence une forte teneur en acide ascorbique dans les fruits immatures (16,54 mg/kg), une richesse en protéines et en glucides dans les fruits, ainsi qu'une abondance d'acide pétrosélinique (67,5 %) et d'acide linoléique dans les autres parties de la plante [81].

-Ali A. El-Gamal a isolé trois nouvelles lactones sesquiterpéniques, ainsi que quatre sesquiterpènes connus, à partir des fruits de *Smyrniium olusatrum*, en élucidant leurs structures par spectroscopie RMN et en évaluant leur activité cytotoxique in vitro contre les cellules de lymphome murin P-388 [82].

-Alessandra Bertoli *et al.* ont identifié les principaux constituants des huiles essentielles de *Smyrniium olusatrum* L., notamment le myrcène, le β -phellandrène, le β -caryophyllène, la

furanodiénone, le curzérène, le germacrène B et la germacrone, avec des variations selon l'organe étudié (racines, tiges, feuilles) [83].

-Chokri Messaoud *et al.* ont montré que les extraits méthanoliques et les huiles essentielles de *Smyrniium olusatrum* présentent une activité antioxydante significative, avec des variations notables des teneurs en composés phénoliques, flavonoïdes et caroténoïdes selon les organes [84].

I.7.4.4. Choix du *smyrniium olusatrum*

La *Smyrniium Olusatrum* a été retenue pour cette étude en tant qu'inhibiteur en raison de sa richesse en substances naturelles présentant des propriétés chimiques intéressantes. En effet, cette plante contient divers composés tels que des flavonoïdes, les composés phénoliques et des huiles essentielles, reconnus pour leur capacité à interagir avec les métaux et à limiter les phénomènes d'oxydation. Ces constituants peuvent former une barrière protectrice à la surface métallique, réduisant ainsi l'intensité du processus corrosif. Par ailleurs, le maceron est une espèce végétale relativement répandue, peu onéreuse et encore peu étudiée dans ce contexte, ce qui en fait un bon candidat pour explorer de nouvelles pistes de prévention de la corrosion.

Références

- [1] CP Sharma, PHI Learning Pvt. Ltd., 2003.
- [2] J. Villalobos et al., *Metals*, 8 (2018) 351.
- [3] P. Flenner, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, 2007. Rapport n° 1014670.
- [4] H.A. Jaddoa et al., *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 11 (2025) 101086.
- [5] X. Hu, Z. Feng, Oak Ridge National Laboratory, 2021.
- [6] Y.T. Al-Janabi, *Inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière et gazière*, 2020, 1–39.
- [7] K. Sugimoto, *Metals*, 2021, 652.
- [8] X. Huang et al., *International Journal of Electrochemical Science*, 19 (2024) 100824.
- [9] H. A. Almashhadani, *Results in Materials*, 26 (2025).
- [10] M. Azadi et al., *Results in Engineering*, 26 (2025).
- [11] N. P. Kaushik et al., *Journal of Materials Engineering and Performance*, 33 (2024) 10885–10894.
- [12] Y. Boughoues et al., *Colloids and Surfaces A*, 593 (2020).
- [13] B. El Ibrahimy et al., *ACS Symposium Series*, 1403 (2021) 1–19.
- [14] K. Kim et al., *Actes de la conférence AIP*, 3045 (2024).
- [15] S. Zehra et al., *Inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement*, 2022, 3–23.
- [16] P. Steinmetz, C. Rapin, *Cahiers de biomatériaux dentaires*, 1 (1995).
- [17] F. Miomandre et al., Dunod, Paris, 2005, 195-215.
- [18] M. Hamani, Thèse de doctorat, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2019.
- [19] D. Landolt, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993.
- [20] P. J. Cunaat, *Techniques de l'ingénieur – Corrosion vieillissement*, 4541 (2000) 4541-1.
- [21] K. Esfandiari et al., *Water Environment Research*, 92 (2020).
- [22] M. Pourbaix, J. Burbank, *Journal of The Electrochemical Society*, 111 (1964).
- [23] D. Nakhaie, E. Asselin, *Corrosion Science*, 253 (2025).
- [24] M. Laleh et al., *Corrosion Science*, 24 (2024).
- [25] Z. Zhao et al., *Ain Shams Engineering Journal*, 16 (2025).
- [26] O.E. Falodun et al., *Ceramics International*, 55 (2024) 15124–15133.
- [27] Y. Luo et al., *International Journal of Electrochemical Science*, 19 (2024).
- [28] M. Alharbi et al., *RSC Advances*, 15 (2025) 8088–8101.
- [29] A. Ortiz-Ozuna et al., *Matériaux Aujourd'hui Communications*, 46 (2025).
- [30] H. Parangusan et al., *International Journal of Electrochemical Science*, 20 (2025).
- [31] R.T. Loto et al., *International Journal of Electrochemical Science*, 20 (2025).
- [32] K. Nasri et al., *Journal of the Indian Chemical Society*, 102 (2025).
- [33] N. Kedimar et al., 411 (2024).
- [34] L.T. Popoola et al., *International Journal of Industrial Chemistry*, 4 (2013).
- [35] L. Wang et al., *Journal of Magnesium and Alloys*, 13 (2025) 923–947.
- [36] Z.W. Ahmed et al., *South African Journal of Chemical Engineering*, (2025) 193–201.
- [37] M.B. Pial, M.A. Islam, *Results in Surfaces and Interfaces*, 19 (2025).
- [38] P. Pedferri, *Corrosion Science and Engineering*, Springer, 2018.
- [39] A.A. Al-Amiery et al., *Lubricants*, 11 (2023).
- [40] D.-I. Răuță et al., *Technologies*, 13 (2025).

Références

- [41] R.M. Palou et al., *Développements dans la protection contre la corrosion*, 19 (2014) 431–432.
- [42] M. Azzouzi et al., *RSC Advances*, 15 (2025).
- [43] F. Zulkifli et al., *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 13 (2024) 2340–2353.
- [44] I. A. Wonnie Ma et al., *Journal of Coatings Technology and Research*, 19 (2022) 241–268.
- [45] M.N. EL-Haddad, A.S. Fouda, *Results in Chemistry*, 14 (2025).
- [46] H.M. Hassan, *International Journal of Electrochemical Science*, 20 (2025).
- [47] A.S. Fouda et al., *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018) 9826–9846.
- [48] K. Kalebaila et al., *Open Journal of Applied Sciences*, 08 (2018) 355–369.
- [49] A. Alao et al., *MATEC Web of Conferences*, 388 (2023).
- [50] A.H. Al-Moubaraki, *Results in Chemistry*, (2025).
- [51] V.K.R. Pulapa, M.R. Kotupalli, *International Journal of Electrochemical Science*, 20 (2025).
- [52] C.P. Mungwari et al., *Results in Surfaces and Interfaces*, 18 (2025).
- [53] A. Marzaq et al., *Surfaces and Interfaces*, 65 (2025).
- [54] A. Ait Mansour et al., *Journal of Molecular Structure*, 1338 (2025).
- [55] T.-R. Ovari et al., *Materials Today Communications*, 46 (2025).
- [56] A. Boateng et al., *Results in Surfaces and Interfaces*, 18 (2025).
- [57] H. Thacker, V. Ram, *Results in Surfaces and Interfaces*, 18 (2025).
- [58] A.T.J. Rani et al., *Journal of Molecular Liquids*, 346 (2022).
- [59] Z. Zipeng et al., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 17 (2022).
- [60] Y. Qiang et al., *Corros. Sci.*, 133 (2018) 6–16.
- [61] D. Zheng, G. Wang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 16 (2021).
- [62] M. El-Zekred et al., *J. Indian Chem. Soc.*, 98 (2021).
- [63] J. Dai, X. An, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 18 (2023).
- [64] N. Wang et al., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 17 (2022).
- [65] M. Chevalier et al., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 14 (2019) 1208–1223.
- [66] R.A. Hameed et al., *Int. J. Electrochem. Sci.*, 17 (2022).
- [67] G. Fekkar et al., *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 9 (2020) 446–459.
- [68] A.S. Fouda et al., *RSC Adv.*, 14 (2024) 37240–37251.
- [69] O.A. Akinbulumo et al., *Results Mater.*, 5 (2020).
- [70] F. Maggi et al., *Flavour Fragr. J.*, (2014).
- [71] F. Maggi et al., *Food Chemistry*, 135 (2012) 2852–2862.
- [72] R.E. Randall, *Journal of Ecology*, 91 (2003) 325–340.
- [73] T. Duran et al., *Journal of Molecular Liquids*, 09 (2024).
- [74] L. Quassinti et al., *Food Chemistry*, 138 (2013) 808–813.
- [75] E. Spinozzi et al., *Cultures et produits industriels*, 218 (2024).
- [76] L. Quassinti et al., *Fitoterapia*, 97 (2014) 133–141.
- [77] S. Doodman, K. Saeidi, Z. Lorigooini, M. Kiani, *Systematic Biochemistry and Ecology*, 110 (2023).
- [78] Z. Sekkout, A. El Hamsas El Youbi, O. Boudaia, D. Radallah, N. El Amrani, *Reports of the European Journal of Medicinal Chemistry*, 12 (2024).

Références

- [79] A. El Hamsas El Youbi, Z. Sekkout, O. Boudaia, A. Zegmout, M. M'Guil, N. El Amrani, D. Radallah, *22* (2024) 164–178.
- [80] S. Cherif Hamida, I. Zalegh, F. Saidi, N. Benmanssour, M. Carmen González-Mas, M. Amparo Blázquez, R. Ait Mhand, M. Akssira, *Mediterranean Journal of Chemistry*, *10* (2020) 577–584.
- [81] G. Caprioli, D. Fiorini, F. Maggi, M. Marangoni, F. Papa, S. Vittori, G. Sagratini, *Journal of Food Composition and Analysis*, *35* (2014) 30–36.
- [82] A. A. El-Gamal, *Phytochemistry*, *57* y (2001) 1197–1200.
- [83] A. Bertoli, L. Pistelli, I. Morelli, D. Fraternali, L. Giamperi, D. Ricci, *Natural Product Communications*, *19* (2004) 522–525.
- [84] C. Messaoud, A. Benabdallah, M. Boussaid, *Scientific Bulletin. Series F. Biotechnologies*, *17* (2013) 212–220.

Chapitre II : Conditions expérimentales et Techniques d'analyse

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des matériaux utilisés et aux techniques de caractérisation mises en œuvre dans cette étude. Dans un premier temps, le matériau utilisé dans cette étude sera présenté, en précisant sa composition ainsi que les milieux agressifs employés (HCl et NaCl). Par la suite, les différentes techniques de caractérisation seront détaillées, avec une description des dispositifs expérimentaux utilisés et des conditions opératoires associées.

II.2. Conditions expérimentales

II.2.1. Préparation de l'inhibiteur naturel à base d'extrait de *Smyrniolum olusatrum*

II.2.1.1. Matériel végétal

Les feuilles de *Smyrniolum olusatrum* ont été récoltées à Béjaïa (Algérie). Elles ont été soigneusement lavées à l'eau courante pour éliminer les impuretés, puis rincées à l'eau distillée. Après séchage à l'air libre pendant cinq jours, elles ont été placées dans un four à 60 °C pendant deux jours. Une fois bien sèches, les feuilles ont été broyées en une poudre fine.

II.2.1.2. Extractions

Les extraits utilisés au cours de cette étude ont été préparés selon la méthode d'extraction par chauffage à reflux (Figure. II.1).

L'extraction par reflux repose sur l'évaporation et la condensation continues du solvant, permettant une extraction efficace sans perte de ce dernier. Appréciée pour sa simplicité, son faible coût et son impact environnemental réduit par rapport à la macération ou à la percolation, cette méthode est largement utilisée dans le domaine des plantes médicinales [1,2].

Dans cette étude, l'extraction a été réalisée dans un ballon rond de 250 mL relié à un réfrigérant à reflux. Un mélange composé de 5 g de poudre fine de maceron et de 100 mL d'eau distillée a été porté à ébullition. L'eau distillée a été choisie comme solvant d'extraction en raison de ses avantages écologiques et économiques, en accord avec les principes de la chimie verte, contrairement à d'autres solvants organiques tels que l'éthanol, le méthanol ou l'acétone. Par ailleurs, des études antérieures ont démontré que l'extraction aqueuse permettait d'obtenir de bonnes efficacités inhibitrices [2-4].

Après refroidissement, le mélange a été filtré sous vide, puis le filtrat obtenu a été centrifugé afin d'éliminer les particules en suspension.

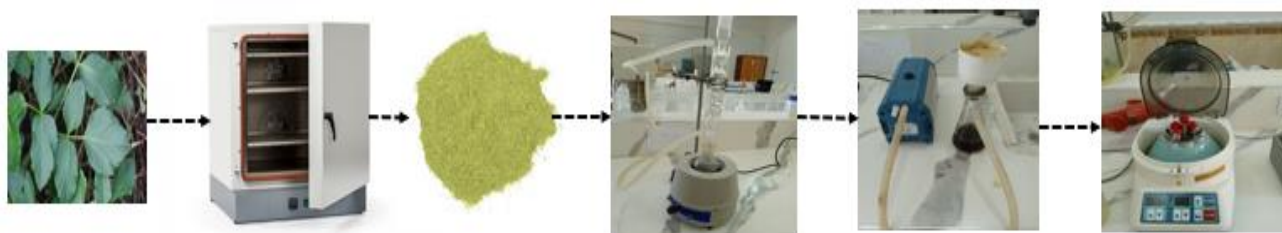


Figure. II.1 : Étapes de préparation de l'extrait de maceron (*Smyrniolum olusatrum*).

II.2.2. Préparation de la solution corrosive

Dans ce travail, une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,5 M et une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 3,5 % ont été utilisées comme milieux corrosifs. Ces solutions ont été préparées à partir de réactifs commerciaux, à savoir de l'acide chlorhydrique concentré (36–38 %) et du chlorure de sodium pur à 98 %, en utilisant de l'eau distillée.

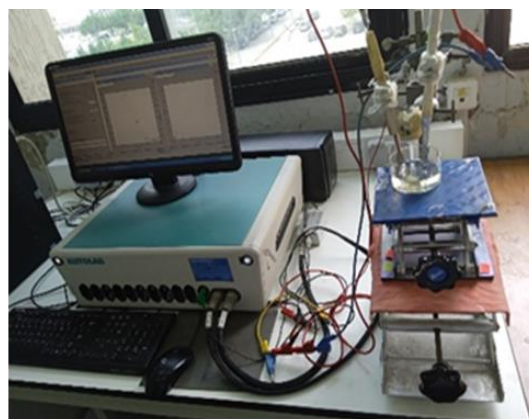
L'efficacité inhibitrice de l'extrait de *Smyrniolum olusatrum* (SOE) a été évaluée à différentes concentrations : 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 1.2 g/l.

II.2.3. Appareillage électrochimique

Les tests électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat/galvanostat PGP 201 (logiciel Voltmaster) et d'un appareil Autolab pour la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), contrôlé par le logiciel FRA. Chaque mesure a été répétée trois fois afin d'assurer la reproductibilité des résultats (Figure II.2).



Potentiostat/Galvanostat PGP 201



Autolab

Figure. II.2 : Montage expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

II.2.3.1. Cellule électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule en verre à double paroi, permettant un contrôle de température par circulation d'eau. Elle contient trois électrodes immergées dans l'électrolyte : de travail, de référence et auxiliaire.

- **Electrode de travail**

L'électrode de travail est une plaque d'acier au carbone XC70, couramment utilisée dans le secteur pétrolier [5]. Sa surface totale est de 4 cm², dont 2 cm² exposés à l'électrolyte. Avant chaque test, l'électrode est polie avec du papier abrasif (grain 600 à 1200), rincée à l'eau distillée puis séchée. Sa composition chimique est indiquée dans le tableau. II.1.

Tableau. II.1 : La composition chimique du substrat utilisé.

C%	Si %	Mn %	S %	P %	Cr%	Mo%
0.065	0.2451	0.685	0.001	0.002	0.042	0.005
Ni %	Al %	Cu %	Nb%	Ti %	V%	Fe%
0.026	0.042	0.010	0.067	0.019	0.014	97.77

- **L'électrode de référence**

L'électrode de référence est une électrode à calomel saturée en KCl (ECS) et son potentiel à 25°C est de 0,244 V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène.

- **Électrode auxiliaire**

Une plaque de platine, de surface 4 cm², est utilisée comme électrode auxiliaire pour assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique.

II.2.4. Méthode gravimétrique

La méthode gravimétrique est simple à mettre en œuvre et ne requiert pas d'équipement sophistiqué. Toutefois, elle ne permet pas d'analyser les mécanismes de corrosion en détail. Son principe repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) d'un échantillon de surface S , après un temps d'immersion t dans une solution corrosive maintenue à température constante.

Dans cette étude, des échantillons d'acier doux, préalablement nettoyés, séchés et pesés, ont été immergés à 25 °C dans la solution test, en présence ou en absence d'inhibiteur, pendant 24 heures. La température a été maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté.

Sur une période d'exposition de 15 jours, les échantillons étaient quotidiennement retirés de la solution, rincés à l'eau distillée, séchés, puis pesés de nouveau.

La vitesse de corrosion est calculée selon la relation suivante (II.1) [6]:

$$V_{corr} = \Delta m / St \dots\dots\dots(II.1)$$

$\Delta m = m_i - m_f$. m_i : masse de l'échantillon avant test en (g). m_f : masse de l'échantillon après test en (g).

S : surface de l'échantillon exposé au milieu corrosif en (cm²)

t : temps d'immersion en (h)

L'efficacité inhibitrice peut être déterminée par la relation suivante (II.2) [7]:

$$IE (\%) = \frac{V_{corr}^0 - V_{corr}}{V_{corr}^0} \times 100 \dots\dots\dots (II.2)$$

Avec V_{corr}^0 et V_{corr} représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur.

Le taux de recouvrement θ est donné par la relation (II.3) :

$$\theta = \frac{V_{corr}^0 - V_{corr}}{V_{corr}^0} \dots\dots\dots (II.3)$$

II.2.5. Méthodes électrochimiques

Les techniques électrochimiques constituent des méthodes essentielles pour l'étude de la corrosion.

II.2.5.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Également appelé potentiel libre ou potentiel d'abandon, ce potentiel est mesuré sans application de courant sur une surface métallique. Sa valeur dépend de la composition chimique, de l'état de surface de l'échantillon et de la température. Bien que simple, cette mesure fournit des indications préliminaires sur les phénomènes à l'interface métal/électrolyte, comme la corrosion ou la passivation [8-10]. Elle constitue une étape essentielle avant toute analyse électrochimique nécessitant un régime stationnaire, telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ou les courbes de Tafel.

II.2.5.2. Courbes de polarisation

Cette méthode consiste à mesurer la différence de potentiel entre une électrode immergée dans un électrolyte et une électrode de référence au potentiel stable et connu. Elle permet d'analyser le comportement électrochimique de l'échantillon, de mettre en évidence la formation éventuelle d'un film protecteur [11], et d'accéder à des paramètres clés tels que la densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), ainsi que les pentes anodique et cathodique de Tafel (β_a et β_c).

L'efficacité d'inhibition (IE %) et le taux de recouvrement de surface (θ) ont été calculés à l'aide des formules suivantes (II.4) (II.5) [7] :

$$IE(\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \dots\dots\dots (II.4)$$

$$\theta = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \dots\dots\dots (II.5)$$

Les courbes de polarisation potentiodynamiques ont été enregistrées dans des solutions contenant 3,5 % de NaCl et 0,5 M de HCl, en présence et en absence d'inhibiteur, avec une vitesse de balayage de 60 mV/s. Le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}) ont été déterminés par extrapolation des droites de Tafel appliquée aux courbes de polarisation (Figure. II.3).

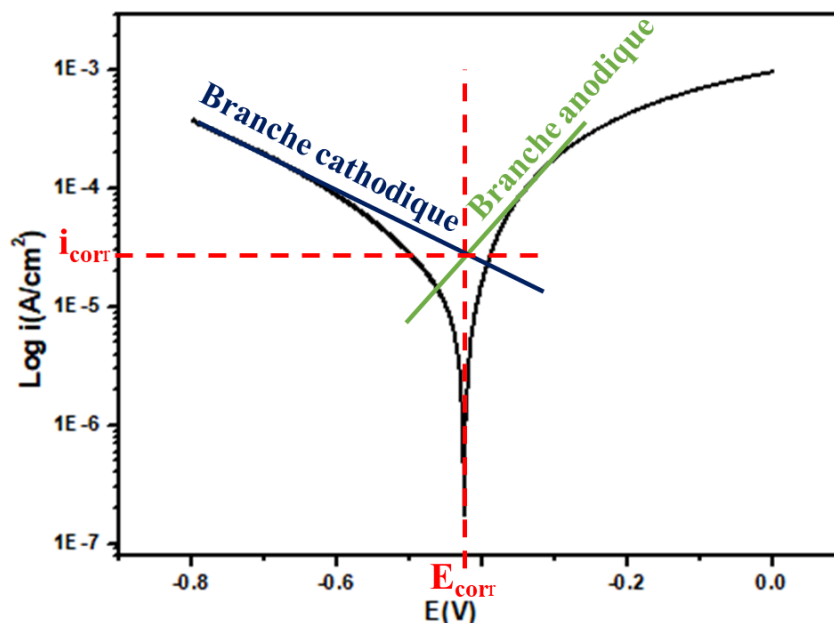


Figure. II.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

II.2.5.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique non destructive qui permet d'analyser les phénomènes se produisant à l'interface électrode/électrolyte via un balayage fréquentiel [12,13]. Elle distingue les processus selon leur constante de temps : les effets capacitifs apparaissent à haute fréquence, les transferts de charge à fréquence intermédiaire, et les phénomènes diffusifs ou d'adsorption à basse fréquence. L'analyse repose sur les diagrammes de Nyquist et de Bode, qui permettent d'extraire les paramètres du circuit électrique équivalent (comme R_s , R_{ct} et C_{dl}) (Figure. II.4). En raison des irrégularités de surface, un élément de phase constante (CPE) est souvent utilisé à la place d'un condensateur idéal. L'ajustement du modèle au tracé obtenu permet ainsi d'évaluer les propriétés électrochimiques du système étudié.

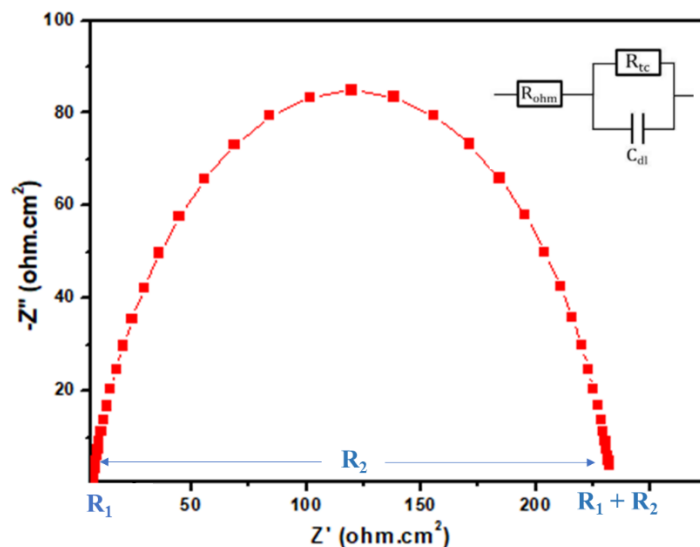


Figure. II.4 : Schéma d'un diagramme de Nyquist et du circuit équivalent.

II.2.6. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique permettant d'identifier les groupes fonctionnels présents dans une molécule, en observant l'interaction entre les radiations électromagnétiques et les liaisons chimique [14]. Le domaine spectral le plus exploité en chimie s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} . Dans cette région, les molécules absorbent l'énergie des radiations, ce qui induit des modifications de leurs états vibratoires.

La composition chimique de l'extrait de *Smyrniium olusatrum* (SOE) a été analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), à l'aide d'un spectromètre Frontière de Perkin Elmer, Spectrum 2 FT-IR ATR (Figure. II.5). Les spectres ont été enregistrés dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1} , en utilisant des pastilles préparées avec de la poudre de KBr.



Figure. II.5 : Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

II.2.7. Spectroscopie par UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique utilisée pour mesurer l'absorption de la lumière ultraviolette (UV) et visible par les molécules présentes dans un échantillon. Cette méthode permet d'obtenir des informations sur la nature des composés présents ainsi que sur leurs concentrations relatives [15]. L'enregistrement du spectre UV-visible permet de repérer des pics d'absorption caractéristiques de certains groupes fonctionnels ou composés, facilitant ainsi leur identification et leur quantification.

Dans cette étude, l'analyse UV-visible de l'extrait de la Maceron a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis de marque UV-1900i SHIMADZU (Figure. II.6).

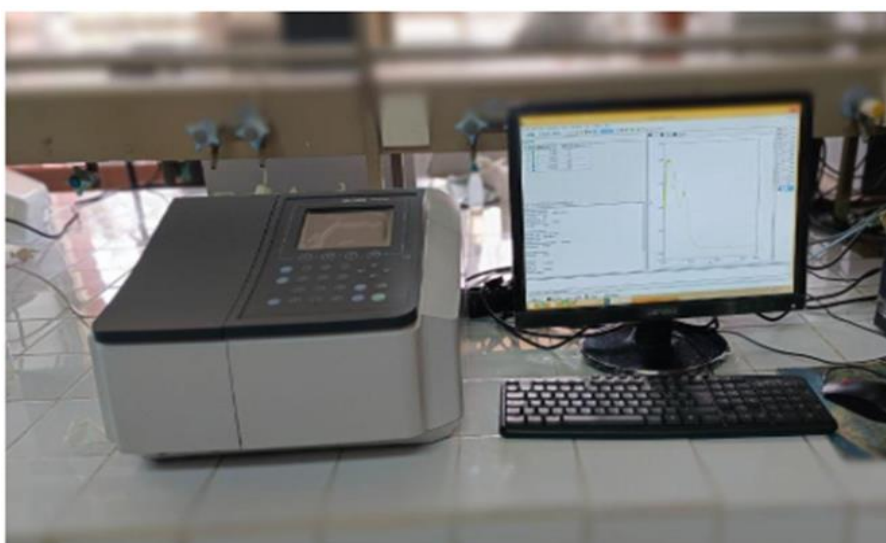


Figure. II.6 : Spectrophotomètre UV-Visible

II.2.8. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode non destructive largement utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux. Elle consiste à irradier un échantillon à l'aide de rayons X monochromatiques afin d'obtenir des informations sur la disposition des atomes, les distances interatomiques et les angles entre les plans cristallins. En étude de corrosion, la DRX permet de mettre en évidence la formation éventuelle d'oxydes de fer à la surface du métal, avant et après l'ajout d'un inhibiteur [16,17].

Pour la caractérisation structurale de nos différents échantillons, nous avons utilisé un diffractomètre Siemens D-5000 avec un rayonnement Cu K α incident ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) (Figure. II.7).



Figure II. 7. Appareil de diffractomètre des rayons X

II.2.9. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique couramment utilisée pour étudier la topographie, la microstructure et la composition chimique des surfaces. Elle repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière, générant des signaux détectés pour produire des images à haute résolution [18]. L'analyse des rayons X émis (EDX) permet en outre d'effectuer des analyses chimiques qualitatives et quantitatives.

Dans cette étude, l'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage Zeiss Gemini SEM 500 (modèle 70-04), couplé à un système d'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDS) (Figure. II.8).



Figure II.8. Microscope électronique à balayage (MEB)

Références

- [1] A.M. Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M. Sidahmed, A.M. El-Zayady, M. Saadawy, *Corrosion Science*, 48 (2006) 2765–2779.
- [2] A. Zaabar, R. Aitout, L. Makhloufi, K. Alilat, S. Maziz, B. Saidani, *Hydrometallurgy*, 136 (2013) 58–64.
- [3] R. Maizia, A. Zaabar, A. Djermoune, D. Amoura, S. Martemianov, T. Anthony, A.A. Alrashdi, L. Makhloufi, H. Lgaz, A. Dib, M. Chafiq, Y. Gun Ko, *Arabian Journal of Chemistry*, 16 (2023) 104988.
- [4] R. Maizia, A. Djermoune, D. Amoura, A. Zaabar, A. Thomas, A. Dib, S. Martemianov, *Materials Chemistry and Physics*, 339 (2025) 130740.
- [5] T. Zaia, T. Lanez, *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 4 (2012) 182–191.
- [6] A.I. Obike, K.S. Eze, I. Abdel-Rahman, A.I. Ikeuba, I.K. Nwokolo, C. Aghalibe, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 10 (2025) 100447.
- [7] V. Choudhary, N. Saini, B.G. Prakashaiah, P.K. Khatri, S.L. Jain, Y. Bisht, T.S. Khan, *Next Materials*, 8 (2025) 100587.
- [8] E.S.M. Sherif, J.H. Potgieter, J.D. Comins, L. Cornish, P.A. Olubambi, C.N. Machio, *Journal of Applied Electrochemistry*, 39 (2009) 1385–1392.
- [9] C. Mendibide, *Thèse de doctorat*, INSA de Lyon, 2003.
- [10] D. Daoud, *Thèse de doctorat*, Université de Sétif, 2016.
- [11] C.M. Fernandes, T.D.S.F. Fagundes, N.E. dos Santos, T.S.D.M. Rocha, R. Garrett, R.M. Borges, G. Muricy, A.L. Valverde, E.A. Ponzio, *Electrochimica Acta*, 312 (2019) 137–148.
- [12] M. Mehdipour, B. Ramezanzadeh, S.Y. Arman, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21 (2015) 318–327.
- [13] A. Ehsani, M.G. Mahjani, M. Hosseini, R. Safari, R. Moshrefi, H.M. Shiri, *Journal of Colloid and Interface Science*, 490 (2017) 444–451.
- [14] D. Pierre Richard, A. Lakhlifi, *Groupe ISTE*, Vol. 2, 2019.
- [15] M. Sajid Hamid Akash, K. Rehman, *Essentials of Pharmaceutical Analysis* (2020) 29–56.
- [16] H. Derfouf, Y. Harek, L. Larabi, W.J. Basirun, M. Ladan, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33 (2019) 808–833.
- [17] M.E. Haji Naghi Tehrani, M. Ramezanzadeh, P. Ghahremani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2022) 105256.
- [18] R. Marassi, N. Francesco, *Encyclopédie des sources d'énergie électrochimiques*, 3 (2009) 758–768.

Chapitre III :

Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Ce chapitre porte sur l'étude de l'effet inhibiteur de l'extrait de feuilles de maceron (nom scientifique à insérer) sur la corrosion de l'acier XC70 dans deux milieux corrosifs : l'acide chlorhydrique (HCl 0,5 M) et une solution saline de NaCl (3,5 %).

Dans un premier temps, la poudre de feuilles de maceron a été caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'efficacité anticorrosion de cet inhibiteur naturel a ensuite été évaluée à l'aide de tests gravimétriques, complétés par des analyses électrochimiques : mesure du potentiel de circuit ouvert (OCP) en fonction du temps, courbes de polarisation, ainsi que spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Par ailleurs, des techniques de caractérisation complémentaires telles que la spectroscopie UV-Visible, la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDX et ont été utilisées afin de confirmer la formation d'un film protecteur à la surface des plaques d'acier.

III. 2. Caractérisation de la poudre des feuilles de maceron par FTIR

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse employée pour déterminer la composition en groupements fonctionnels de la poudre des feuilles de maceron. Une analyse approfondie du spectre infrarouge, illustré dans la Figure. III.1, met en évidence la présence de groupes O–H ou N–H, caractérisés par une bande d'absorption intense et élargie autour de $3304,83\text{ cm}^{-1}$. Deux bandes, situées à 2925 et 2849 cm^{-1} , sont dues aux vibrations d'élongation des liaisons C–H. La bande observée à 1731 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O, indiquant la présence de groupes carbonyles tels que les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques et les esters. Ces groupes peuvent interagir avec les surfaces métalliques par le biais des doublets d'électrons non liants de l'oxygène, formant ainsi une barrière protectrice. Les composés carbonylés sont particulièrement efficaces, car ils peuvent se complexer avec les ions métalliques, formant des complexes stables qui inhibent l'oxydation du métal. La présence d'une bande à 1608 cm^{-1} est caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons C=C dans les cycles aromatiques. Les composés aromatiques peuvent interagir avec la surface métallique par des interactions π -électroniques, renforçant ainsi la stabilité du film inhibiteur adsorbé. Les pics situés entre 1300 et 1000 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C–O ou C–N. Ces groupes contenant de l'oxygène ou de l'azote favorisent l'adsorption en formant des liaisons avec la surface métallique. La présence de ces fonctions suggère que l'extrait est capable de former plusieurs interactions avec le métal,

renforçant ainsi son effet protecteur global. Enfin, la bande d'absorption à 708 cm^{-1} est attribuée à une structure aromatique disubstituée[1-3].

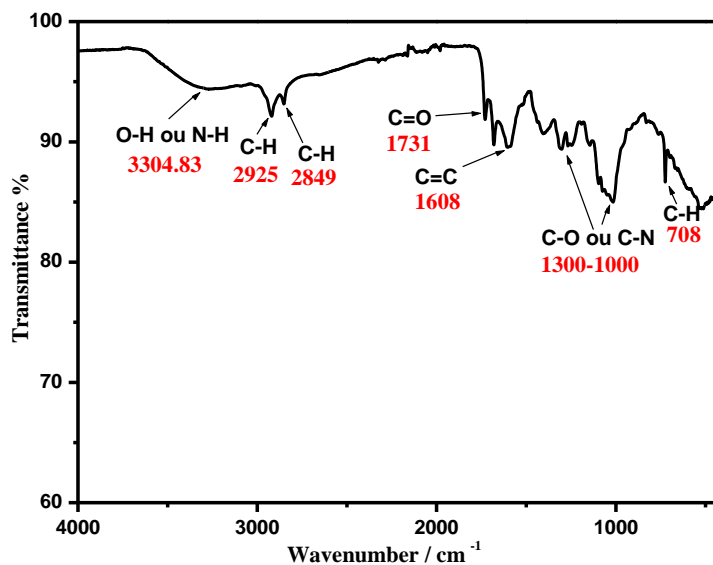


Figure. III.1 : Spectre FT-IR de l'extrait de maceron.

III.3. Mesures de perte de masse

Les analyses par perte de masse constituent une méthode incontournable pour l'évaluation préliminaire des inhibiteurs de corrosion. Elles sont considérées comme l'approche initiale pour déterminer le taux de corrosion ainsi que l'efficacité inhibitrice (EI%) d'un inhibiteur.

Les Figures. III.2 (a-a') illustrent la perte de masse de l'acier XC70 en milieux HCl (0,5 M) et NaCl (3,5 %) au cours du temps, en absence et en présence de différentes concentrations de SOE, à température ambiante. Il ressort clairement de ces figures que la perte de masse diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur SOE. Dans le milieu HCl, à partir de $0.7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, et dans le milieu NaCl, à partir de $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, la perte de masse reste pratiquement constante au cours du temps. Par conséquent, la perte de masse est nettement plus élevée dans les solutions témoins que dans celles contenant du SOE. Ce phénomène est principalement attribué à l'adsorption de l'inhibiteur SOE à la surface de l'acier, limitant ainsi sa dissolution. La variation de l'efficacité inhibitrice (EI%) en fonction de la concentration de SOE est présentée dans les Figures. III.2 (b-b'). On observe que l'efficacité inhibitrice du SOE augmente avec sa concentration, atteignant un maximum de 93.33 % en milieu HCl et de 88 % en milieu NaCl, respectivement aux concentrations de $0.7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Les molécules bioactives

présentes dans le SOE empêchent la dissolution du métal en formant une couche protectrice à la surface de l'électrode de travail [4,5].

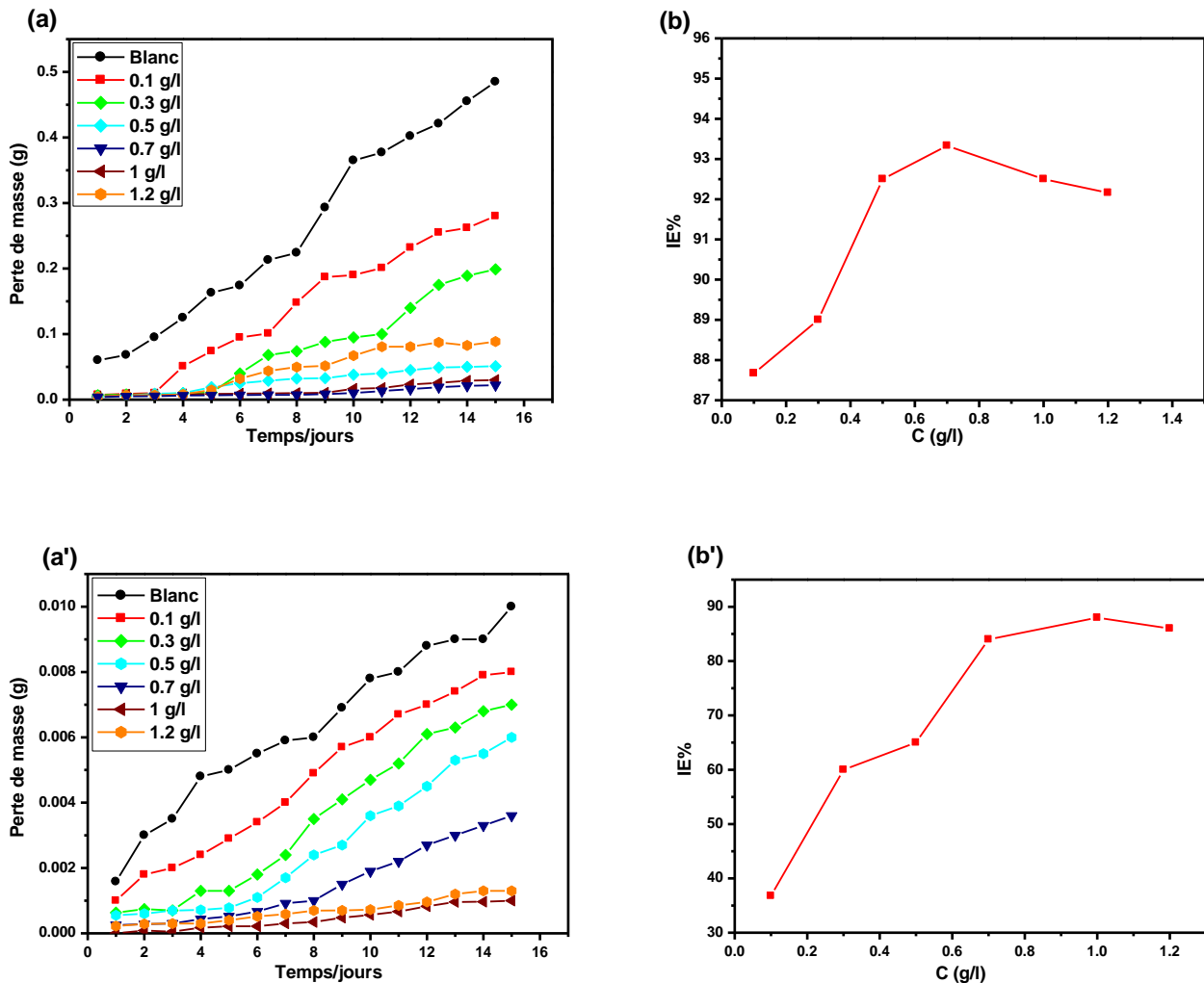


Figure. III.2 : Courbes de perte de masse en fonction du temps pour l'acier doux dans : (a) HCl et (b) NaCl. Variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de SOE après 24 h d'immersion dans : (a') HCl et (b') NaCl.

III.4. Méthodes électrochimiques

III.4.1. Potentiel en circuit ouvert (OCP)

Le potentiel en circuit ouvert (OCP) fournit des informations précieuses sur le comportement à la corrosion de l'acier XC70 dans des solutions de HCl 0,5 M et de NaCl 3,5 %. Ces mesures ont été réalisées sur une durée suffisante (1800 s) afin de garantir que le système atteigne un état de quasi-équilibre.

Comme le montrent les Figures. III.3 (a–b), en absence d'extrait de SOE, l'OCP de l'acier XC70 dans les milieux HCl et NaCl se stabilise après immersion, traduisant l'établissement d'un équilibre dynamique entre les processus de dissolution et de précipitation à la surface.

En présence de l'inhibiteur, l'OCP se déplace vers des valeurs plus positives à mesure que la concentration de SOE augmente, et ce dans les deux milieux agressifs (HCl et NaCl). Cela suggère la formation d'une couche protectrice à la surface de l'électrode [6,7].

Par conséquent, toutes les mesures électrochimiques sont réalisées après une immersion de 30 minutes dans la solution.

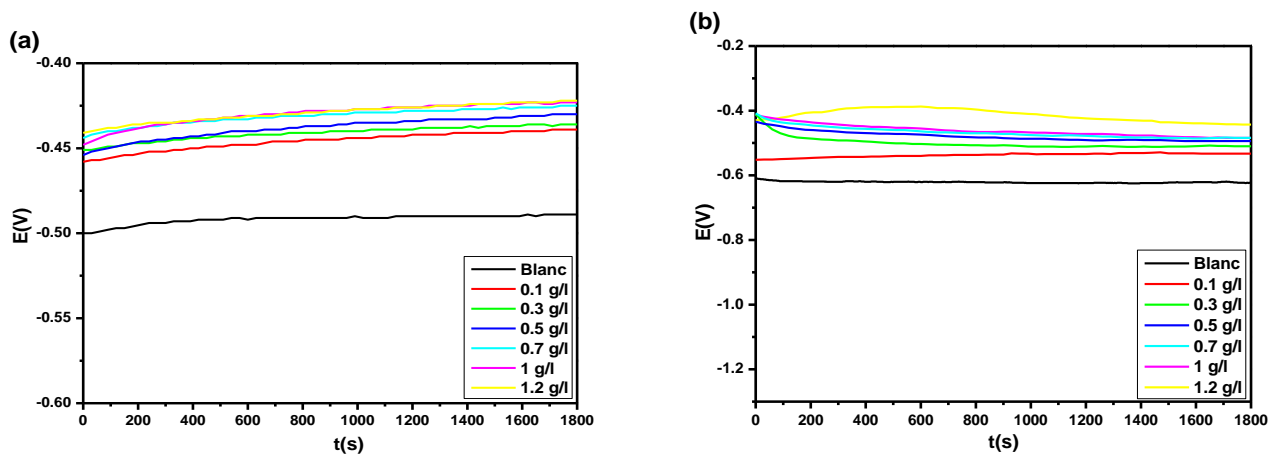


Figure. III.3 : Variations du potentiel en circuit ouvert (OCP) de l'acier XC70 dans : (a) une solution de HCl 0.5 M, (b) une solution de NaCl 3.5 %, à différentes concentrations de l'inhibiteur.

III.4.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'acier XC70, en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait de SOE, dans les milieux agressifs HCl et NaCl, sont présentées respectivement sur les Figures III.4 (a-b). Les paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation des droites de Tafel (E_{corr} , i_{corr} , β_a et β_c), ainsi que les valeurs de l'efficacité d'inhibition (EI%) et du taux de recouvrement de surface (θ), sont regroupés dans le Tableau III.1.

Comme illustré dans la Figure III.4, l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur (SOE) entraîne un déplacement des courbes vers des potentiels plus anodiques, ainsi qu'une diminution de la densité de courant dans les deux milieux agressifs : HCl (0,5 M) et NaCl (3,5 %).

Selon A. Belakhdar et al. [8] et Fernandes et al. [9], si le déplacement du potentiel de corrosion (E_{corr}) dépasse ± 85 mV par rapport au blanc, l'inhibiteur peut être classé comme

cathodique (déplacement de -85 mV) ou anodique (+85 mV). En revanche, si ce déplacement est inférieur à ± 85 mV, l'inhibiteur est considéré comme étant de type mixte. Sur cette base, il est possible de conclure que l'extrait de SOE agit comme un inhibiteur de corrosion de type mixte dans les deux milieux étudiés [10].

D'après les données du Tableau. III.1, la densité de courant de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de l'extrait de SOE. À une concentration de 0,7 g/L, la densité de courant de corrosion atteint $1,07 \times 10^{-4}$ A/cm² dans le milieu HCl, ce qui correspond à une efficacité d'inhibition de 93,85 %. Dans le milieu NaCl, la valeur minimale de la densité de courant est de $1,57 \times 10^{-6}$ A/cm², enregistrée à une concentration de 1 g/L, avec une efficacité d'inhibition de 90,97 %.

La diminution des valeurs de β_a indique que l'extrait de SOE freine la réaction de dissolution anodique, tandis que la variation des valeurs de β_c reflète son effet inhibiteur sur la réaction cathodique, probablement en interférant avec la réduction des ions hydrogène.

Ce comportement confirme que l'extrait de SOE agit comme un inhibiteur de type mixte, influençant simultanément les réactions anodique et cathodique, et formant une couche protectrice adsorbée à la surface de l'acier XC70 [11]. Par ailleurs, la diminution des valeurs de i_{corr} suggère que la présence du SOE ralentit significativement les réactions électrochimiques à la surface de l'acier, ce qui a également été mis en évidence par la méthode de perte de masse [12].

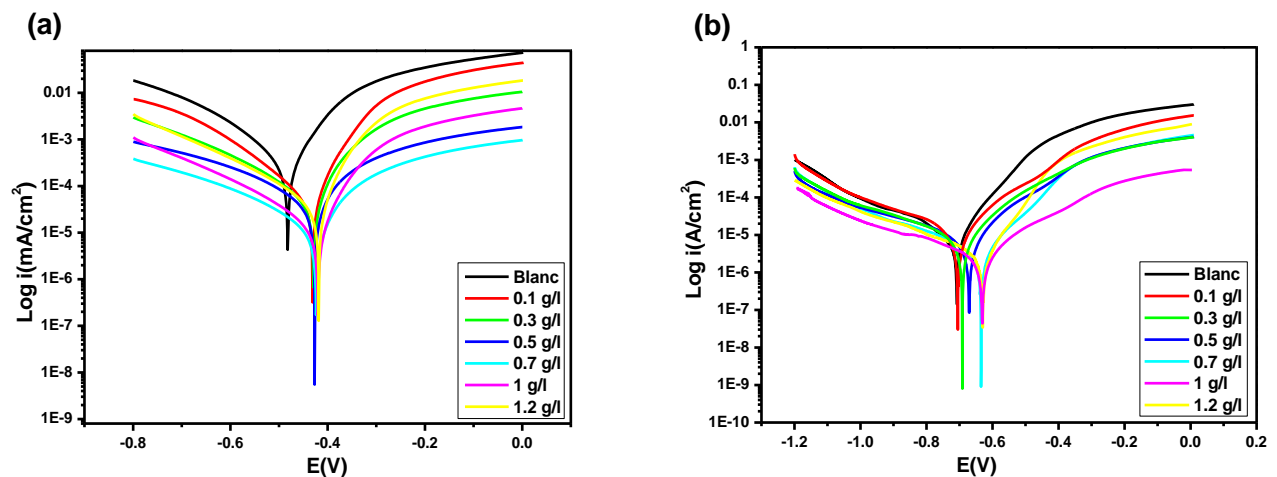


Figure. III.4 : Courbes de polarisation de l'acier XC70 dans les solutions de HCl 0,5 M et de NaCl 3,5 % après 30 minutes d'immersion, en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteur.

Tableau. III.1 : Paramètres électrochimiques du substrat dans les solutions de HCl 0,5 M et de NaCl 3,5 %, en absence et en présence de l'extrait de SOE à différentes concentrations.

Concentration (g/l)	i_{corr} (A cm ⁻²)	E_{corr} (mV)	β_c (mV dec ⁻¹)	β_a (mV dec ⁻¹)	IE%	Θ
HCl						
0	0.00174	-483	-255	145	/	/
0.1	7.47E-4	-430	-150	80	57.07	0.57
0.3	3.39E-4	-427	-140	60	80.52	0.8
0.5	1.88E-4	-425	-135	56	89.19	0.89
0.7	1.07E-4	-422	-120	50	93.85	0.93
1	1.38E-4	-419	-129	55	92.07	0.92
1.2	1.92E-4	-417	-139	56	88.96	0.88
NaCl						
0	1,74E-5	-710	-280	80	/	/
0.1	1.34E-5	-706	-279	77	33	0.33
0.3	6.2E-6	-690	-273	75	64.37	0.64
0.5	5.39E-6	-671	-270	71	69.02	0.69
0.7	1.82E-6	-631	-267	66	89.54	0.89
1	1.57E-6	-630	-240	60	90.97	0.9
1.2	1.78E-6	-628	-265	65	89.77	0.89

III.4.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les Figures III. 5 (a-b) présentent les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier XC70 immergé dans deux solutions agressives (HCl 0,5 M et NaCl 3,5 %), en absence et en la présence de l'extrait de SOE à différentes concentrations. Les mesures ont été réalisées au potentiel de circuit ouvert et à une température de 25 °C, selon la représentation de Nyquist. À partir des courbes de Nyquist (Figure III.5), on observe une seule boucle capacitive semi-circulaire, dont le diamètre augmente avec la concentration de SOE. Une concentration de 0,7 g/L dans le milieu HCl et de 1 g/L dans le milieu NaCl conduit à un diamètre de boucle significativement plus grand, comparé aux autres concentrations.

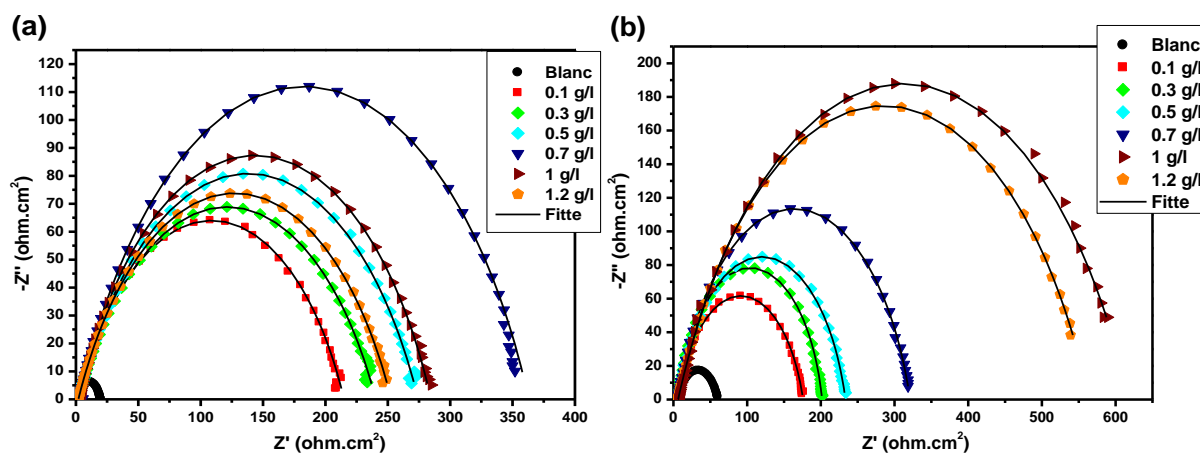
Le Tableau. III.2 présente les paramètres électrochimiques extraits des courbes de Nyquist pour l'acier XC70 dans les deux milieux, en l'absence et en la présence de SOE. Il a été observé qu'une augmentation de la concentration en SOE entraîne initialement une diminution de la

capacité de la double couche (CPE), ainsi qu'une augmentation de la résistance au transfert de charge (R_{ct}). Ce comportement est généralement attribué à une meilleure couverture de la surface de l'acier doux par les molécules d'inhibiteur [13], permettant d'atteindre une efficacité d'inhibition allant jusqu'à 94.86 % à 0,7 g/L dans HCl et 91.15 % dans NaCl, des concentrations considérées comme optimales.

Les valeurs du paramètre « n » reflètent l'inhomogénéité de la surface de l'électrode et permettent d'identifier différents comportements électriques : lorsque $n = 1$, le système se comporte comme un condensateur idéal ; lorsque $n = 0$, comme une résistance pure ; et lorsque $n = -1$, comme une inductance pure [14]. Dans le cas présent, un comportement de condensateur idéal ($n = 1$) n'a pas été observé ($n < 1$), ce qui peut être lié à l'irrégularité de la surface de l'électrode [15].

Les courbes de Nyquist peuvent être modélisées par un circuit équivalent simple comportant une seule constante de temps, ce qui suggère l'absence de distinction nette entre les contributions de la double couche électrique et de la couche de type film formée par le SOE. Ce type de circuit est largement documenté dans la littérature [15-17]. Dans ce modèle, R_s représente la résistance de la solution, tandis que R_{ct} correspond à la résistance au transfert de charge, placée en parallèle avec la capacité de la double couche (CPE) (Figure III.7c). Les résultats d'ajustement montrent une excellente concordance entre les données expérimentales et modélisées, comme en témoignent les faibles valeurs du chi carré ($\Sigma\chi^2 < 0,002$), confirmant la fiabilité des paramètres extraits et la robustesse du modèle proposé.

Enfin, les résultats obtenus par la méthode de perte de masse sont en accord avec les données électrochimiques, indiquant que l'efficacité de l'inhibiteur est indépendante de la technique utilisée, et qu'elle est essentiellement déterminée par les propriétés de l'inhibiteur lui-même [69].



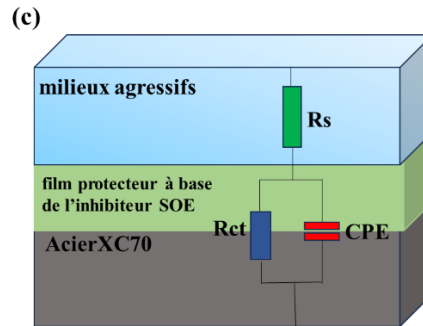


Figure. III.5 : Courbes de Nyquist pour l'acier doux dans une solution de (a) HCl 0,5 M et (b) NaCl 3,5 %, en absence et en présence de différentes concentrations de SOE, ainsi qu'ajustement du modèle de circuit équivalent (c), à T = 25 °C.

Tableau. III.2 : Paramètres d'impédance pour l'acier doux dans les milieux agressifs HCl 0,5 M et NaCl 3,5 %, à 25 °C, en absence et en présence de l'extrait de SOE.

Concentrations (g L ⁻¹)	R _s ^a (Ω)	CPE ^b (Y ₀) ₁ (s cm ⁻² s ⁿ)	n ^c	R _{ct} ^d (Ω)	Σc ^{2e}	EI %	Θ
HCl							
0	1.69	2.31 E-04	0.74	18.2	1.59 E-04	/	/
0.1	2.26	2.22 E-04	0.8	212.3	1.05 E-04	91.43	0.91
0.3	2.02	2.15 E-04	0.7	238.5	5.33 E-05	92.37	0.92
0.5	2.06	1.85 E-04	0.8	273.3	1.81 E-04	93.33	0.93
0.7	2.92	1.65 E-04	0.72	354.1	1.7 E-03	94.86	0.94
1	2.35	1.69 E-04	0.8	282.7	2.07 E-04	93.56	0.93
1.2	1.95	1.9 E-04	0.8	251.5	1.39 E-04	92.76	0.92
NaCl							
0	6.6	2.621 E-03	0.8	54.2	3.84 E-04	/	/
0.1	6.8	6.03 E-04	0.8	169.5	1.78 E-04	68	0.68
0.3	6.83	5.22 E-04	0.8	194.6	3.71 E-04	72.15	0.72
0.5	6.69	5.1 E-04	0.8	226.9	4.07 E-04	76.11	0.76
0.7	6.57	4.99 E-04	0.79	314.9	2.35 E-04	82.28	0.82
1	6.34	3.87 E-04	0.7	612.4	6.93 E-04	91.15	0.91
1.2	6.33	4.53 E-04	0.72	555.6	3.42 E-04	90.02	0.9

^a Résistance de l'électrolyte, ^b Capacité de la double couche, ^c Facteur de phase, ^d Résistance au transfert de charge, ^e Chi carré (ou χ^2).

III.5. Isothermes d’adsorption

Les isothermes d’adsorption sont des outils essentiels pour comprendre les interactions entre les molécules d’inhibiteur et la surface de l’acier. Ils constituent une approche analytique de base, offrant une vue d’ensemble du comportement d’adsorption avant d’envisager des modèles plus complexes. Parmi les différents modèles d’isothermes d’adsorption, ceux de Langmuir, Freundlich, Flory-Huggins et El-Awady sont des méthodes efficaces pour examiner les interactions entre l’inhibiteur et la surface métallique [18,19].

En comparant les quatre modèles d’adsorption (Langmuir, Freundlich, Flory-Huggins et El-Awady) (Figure. III.6), l’isotherme de Langmuir s’est révélé le mieux adapté aux données expérimentales issues de l’analyse EIS, avec les coefficients de corrélation les plus élevés : $R^2 = 0,99983$ dans le milieu HCl (0,5 M) et $R^2 = 0,99646$ dans le milieu NaCl (3,5 %) [20,21], comme illustré à la Figure. III.6.

L’ajustement des données expérimentales au modèle de Langmuir suggère que l’adsorption des molécules d’inhibiteur sur la surface de l’acier se fait sous forme de monocouche, sur des sites d’adsorption homogènes et équivalents. Chaque site ne peut fixer qu’une seule molécule d’inhibiteur, sans interaction significative entre les molécules adsorbées.

L’isotherme d’adsorption de Langmuir est représentée par l’équation (III.1) [22]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \dots\dots\dots(III.1)$$

Où θ est la fraction de surface couverte, C la concentration d’inhibiteur, et K_{ads} la constante d’adsorption.

Le graphe de Langmuir permet de calculer les valeurs de K_{ads} , utilisées ensuite pour déterminer l’énergie libre standard d’adsorption ΔG_{ads}^0 selon l’équation (III.2) [23] :

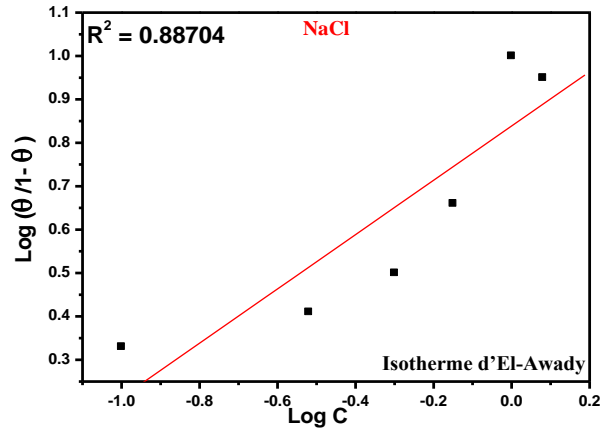
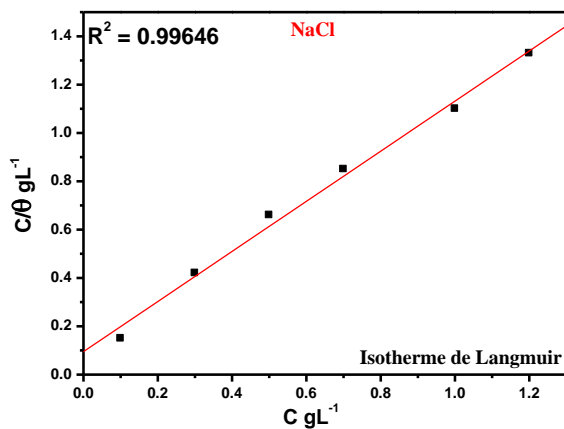
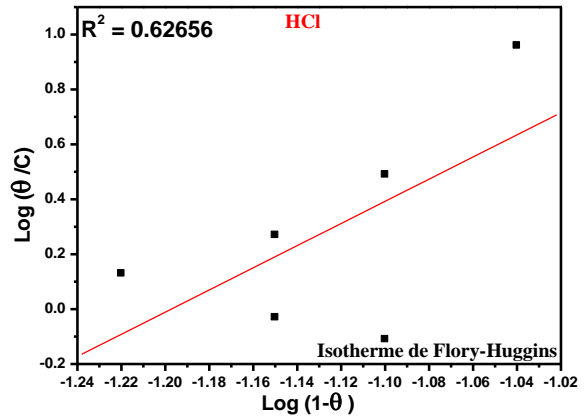
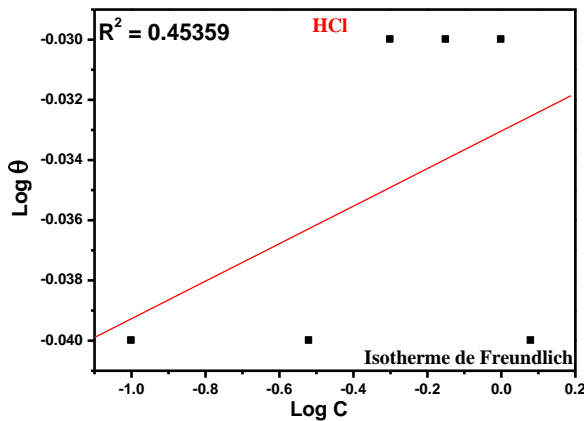
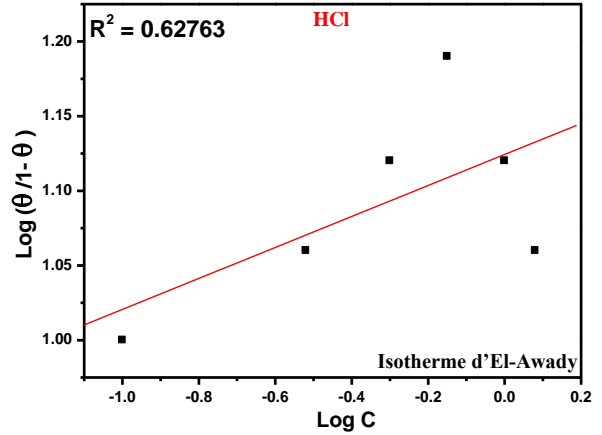
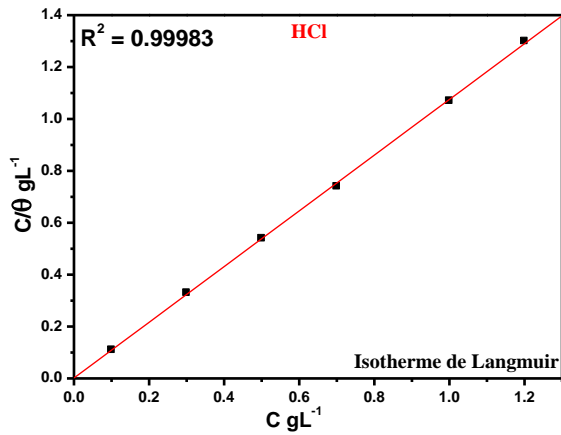
$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(C_{eau} K_{ads}) \dots\dots\dots(III.2)$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin, C_{eau} la concentration d’eau dans la solution, et K_{ads} la constante d’adsorption.

La valeur de ΔG_{ads} obtenue est de $-25,79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-15,78 \text{ kJ/mol}$ dans HCl et NaCl respectivement, Ce signe négatif indique que le processus d’adsorption est spontané et que la couche adsorbée à la surface du fer est stable [24]. Il est important de noter que des valeurs de ΔG_{ads} inférieures à $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ correspondent à une adsorption physique, tandis que des valeurs

Chapitre III : Résultats et Discussions

supérieures à $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ indiquent une adsorption chimique [25]. Dans cette étude les valeurs de ΔG_{ads} dans le milieu HCl varient entre -40 et $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui indique que les molécules d'inhibiteur sont adsorbées à la fois physiquement et chimiquement. En revanche, dans le milieu NaCl, l'adsorption est principalement de nature physique.



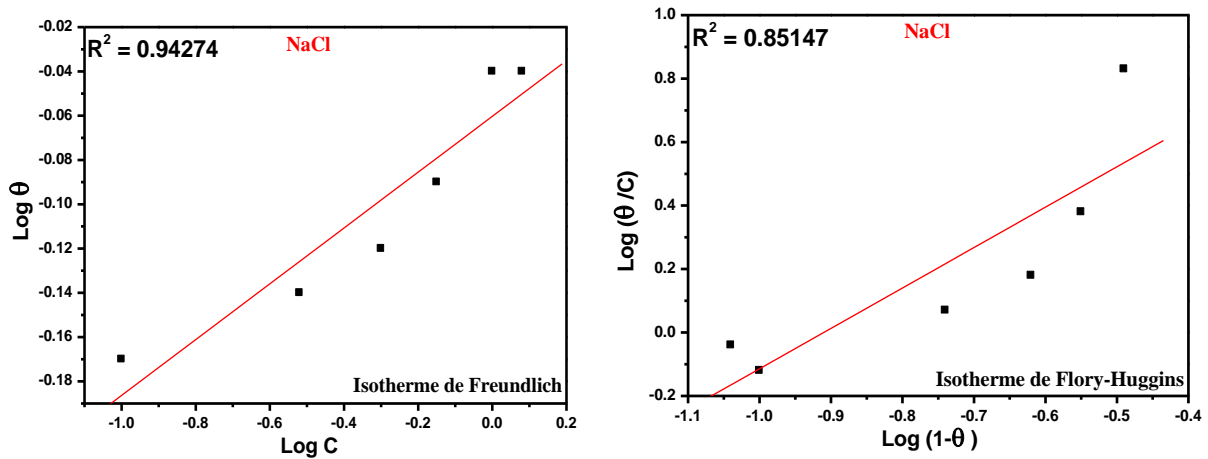


Figure. III.6 : Différents isothermes d'adsorption testés pour l'adsorption de l'extrait de RHA sur l'acier XC70 dans les milieux HCl (0,5 M) et NaCl (3,5 %) à 25 °C.

III.6. Effet de la température sur l'efficacité de l'inhibition

Afin de déterminer les paramètres d'activation du processus de corrosion et d'analyser l'effet de la température sur le mécanisme d'inhibition, des mesures potentiodynamiques ont été réalisées à différentes températures (25, 35, 45 et 55 °C), en absence et en présence des concentrations optimales de l'inhibiteur SOE, dans les deux milieux agressifs HCl et NaCl Figure. III.7.

La Figure. III.7 et tableau. III.3 montrent qu'une augmentation de la température entraîne une élévation des valeurs de i_{corr} , ce qui se traduit par une diminution de l'efficacité d'inhibition du SOE et cela dans HCl et NaCl. Un résultat similaire a été rapporté par Prabhu *et al.* pour l'extrait de *Coriandrum sativum L.* dans une solution d'acide phosphorique 1 M [26, 27]. Cependant, les valeurs de i_{corr} en présence de l'inhibiteur restent systématiquement inférieures à celles obtenues en absence d'inhibiteur, indiquant que le SOE demeure un inhibiteur efficace même à 55 °C. La diminution de l'efficacité d'inhibition avec l'augmentation de la température est attribuée aux interactions de Van der Waals entre la surface métallique et l'inhibiteur. Ces interactions, sensibles à l'agitation thermique, peuvent facilement se rompre à haute température, entraînant la désorption du SOE [17].

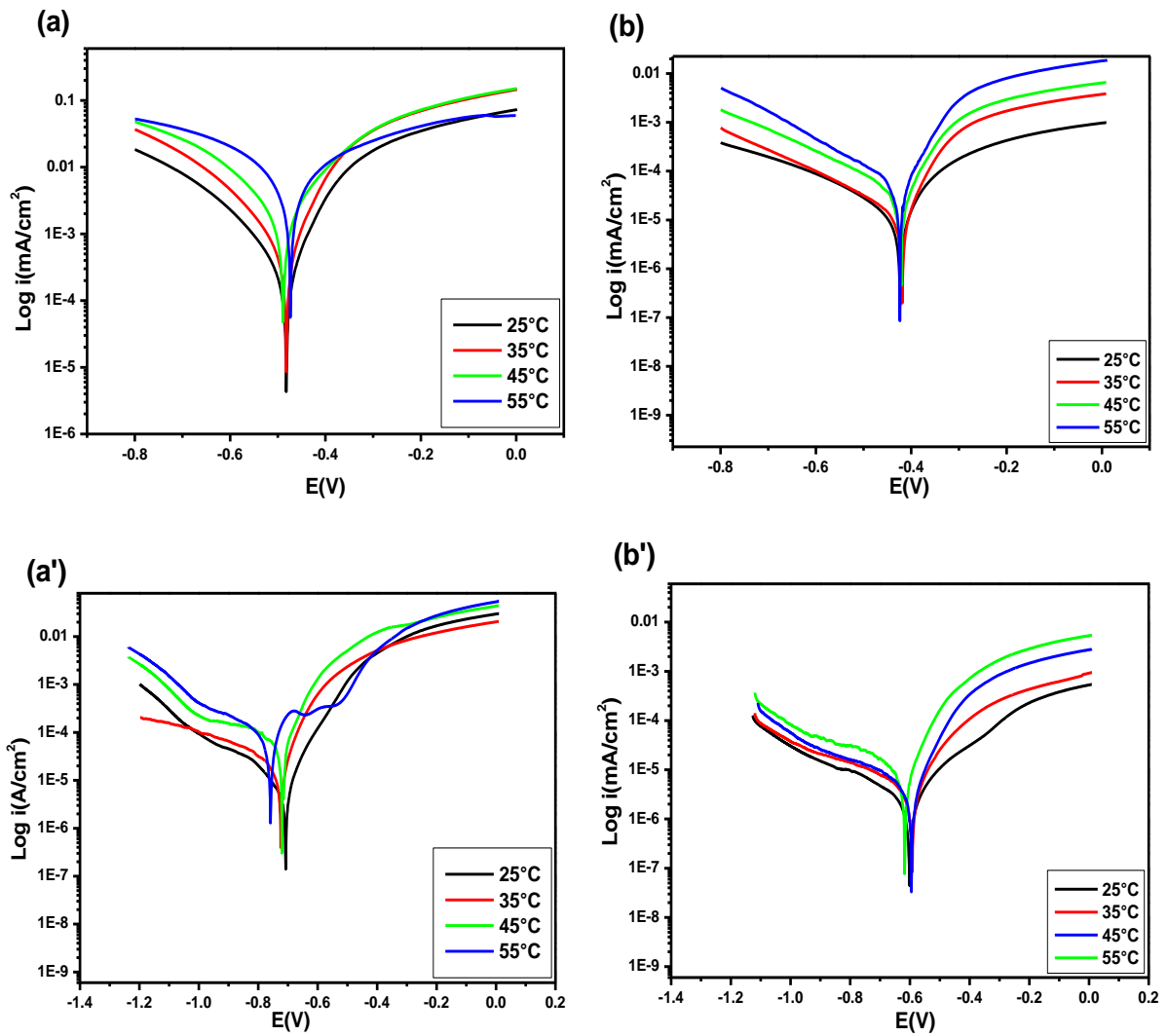


Figure. III.7 : Courbes de polarisation de l'acier XC70 seul et en présence de SOE à différentes températures : (a) et (b) dans le milieu HCl 0,5 M (seul et avec 0,7 g/L de SOE, respectivement) ; (a') et (b') dans le milieu NaCl 3,5 % (seul et avec 1 g/L de SOE, respectivement).

Tableau. III.3 : Paramètres électrochimiques (E_{corr} , i_{corr} , EI%) de l'acier XC70 en milieux HCl 0,5 M et NaCl 3,5 %, en absence et en présence de l'inhibiteur SOE.

/	Températures (°C)	i_{corr} (A cm ⁻²)	E_{corr} (mV)	EI %	
HCl	25	0.00174	-483	/	
	35	0.00313	-482	/	
	Blanc	45	0.00533	-488	/
		55	0.00679	-473	/
SOE (0.7 g/l)	25	1.07 E-04	-422	93.85	
	35	2.25 E-04	-417	92.81	
	45	4.5 E-04	-420	91.56	
	55	6.15 E-04	-426	90.94	
NaCl	25	1,74E-05	-710	/	
	35	2.88 E-05	-726	/	
	Blanc	45	4.09 E-05	-722	/
		55	6.55 E-05	-759	/
SOE (1 g/l)	25	1.57 E0-6	-630	90.97	
	35	3.55 E-06	-595	87.67	
	45	5.90 E-06	-595	85.57	
	55	9.99 E-06	-618	84.75	

III.7. Énergie d'activation

Les paramètres d'activation du processus de corrosion, en absence et en présence de l'extrait de SOE, dans les deux milieux HCl et NaCl, ont été évalués à l'aide de l'équation d'Arrhenius (III.3) [17,28].

$$i_{corr} = A \exp(-E_a/RT) \dots \dots \dots (III.3)$$

Où i_{corr} représente la densité de courant de corrosion, A est le facteur de fréquence, E_a est l'énergie d'activation, $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, et T la température (en Kelvin).

Les valeurs de l'énergie d'activation (E_a) ont été calculées à partir des courbes d'Arrhenius (Figure.III.8) en utilisant l'équation (III.3), et sont respectivement de =37,71 et 48,29 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en absence et en présence de 0,7 g/L d'extrait de SOE en milieu HCl ; elles sont respectivement de 35,31 et 49,17 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en absence et en présence de 1 g/L de SOE en milieu NaCl. L'augmentation de l'énergie d'activation en présence de l'inhibiteur indique que celui-ci est adsorbé physiquement à la surface du métal [26,28].

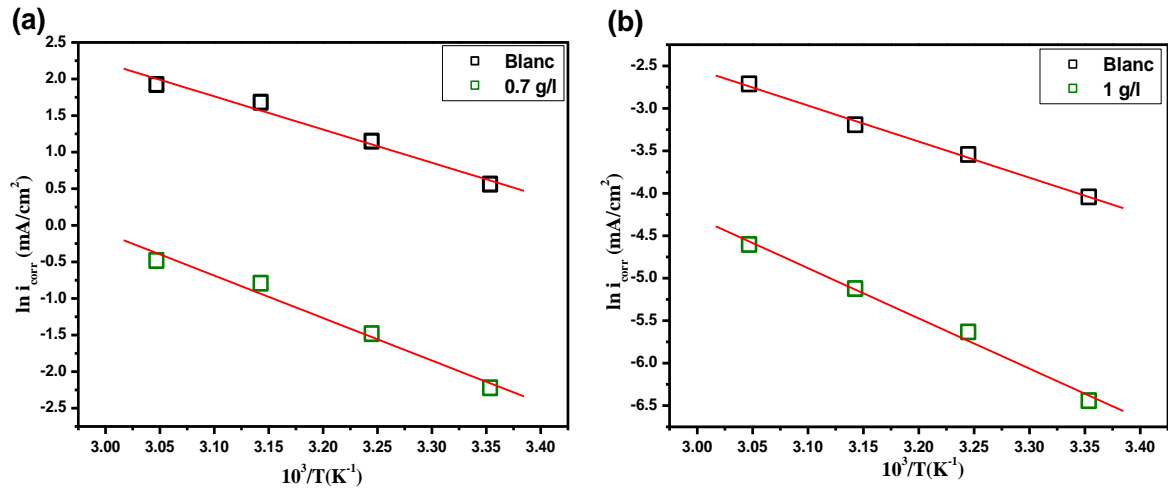


Figure. III.8 : Courbes d'Arrhenius pour l'acier XC70 dans les milieux : **(a)** HCl (0,5 M) et **(b)** NaCl (3,5 %), en absence et en présence de l'extrait de SOE.

D'autres paramètres cinétiques, tels que l'enthalpie et l'entropie du processus de corrosion, peuvent être déterminés à l'aide d'une forme alternative de l'équation d'Arrhenius (III.4) [17,28] :

$$\ln \left(\frac{i_{\text{corr}}}{T} \right) = \left[\ln \left(\frac{R}{Nh} \right) + \frac{\Delta S_a}{R} \right] - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad \dots\dots\dots\text{(III.4)}$$

Où h représente la constante de Planck et N désigne le nombre d'Avogadro. ΔH_a et ΔS_a correspondent respectivement à l'enthalpie et à l'entropie d'activation.

Le tracé de $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ en fonction de $1000/T$ (Figure. III.9) donne une droite dont la pente est égale à $-\Delta H_a^0/R$ et l'ordonnée à l'origine correspond à $\ln(R/Nh)+\Delta S_a^0/R$.

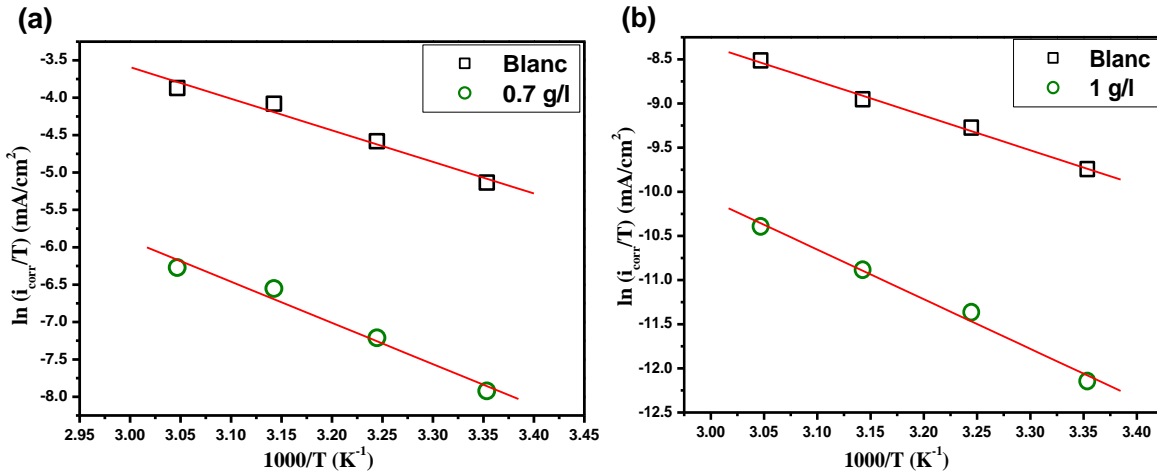


Figure. III.9 : Courbes de $\ln(i_{corr}/T)$ en fonction de $1/T$ pour l'acier XC70 dans une solution de HCl 0,5 M (a) et de NaCl 3,5 % (b), en présence et en absence de SOE.

Les valeurs de ΔH_a et ΔS_a ont été calculées et sont présentées dans le Tableau. III.4. La valeur positive de l'enthalpie d'activation (ΔH_a), aussi bien en solution sans inhibiteur (blanc) qu'en présence de l'inhibiteur, et ce dans les deux milieux agressifs (HCl et NaCl), traduit le caractère endothermique de la dissolution du métal [29,30]. La différence entre E_a et ΔH_a est égale à $2,56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, une valeur proche de RT , ce qui suggère un mécanisme unimoléculaire pour la dissolution de l'acier doux [31].

L'entropie d'activation (ΔS_a) reste négative, tant en l'absence qu'en la présence de l'inhibiteur, avec des valeurs de $-122,06 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le blanc et de $-109,19 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 0,7 g/L d'extrait de SOE en milieu HCl, ainsi que des valeurs de $-169,14 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le blanc et $-141,25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 1 g/L de SOE en milieu NaCl. Ces valeurs négatives de ΔS_a traduisent une diminution du désordre lorsque le système passe de l'état initial à l'état activé. La présence de l'inhibiteur conduit à une valeur de ΔS_a moins négative par rapport à celle du blanc, ce qui suggère la formation d'un film protecteur plus compact et structuré. Cela reflète un système plus stable et une inhibition de la corrosion améliorée [32].

Tableau. III.4 : Valeurs des paramètres d'activation pour la corrosion de l'acier XC70, en présence et en absence d'inhibiteur, dans des solutions corrosives de HCl 0,5 M et de NaCl 3,5 %.

Concentrations (g/L)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	$E_a - \Delta H_a$
HCl				
0	37,71	35,13	-122,06	2,58
0,7	48,29	45,86	-109,19	2,43
NaCl				
0	35,31	32,63	-169,14	2,68
1	49,17	46,75	-141,25	2,42

III.8. Influence du temps d'immersion

L'étude de l'influence du temps d'immersion sur la vitesse de corrosion et l'efficacité de l'inhibiteur permet d'évaluer la stabilité des inhibiteurs utilisés. Le comportement dynamique d'adsorption de l'inhibiteur a été analysé par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les diagrammes de Nyquist obtenus pour une électrode d'acier XC70 dans des solutions de HCl 0,5 M et de NaCl 3,5 %, en présence et en absence de l'inhibiteur SOE, en fonction du temps, sont présentés à la Figure III.10. Les paramètres électrochimiques correspondants ainsi que les efficacités inhibitrices sont regroupés dans le tableau III.5.

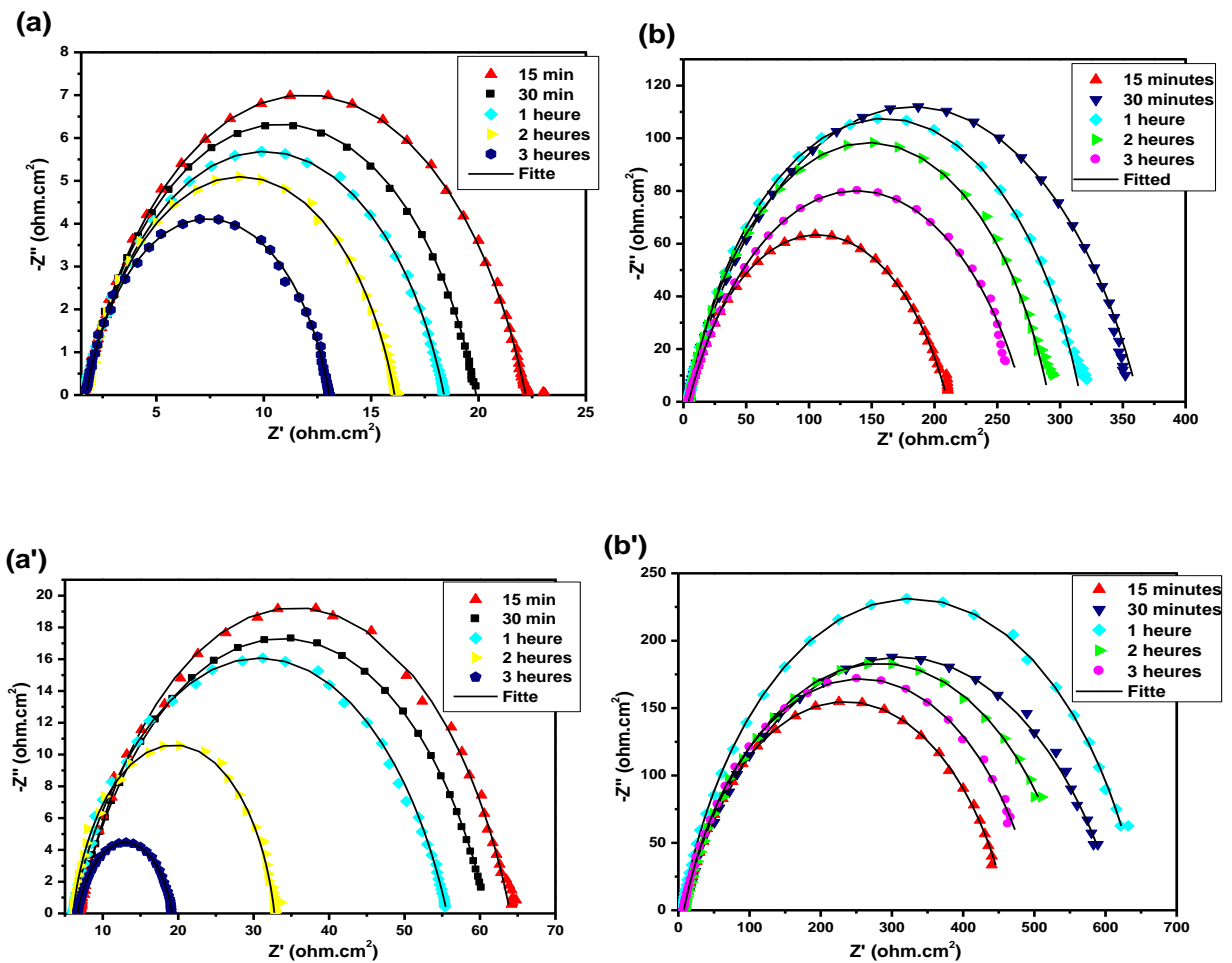


Figure. III.10 : Diagrammes de Nyquist de l'acier XC70 seul et en présence de SOE à différents temps d'immersion : (a) et (b) dans le milieu HCl 0,5 M (seul et avec 0,7 g/L de SOE, respectivement) ; (a') et (b') dans le milieu NaCl 3,5 % (seul et avec 1 g/L de SOE, respectivement).

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau. III.5 : Paramètres électrochimiques (R_s , R_{ct} , n , CPE, EI%) de l'acier XC70 dans les milieux HCl 0,5 M et NaCl 3,5 %, en absence et en présence de l'inhibiteur SOE, selon le temps d'immersion.

Concentrations (g/l)	Temps d'immersion	R_s (Ω)	CPE(Y_0)1(s $cm^{-2} s n$)	n	R_{ct} (Ω)	EI%	
HCl	15min	1.64	2.32 E-04	0.76	20.76	/	
	30min	1.7	2.66 E-04	0.77	18.2	/	
	Blanc	1h	1.62	3.64 E-04	0.75	16.8	/
		2h	1.74	3.93 E-04	0.79	14.39	/
		3h	1.7	4.61 E-04	0.8	11.34	/
	SOE (0.7 g/l)	15min	2.43	6.96 E-04	0.7	211.9	90.2
30min		2.92	4.77 E-04	0.72	354.1	94.86	
1h		3.4	5.31 E-04	0.76	317.8	94.71	
2h		3.56	5.99 E -04	0.76	289.3	95.02	
3h		4.13	6.14 E-04	0.7	266.6	95.74	
NaCl		15min	6.81	1.6 E-04	0.8	57.4	/
	30min	6.64	2.62 E-04	0.72	54.2	/	
	Blanc	1h	6.01	3.98 E-04	0.74	49.27	/
		2h	6.05	4.05 E-04	0.8	26.78	/
		3h	6.68	4.98 E-04	0.79	12.54	/
		15min	6.48	9.5 E-04	0.75	458.3	87.47
	SOE (1 g/l)	30min	6.34	7.25 E-04	0.7	612.4	91.15
		1h	5.66	6.25 E-04	0.79	644.8	92.36
		2h	7.05	7.83 E-04	0.75	550.5	95.13
		3h	7.4	8.54 E-04	0.76	499.5	97.49

La Figure. III.10 montre que la forme des diagrammes de Nyquist, en l'absence comme en présence de l'inhibiteur SOE dans les deux milieux (HCl 0,5 M et NaCl 3,5 %), reste globalement inchangée, ce qui suggère que la durée d'immersion n'affecte pas le mécanisme de corrosion.

Cependant, on observe que dans les solutions témoins (sans inhibiteur), le diamètre des boucles capacitives diminue avec l'augmentation du temps d'immersion, traduisant une baisse de la résistance à la corrosion. Ce comportement est constaté aussi bien en milieu acide (HCl) qu'en milieu salin (NaCl).

En présence de SOE, le comportement varie selon le milieu :

- **En milieu HCl** avec 0,7 g/L de SOE, le diamètre des boucles de Nyquist ainsi que la résistance de transfert de charge (R_{ct}) diminuent progressivement avec l'augmentation du temps d'immersion. La valeur maximale de R_{ct} est observée après 30 minutes d'immersion
- **En milieu NaCl** avec 1 g/L de SOE, la valeur de R_{ct} augmente jusqu'à 1 h d'immersion, puis diminue au-delà.

L'efficacité inhibitrice (IE) augmente avec le temps d'immersion, ce qui indique que l'adsorption du SOE à la surface de l'acier XC70 est stable. Cette adsorption favorise la formation d'un film protecteur compact, assurant une bonne protection contre la corrosion de l'acier dans les milieux HCl 0,5 M et NaCl 3,5 %, pendant une durée d'exposition allant jusqu'à 3 heures.

III.9. Caractérisations de la surface

Afin de confirmer la formation de films protecteurs sur la surface de l'acier XC70, une analyse UV-Visible a été réalisée. En complément, la morphologie de la surface a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et la nature des produits formés a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX).

III.9.1. Analyse UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible d'une solution de HCl 0,5 M et 3.5% NaCl contenant 0.7 g/L et 1g/l respectivement d'extrait de SOE ont été enregistrés avant et après 24 heures d'immersion d'échantillons d'acier doux, comme illustré à la Figure. III.11.

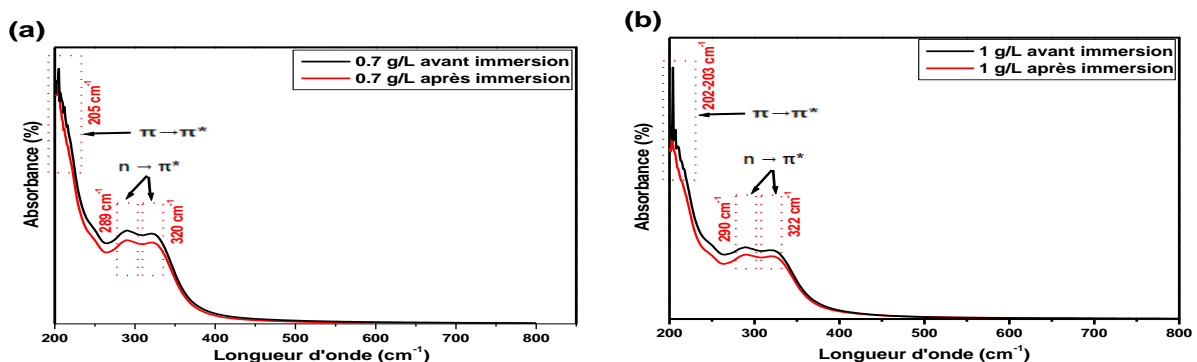


Figure. III.11 : Spectres UV-visible des solutions : (a) HCl 0,5 M contenant 0,7 g/L de SOE et (b) NaCl 3,5 % contenant 1 g/L de SOE, avant et après immersion des plaques d'acier doux XC70.

Les spectres UV-Visible, aussi bien en milieu HCl qu'en milieu NaCl, présentent un pic prononcé aux alentours de 200nm, attribué à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ associée aux liaisons C=C dans des cycles aromatiques [33,34]. Des pics secondaires, observés vers 289 et 322 nm, peuvent être liés à la présence de groupes C=O et aux transitions électroniques de type $n \rightarrow \pi^*$ [35,36]. Une différence notable d'intensité et de valeur d'absorbance a également été observée. La solution contenant uniquement l'extrait (sans acier) présente une absorbance plus élevée que celle ayant été en contact avec l'échantillon d'acier immergé pendant 24 heures. Cela suggère que certaines molécules de l'extrait de *Smyrniun olusatrum* (SOE) se sont adsorbées à la surface du métal. Une tendance similaire a été rapportée dans d'autres travaux, confirmant ainsi ce comportement [37,38].

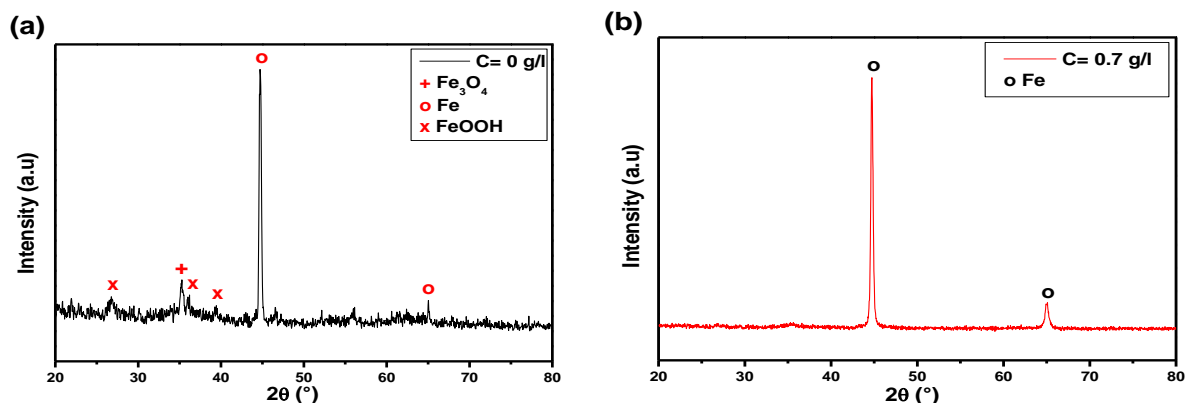
III.9.2. Caractérisation par DRX

La figure. III.12 présente les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la surface de l'acier XC70 après 24 heures d'immersion dans les deux milieux agressifs, HCl (Figure. III.12a-b) et NaCl (Figure. III.12 (a'-b')), en absence et en présence de l'inhibiteur SOE.

En absence d'inhibiteur, dans le milieu HCl (Figure. III.12a), le diffractogramme révèle des pics correspondant aux phases cristallines des composés du fer. Les pics à $2\theta = 44,66^\circ$ et $65,02^\circ$ sont caractéristiques du fer métallique, tandis que ceux à $2\theta = 26,74^\circ$, $36,20^\circ$ et $39,45^\circ$ indiquent la présence de FeOOH. Un pic supplémentaire à $2\theta = 35,06^\circ$ suggère la formation de Fe₃O₄.

Dans le milieu NaCl (Figure. III.12a'), en plus des pics du fer métallique, un pic à $2\theta = 26,74^\circ$ indique également la présence de FeOOH, tandis que deux autres pics à $2\theta = 29,68^\circ$ et $35,38^\circ$ sont attribués à Fe₃O₄.

En présence de l'extrait de SOE (Figure. III.12 (b-b')), aucun pic associé aux oxydes de fer n'est observé. Seuls les pics caractéristiques du fer métallique sont détectés à $2\theta = 44,50^\circ$ et $64,78^\circ$, dans les deux milieux corrosifs. Cela suggère que les produits de corrosion ne se sont pas formés, confirmant l'efficacité de l'extrait de maceron (SOE) dans la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier doux [39,40].



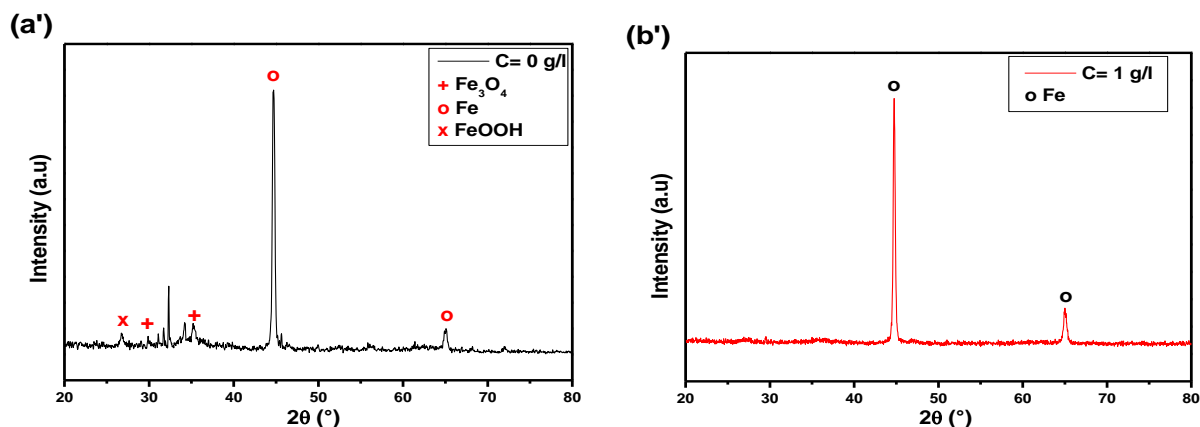


Figure. III.12 : Diffractogrammes des rayons X de l’acier doux XC70 après 24 heures d’immersion : **(a)** milieu HCl 0,5 M sans inhibiteur, **(b)** milieu HCl 0,5 M avec 0,7 g/L de SOE, **(a’)** milieu NaCl 3,5 % sans inhibiteur, **(b’)** milieu NaCl 3,5 % avec 1 g/L de SOE.

III.9.3. Caractérisation par MEB

L’analyse de surface joue un rôle essentiel dans l’étude des propriétés et des modifications se produisant à la surface des matériaux. La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique largement utilisée pour l’examen des caractéristiques de surface. Dans la présente étude, la MEB a été utilisée pour observer les modifications des propriétés de surface de l’acier XC70, en présence et en absence de l’inhibiteur de corrosion SOE.

La Figure. III.13 présente les images MEB obtenues au cours de l’étude. La Figure. III.13a montre l’image MEB de la surface de l’acier XC70 préalablement polie, qui apparaît lisse et propre, ne présentant que les rayures induites par le polissage mécanique. Cette image constitue l’état de référence de la surface. Les Figures. III.13 (b -c) illustrent les surfaces de l’acier XC70 après une immersion d’un jour dans des solutions respectivement de HCl 0,5 M et de NaCl 3,5 %, sans l’extrait de SOE. On y observe une dégradation marquée de la surface, accompagnée de la formation de cavités dues à l’attaque corrosive du milieu agressif. En revanche, les Figures. III.13 (b’ -c’) présentent les images MEB de l’acier immergé dans une solution de HCl 0,5 M contenant 0,47 g/L d’extrait de SOE, et une solution de NaCl 3,5 % contenant 1 g/L de SOE. De manière remarquable, les dommages de surface sont nettement réduits par rapport à ceux observés dans les Figures. III.13 (b-c). Cette amélioration de la résistance à la corrosion est attribuée à l’adsorption de l’inhibiteur SOE, qui forme un film protecteur à la surface du XC70. Ce film agit comme une barrière, réduisant efficacement l’attaque corrosive et limitant ainsi les altérations de surface.

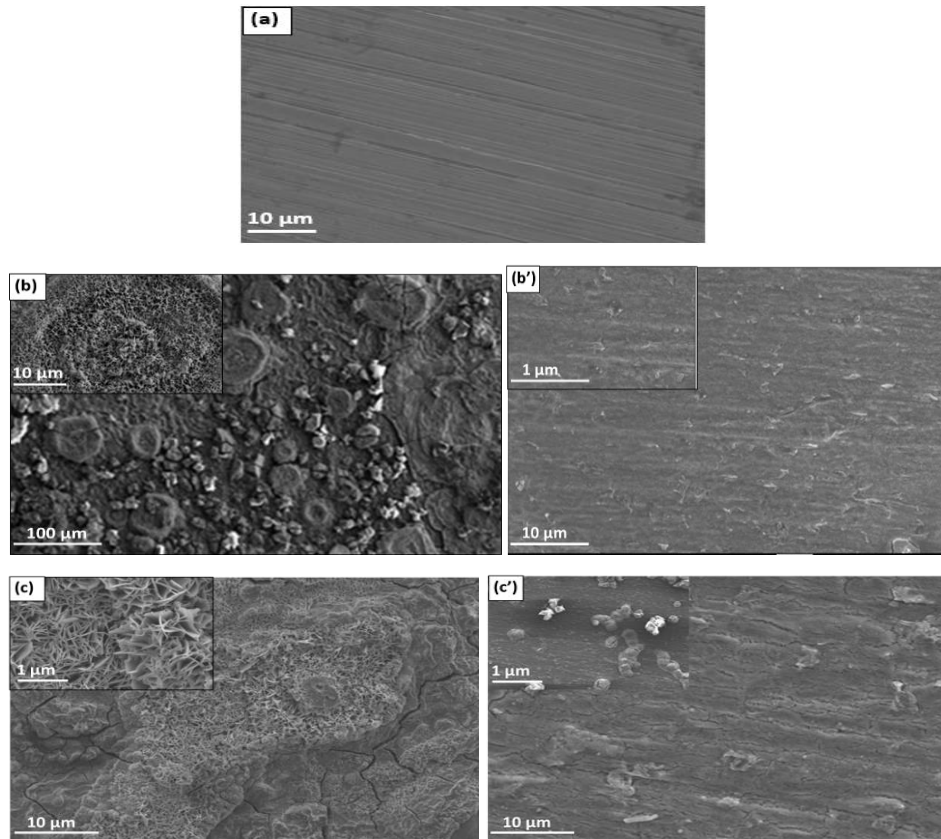


Figure. III.13 : Images MEB de la surface de l'acier XC70 : **(a)** surface polie de l'acier au carbone ; **(b, b')** acier au carbone immergé dans une solution de HCl 0,5 M, en absence et en présence de l'inhibiteur SOE ; **(c, c')** acier au carbone immergé dans une solution de NaCl 3,5 %, en absence et en présence de l'inhibiteur SOE.

Le tableau. III.6 présente les résultats de l'analyse EDX des échantillons d'acier poli et des aciers immergés dans des solutions de HCl 0,5 M et de NaCl 3,5 %, avec et sans l'extrait de SOE.

L'analyse EDX des surfaces polies de l'acier doux met en évidence des pics correspondant aux principaux éléments constitutifs du métal. En revanche, dans le cas des échantillons immergés dans les solutions agressives, une teneur en chlorure de 0,6 % a été détectée en milieu HCl, et de 5,83 % en milieu NaCl, ce qui peut être attribué à l'attaque corrosive des solutions de HCl (0,5 M) et de NaCl (3,5 %).

Pour les échantillons immergés pendant la même durée dans les milieux contenant l'inhibiteur SOE, les résultats révèlent que l'inhibiteur a protégé la surface de l'acier doux contre l'action des milieux agressifs, comme en témoigne l'absence de chlorure détectée. Par ailleurs, la teneur en oxygène est significativement réduite, ce qui suggère que le SOE bloque les sites d'adsorption actifs, entravant ainsi le processus de corrosion [41].

Tableau. III.6 : Résultats de l'analyse EDX de l'acier XC 70 dans des solutions de HCl 0.5 M et NaCl 3.5% en absence et en présence de l'extrait de SOE.

Surface	C	O	Cl	Fe
Acier XC70	4.15	1.38	-	94.46
HCl				
Blanc	-	30.3	0.6	69
0.5M HCl + 0.7g/l SOE	16.64	16.55	-	66.81
NaCl				
Blanc	-	23	5.83	71.17
3.5% NaCl + 1g/l SOE	19.05	18.38	-	62.56

III.10. Mécanisme d'inhibition de la corrosion

Le mécanisme inhibiteur de l'extrait de SOE sur l'acier au carbone XC70, dans des milieux contenant 0,5 M de HCl et 3,5 % de NaCl, a été étudié à l'aide d'analyses électrochimiques, de spectroscopies infrarouge (IR) et UV-visible, de diffraction des rayons X (DRX), ainsi que de la microscopie électronique à balayage (MEB). Ces techniques ont permis de mieux comprendre les interactions se produisant à l'interface acier-extrait.

Lors de la réaction anodique du processus électrochimique, les atomes de fer situés à la surface de l'acier XC70 s'oxydent en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , qui s'accumulent et confèrent à la surface une charge positive. Cette dernière attire les ions Cl^- présents dans les milieux acide et salin, ce qui intensifie le phénomène de corrosion [42]. L'adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier permet de ralentir ce processus, l'efficacité de cette adsorption étant fortement influencée par la charge de surface du métal et les propriétés chimiques des composés inhibiteurs [43].

Les composés bioactifs présents dans l'extrait de SOE jouent un rôle essentiel dans l'inhibition de la corrosion. Grâce à leurs groupements fonctionnels, deux types de mécanismes d'adsorption sont mis en jeu : la physisorption et la chimisorption. La physisorption est assurée par des interactions de van der Waals et des liaisons hydrogène entre les groupes $-OH$, les cycles aromatiques des composés de la SOE et la surface métallique. Ces interactions conduisent à la formation d'un film protecteur qui empêche les espèces corrosives (ions chlorure, molécules d'eau) d'atteindre la surface de l'acier.

En parallèle, la chimisorption renforce la stabilité et l'adhérence de cette couche protectrice. Les zones riches en électrons des molécules de SOE, notamment les cycles aromatiques et les

Chapitre III : Résultats et Discussions

hétéroatomes, permettent la formation de liaisons de coordination avec les orbitales d non occupées des atomes de fer. Ces interactions plus fortes, impliquant un transfert ou un partage d'électrons, assurent la formation d'un film plus robuste et durable, offrant ainsi une protection prolongée contre la corrosion.

Une comparaison des propriétés inhibitrices de l'extrait de SOE avec celles rapportées dans des études précédentes est présentée dans le tableau. III.7.

Tableau. III.7 : Comparaison entre les produits végétaux utilisés dans les études antérieures et ceux employés dans la présente étude.

Substrat	milieu agressif	Extrait de plante	IE%	Ref.
Acier doux	HCl	<i>Arbutus unedo</i>	88.09%	[44]
Acier doux	HCl	<i>Tinospora crispa.</i>	73%	[45]
Acier doux	NaCl	<i>Camellia sinensis</i>	80%	[46]
Acier doux	HCl	<i>Haematostaphis barteri</i>	73.74 %	[47]
acier Q235	HCl	<i>Elaeis guineensis</i>	73.81%	[48]
acier doux	H ₂ SO ₄	<i>Cynara cardunculus leaves</i>	80.65%	[49]
acier au carbon	HCl	<i>Ricinus communis</i>	91.4 %	[50]
acier doux	NH ₃ SO ₃	<i>Juniperus</i>	81%	[51]
acier doux	HCl	<i>Marjoram</i>	87.1%	[52]
acier XC70	HCl	<i>Smyrniium olusatrum leaves</i>	94%	Ce travail
acier XC70	NaCl	<i>Smyrniium olusatrum leaves</i>	90%	Ce travail

Références

- [1] I. Lakikza, A. Zouaoui, H. Ghodbane, A. Boubliia, S.I. Aouni, K.S. Abdelhalim Abu Al-Qasim, M. Albrahim, Y. Benguerba, *Journal of Molecular Liquids*, 414 (2024) 126219.
- [2] T. Yasmin, A. Mahmood, M. Farooq, R.M. Sarfraz, A. Boubliia, U. Rehman, M.U. Ashraf, J.K. Bhutto, B. Ernst, M. Albrahim, N. Elboughdiri, K.K. Yadav, M.A. Alreshidi, H. Ijaz, Y. Benguerba, *International Journal of Biological Macromolecules*, 268 (2024) 131832.
- [3] N. Asadi, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, *Journal of Molecular Liquids*, 310 (2020) 113220.
- [4] C.M. Fernandes, T.S.F. da Fagundes, N.E. dos Santos, T.S.M. Rocha, R. Garrett, R.M. Borges, G. Muricy, A.L. Valverde, E.A. Ponzio, *Electrochimica Acta*, 312 (2019) 137–148.
- [5] K. Haruna, I.B. Obot, N.K. Ankah, A.A. Sorour, T.A. Saleh, *Journal of Molecular Liquids*, 264 (2018) 515–525.
- [6] O. Sotelo-Mazon, S. Valdez, J.E.S.U.S. Porcayo-Calderon, M. Casales-Diaz, J. Henao, G. Salinas-Solano, L. Martinez-Gomez, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 12 (2019) 255–270.
- [7] N.A. Odewunmi, S.A. Umoren, Z.M. Gasem, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2015) 286–296.
- [8] A. Belakhdar, H. Ferkous, S. Djellali, R. Sahraoui, H. Lahbib, Y.B. Amor, *Materials and Biomaterials Science*, 3(2020)46–53.
- [9] C.M. Fernandes, T.S.F. Fagundes, N.E. dos Santos, T.S.M. Rocha, R. Garrett, R.M. Borges, G. Muricy, A.L. Valverde, E.A. Ponzio, *Electrochimica Acta*, 312(2019)137–148.
- [10] T.K. Chaitra, K.N.S. Mohana, H.C. Tandon, *Journal of Molecular Liquids*, 211 (2015) 1026–1038.
- [11] K.P.V. Kumar, M.S.N. Pillai, G.R. Thusnavis, *Journal of Materials Science and Technology*, 27 (2011) 1143–1149.
- [12] L.C. Murulana, A.K. Singh, S.K. Shukla, M.M. Kabanda, E.E. Ebenso, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(2012)13282–13299.
- [13] A.K. Singh, M.A. Quraishi, *Journal of Applied Chemistry*, 40 (2010) 1293–1306.
- [14] S.S. Abdel-Rehim, K.F. Khaled, N.S. Abd-Elshafi, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 3269–3277.
- [15] G. Ji, S. Anjum, S. Sundaram, R. Prakash, *Corrosion Science*, 90 (2014) 107–117.
- [16] R. Haldhar, D. Prasad, A. Saxena, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 2290–2301.
- [17] T. Benabbouha, M. Siniti, H. El Attari, K. Chefira, F. Chibi, R. Nmila, H. Rchid, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 4 (2018) 1–9.
- [18] C.G. Vaszilcsin, M.V. Putz, A. Kellenberger, M.L. Dan, *Journal of Molecular Structure*, 1286 (2023) 135643.
- [19] I. Lakikza, A. Zouaoui, H. Ghodbane, A. Boubliia, S.I. Aouni, K.S. Abdelhalim Abu Al-Qasim, M. Albrahim, Y. Benguerba, *Journal of Molecular Liquids*, 414 (2024) 126219
- [20] M. Jokar, T.S. Farahani, B. Ramezanzadeh, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63 (2016) 436–452.
- [21] J. Bhawsar, P.K. Jain, P. Jain, *Alexandria Engineering Journal*, 54 (2015) 769–775.
- [22] H. Kumar, V. Yadav, Anu, S.K. Saha, N. Kang, *Journal of Molecular Liquids*, 338 (2021)

Références

116634.

- [23] A. Saxena, D. Prasad, R. Haldhar, G. Singh, A. Kumar, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 694–700.
- [24] H. Derfouf, Y. Harek, L. Larabi, W.J. Basirun, M. Ladan, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33 (2019) 808–833.
- [25] A. Rodríguez-Torres, M.G. Valladares-Cisneros, C. Cuevas-Arteaga, M.A. Veloz-Rodríguez, *Journal of Materials and Environmental Science*, 10 (2019) 101–112.
- [26] D. Prabhu, P. Rao, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 676–683.
- [27] A. Miralrio, A.E. Vázquez, *Processes*, 8 (2020) 942.
- [28] A. Alipour, A. Bahrami, E. Saebnoori, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 4698–4705.
- [29] D.K. Yadav, D. Chauhan, I. Ahamad, M. Quraishi, *RSC Advances*, 3 (2013) 632–646.
- [30] A. Chaouiki, M. Chafiq, H. Lgaz, M.R. Al-Hadeethi, I.H. Ali, S. Masroor, I.M. Chung, *Coatings*, 10 (2020) 640.
- [31] A. Thomas, M. Prajila, K.M. Shainy, A. Joseph, *Journal of Molecular Liquids*, 312 (2020) 113369.
- [32] N.P. Kaushik, P. Rao, N. Kedimar, S.A. Rao, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 33 (2024) 10885–10894.
- [33] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, *Bioelectrochemistry*, 130 (2019) 107339.
- [34] M. Tabatabaei Majd, G. Bahlakeh, A. Dehghani, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, *Journal of Molecular Liquids*, 294 (2019) 111550.
- [35] Z. Sanaei, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, M. Ramezanzadeh, *Journal of Molecular Liquids*, 290 (2019) 111176.
- [36] M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, Z. Sanaei, B. Ramezanzadeh, *Applied Surface Science*, 463 (2019) 1058–1077.
- [37] R. Haldhar, D. Prasad, A. Saxena, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 2290–2301.
- [38] S.A. Umoren, U.M. Eduok, M.M. Solomon, A.P. Udoh, Inhibition de corrosion par les extraits de feuilles et de tiges de *Sida acuta* pour l'acier doux dans des solutions de H₂SO₄ 1 M étudiée par des techniques chimiques et spectroscopiques, *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (2016) 209–224.
- [39] I.M. Chung, K. Kalaiselvi, A. Sasireka, S.H. Kim, M. Prabakaran, Propriété anticorrosive de l'extrait de *Spiraea cantoniensis* en tant qu'inhibiteur écologique sur la surface de l'acier doux en milieu acide, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 40 (2018) 1326–1337.
- [40] P. Muthukrishnan, P. Prakash, B. Jeyaprabha, K. Shankar, Stigmastérol extrait des feuilles de *Ficus hispida* comme inhibiteur vert de la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M, *Arabian Journal of Chemistry*, 12 (2019) 3345–3356.
- [41] A. Belkheiri, O. Kharbouch, K. Dahmani, M. Galai, S. Boukhris, R. Almeer, M. Khattabi, N. Dkhireche, K. Mzioud, Z. Benzekri, B.M. Al-Maswari, M. Ebn Touhami, Évaluation du 14-(p-tolyl)-14H-dibenzo[a,j]xanthène comme inhibiteur organique de corrosion hautement efficace pour l'acier doux dans le HCl 1 M : caractérisations électrochimique, théorique et de surface, *International Journal of Electrochemical Science*, 19 (2024) 100873.

Références

- [42] A. Hamdy, N.S. El-Gendy, Études thermodynamiques, d'adsorption et électrochimiques de l'inhibition de corrosion de l'acier au carbone par l'extrait de henné en milieu acide, *Egyptian Journal of Petroleum*, 22 (2013) 17–25.
- [43] M. Gabsi, H. Ferkous, A. Delimi, A. Boublia, C. Boulechfar, A. Kahlouche, A.S. Darwish, T. Lemaoui, Y. Benguerba, Le cas intrigant des polyphénols comme inhibiteurs verts de corrosion : une revue sur leur extraction, conception et applications, *Environmental Science and Pollution Research*, 30 (2023) 59081–59105.
- [44] S. Abdelaziz, M. Benamira, L. Messaadia, Y. Boughoues, H. Lahmar, A. Boudjerda, Inhibition verte de la corrosion de l'acier doux en milieu HCl par l'extrait de feuilles de *Arbutus unedo* L. : une approche expérimentale et computationnelle, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 619 (2021) 126496.
- [45] M.H. Hussin, M. Jain Kassim, N.N. Razali, N.H. Dahon, D. Nasshorudin, Effet des extraits de *Tinospora crispa* comme inhibiteur naturel de corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M, *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (2016) S616–S624.
- [46] I. Pradipta, D. Kong, J.B.L. Tan, Des antioxydants organiques naturels du thé vert inhibent la corrosion des barres d'armature en acier incorporées dans le mortier, *Construction and Building Materials*, 227 (2019) 117058.
- [47] A. Ishak, F.V. Adams, J.O. Madu, I.V. Joseph, P.A. Olubambi, Inhibition de la corrosion de l'acier doux dans le HCl 1 M à l'aide de l'extrait de feuilles de *Haematostaphis barteri*, *Procedia Manufacturing*, 35 (2019) 1279–1285.
- [48] M.A. Asaad, M. Ismail, N.H.A. Khalid, G.F. Huseien, P.B. Raja, Extraits de feuilles de *Elaeis guineensis* comme inhibiteur écologique de corrosion pour l'acier doux dans l'acide chlorhydrique, *Jurnal Teknologi*, 80 (2018) 53–59.
- [49] H. Lahbib, S. Ben Hassen, H. Gerengi, M. Rizvi, Y. Ben Amor, Performance d'inhibition de la corrosion des extraits de feuilles de palmier nain et de *Cynara cardunculus* pour l'acier St37 dans le H₂SO₄ à 15 % : une étude comparative, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 35 (2021) 691–722.
- [50] H.M. Elabbasy, A.A. El-Sherbini, A.E.S. Fouda, Extrait de feuilles de *Ricinus communis* comme inhibiteur vert de corrosion pour l'acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique, *Journal of the Indian Chemical Society*, 101 (2024) 101491.
- [51] A.S. Fouda, A.R. Ibrahim, Extrait aqueux de *Juniperus* comme inhibiteur vert de corrosion pour l'acier doux (MS) dans des solutions d'acide sulfamique (NH₂SO₃H), *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 54 (2018) 1194–1203.
- [52] S. Malika, K. Younes, E.H. Maha, B. Maria, B. Abdelkbir, H. Othmane, M.A.A. Hatem, Étude de l'adsorption et de l'efficacité de protection contre la corrosion de l'extrait de marjolaine sur l'acier doux en milieu HCl, *Molecules*, 30 (2025) 272.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'action inhibitrice de l'extrait de *Smyrniium olusatrum* (SOE) sur la corrosion de l'acier doux XC70 exposé à deux milieux agressifs : une solution d'acide chlorhydrique 0,5 M et une solution de NaCl à 3,5 %. L'étude a été menée en variant les concentrations de l'inhibiteur (de 0,1 g/L à 1,2 g/L), et l'efficacité de protection a été déterminée à l'aide de mesures de perte de masse, de techniques électrochimiques et d'analyses de surface. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- L'extrait végétal (SOE) inhibe efficacement la corrosion de l'acier doux, même à faible concentration. Cependant, son efficacité diminue avec l'élévation de la température.
- L'efficacité maximale de 94 %, a été obtenue à une concentration de 0,7 g/L en milieu HCl, tandis qu'une efficacité de 90 % a été observée à 1 g/L dans le milieu NaCl, à 25 °C.
- Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que le SOE agit comme un inhibiteur de type mixte, agissant à la fois sur les réactions anodiques et cathodiques. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) met en évidence une réduction de la capacité de la double couche (CPE) et une augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{ct}), ce qui témoigne de l'adsorption des molécules inhibitrices à l'interface acier/électrolyte et de la formation d'un film protecteur.
- Dans les deux milieux agressifs, l'adsorption de l'extrait suit le modèle isotherme de Langmuir. La valeur négative de ΔG_{ads} indique que le processus d'adsorption est spontané et thermodynamiquement stable. En milieu acide, l'adsorption est mixte (physisorption et chimisorption), tandis qu'elle est principalement physique en milieu salin.
- Les analyses de surface sont en bon accord avec les résultats électrochimiques et les mesures gravimétriques, confirmant la formation d'un film protecteur homogène sur la surface de l'acier et soulignant le potentiel du SOE en tant qu'inhibiteur de corrosion dans des environnements acide et salin.

Résumé

Dans cette étude, un extrait des feuilles de *Smyrniium olusatrum* (SOE), préparé par une méthode simple et économique basée sur un chauffage à reflux, a été testé comme inhibiteur vert contre la corrosion de l'acier XC70 dans des milieux acide (HCl 0,5 M) et salin (NaCl 3,5 %). Les propriétés anticorrosives de l'extrait ont été évaluées à l'aide de la méthode de perte de masse, des courbes de polarisation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La poudre issue des feuilles a été caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), mettant en évidence une forte teneur en composés bioactifs. Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption, une étude thermodynamique a été réalisée, suivie de l'analyse de différentes isothermes d'absorption. Les résultats obtenus démontrent que le SOE inhibe efficacement la corrosion de l'acier XC70, atteignant une efficacité de 94 % en milieu acide et 90 % en milieu salin. L'extrait agit comme un inhibiteur mixte, s'adsorbant sur la surface métallique par chimisorption et physisorption en milieu acide, et majoritairement par physisorption en milieu salin. Son adsorption obéit au modèle d'isotherme de Langmuir. Ce comportement permet la formation d'une barrière protectrice efficace, limitant la pénétration des agents corrosifs jusqu'à la surface de l'acier.

Mots-clés : Corrosion, Inhibiteur vert, Extrait de feuilles de *Smyrniium olusatrum*, Gravimétrie, Courbes de polarisation, Spectroscopie d'impédance électrochimique.

Abstract

In this study, a leaf extract of *Smyrniium olusatrum* (SOE), prepared using a simple and cost-effective reflux heating method, was tested as a green inhibitor against the corrosion of XC70 carbon steel in acidic (0.5 M HCl) and saline (3.5% NaCl) media. The anticorrosive properties were evaluated using weight loss measurements, polarization curves, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The leaf powder of *Smyrniium olusatrum* was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), revealing a high content of bioactive compounds. To understand the adsorption mechanism, a thermodynamic study was conducted, and various adsorption isotherms were analyzed. The results showed that the extract effectively inhibits the corrosion of XC70 steel, with inhibition efficiencies reaching up to 94% in the acidic medium and 90% in the saline medium. SOE acts as a mixed-type inhibitor, adsorbing onto the steel surface through both chemisorption and physisorption in the HCl medium, and mainly through physisorption in the NaCl medium. Its adsorption follows the Langmuir isotherm model. This inhibitor provides an effective barrier against the penetration of the corrosive environment to the metal surface.

Keywords: Corrosion, Green inhibitor, *Smyrniium olusatrum* leaf extract, Gravimetric analysis, Polarization curves, Electrochemical impedance spectroscopy.