République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Echahid Cheikh Larbi Tébessi- Tébessa



Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière

THÈSE

Présentée et Soutenue Publiquement en Vue de l'Obtention du Diplôme de Doctorat LMD

Par:
SOLTANI Habiba

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie des produits naturels

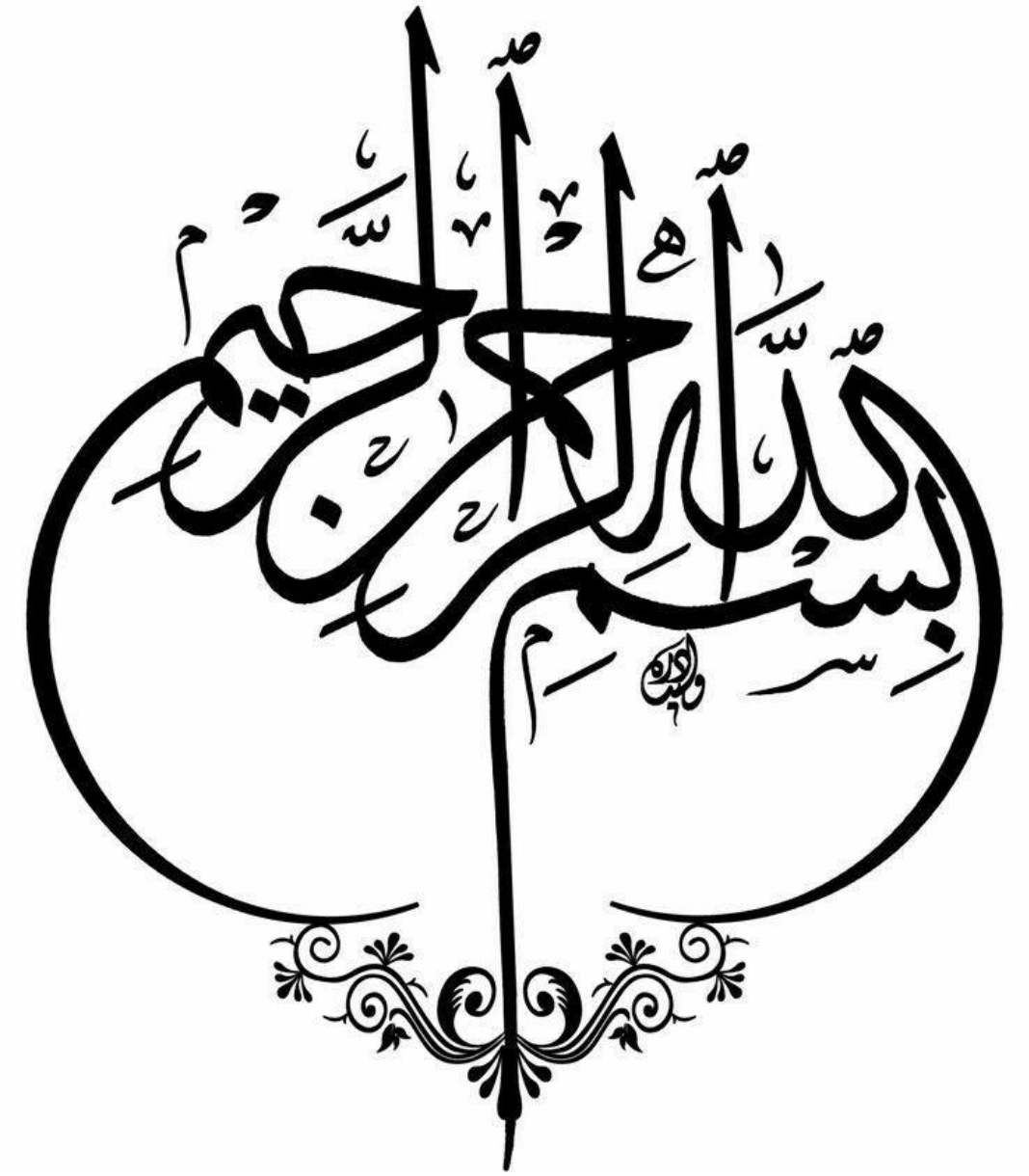
Intitulée

Étude des propriétés inhibitrices des extraits de plantes contre la corrosion et leurs effets sur les propriétés de déposition du zinc

Soutenue le : 14 / 09 / 2025 Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Wafia BOUKHEDENA	**M.C.A**	Université de Tébessa	Présidente
Karima HANINI	**M.C.A**	Université de Tébessa	Rapporteuse
Merzoug BENAHMED	**Professeur**	Université d'Oum el Bouaghi	Co-rapporteur
Haiet DOUIB	**M.C.A**	Université de Tébessa	Examinatrice
Ahlem BOUSETLA	**M.C.A**	Université de Constantine 1	Examinatrice
Ayache BOULTIF	**M.C.A**	Université d'Oum el Bouaghi	Examinateur
Sameh BOUDIBA	**Professeur**	Université de Tébessa	Invitée

Année Universitaire : 2024/2025



كل نهاية هي بداية جديدة، والكمال ليس هدفاً بل رحلة مستمرة



Dédicace



À mes chers **parents**, à mon frère bien-aimé **Mohamed**, à mes sœurs adorées **Nadia**, **Soundes** et **Salsabil**, à ma chère tante **Ouanassa** et à mon précieux petit **Ala Eddine**, ainsi qu'à toute ma famille, je dédie ce travail avec une profonde gratitude et un amour incommensurable. Merci pour votre amour indéfectible et votre dévouement sans faille.

À **moi-même**, pour avoir persévéré sans jamais abandonner ni douter de ma capacité à aller jusqu'au bout.

À mes amies précieuses **Dr. Sakina, Selma**, **Karima**, **Khaoula, Fatma** et **Hayette**, qui ont partagé avec moi les joies et les peines de ce long chemin, je vous remercie de tout cœur pour votre amitié inestimable et votre soutien constant.

À toutes les personnes qui m'ont aidé et encouragées de près ou de loin, dont la liste est trop longue pour être énumérée ici, notamment à **BAHAZ Feriel** et **NADJI Ayoub** dont l'aide inestimable ne sera jamais oubliée, j’exprime ma plus profonde reconnaissance pour votre soutien.

Je vous dédie cette thèse avec une gratitude infinie et tout mon amour.



Remerciements



الحمد لله رب العالمين، والصلاة والسلام على أشرف الأنبياء والمرسلين، سيدنا مُحَمَّد وعلى آله وصحبه أجمعين.

أسمى آيات الشكر والعرفان إلى الله سبحانه وتعالى على نعمه وتوفيقه في إتمام هذه الأطروحة، فلولا فضله وعونه لما كان لهذا الجهد أن يرى النور. إنما نحن نعمل بقدر ما ييسر لنا الله من العلم والقدرة، فله الحمد كما ينبغي لجلال وجهه وعظيم سلطانه .

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de thèse, **Dr. Karima HANINI**, docteure à l'université de Tébessa, pour tout ce qu'elle m'a apporté durant la réalisation de cette thèse. Son expertise, ses conseils avisés et sa disponibilité ont été essentiels au bon déroulement de cette recherche. Je lui suis sincèrement reconnaissante pour la confiance qu'elle m'a accordée et l'accompagnement dont elle a fait preuve à chaque étape de ce parcours.

Je souhaite également remercier chaleureusement Monsieur le Professeur **Merzoug BENAHMED**, professeur à l'université d'Oum El Bouaghi et mon co-encadrant, d'avoir accepté de m'encadrer malgré les circonstances. J'ai énormément appris grâce à vous, et votre passion pour la recherche est une véritable source d'inspiration.

Je tiens aussi à exprimer ma sincère reconnaissance au **Pr. Sameh BOUDIBA,** professeur à l'université de Tébessa, pour son aide inestimable et pour les nombreuses opportunités de développement professionnel qu'il m'a offertes. Votre soutien a été d'une grande importance pour moi.

Je voudrais remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger ma thèse :

Madame **Wafia BOUKHEDENA**, docteure à l'Université de Tébessa, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame **Haeit DOUIB**, docteure à l'Université de Tébessa, à Madame **Ahlem BOUSETLA**, docteure à l'Université de Constantine, ainsi qu'à Monsieur **Ayache BOULTIF**, docteur à l'Université d'Oum El Bouaghi, pour le temps qu'ils ont consacré à l'examen de ce travail et pour leurs remarques constructives qui ont grandement enrichi cette thèse.

J’exprime également ma gratitude au Professeur **Sameh BOUDIBA**, invitée à participer à cette soutenance, dont l’expertise reconnue et les conseils avisés ont grandement enrichi la qualité de ce travail.

Enfin, je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse. Que ce soit par leurs conseils précieux, leurs discussions enrichissantes, ou tout simplement par leur soutien constant, je leur adresse mes sincères remerciements.

ملخص

في هذه الدراسة تم اختبار تأثير مستخلصات مختلفة من نباتين، *Centaurea napifolia L.* (CN) و*Glaucium flavum Granz.* (GF) والتي شملت مستخلصات الهيدروميثانول، ثنائي كلور الميثان، أسيتات الإيثيل، البوتانوليك، والقلويدية)، على تثبيط التآكل للفولاذ الكربوني API 5L-X60 في بيئة محلول حمض كلورالماء واحد مولاري . كما تم دراسة تأثير هذه المستخلصات على تحسين جودة ترسيب الزنك على الفولاذ اللين E24-2. استخدمت عدة تقنيات في البحث، منها قياسات فقدان الوزن، الاستقطاب ، مطيافية الممانعة الكهروكيميائية، المجهر الإلكترون الماسح المرتبط مع مطيافية التشتت الطيفي، والبروفيلومتري. تم ترسيب الزنك على الفولاذ اللين عن طريق التحليل الكهربائي من محلول الكلور باستخدام تيار مستمر، مع إضافة تراكيز مختلفة من مستخلصات النباتات كإضافات. تم تقييم جودة ترسيب الزنك الناتج بناءً على اللمعان، السُمك، الالتصاق ، المجهر الالكتروني الماسح والبروفيلومتري. تشير النتائج إلى أن مستخلصات النبات تحسن بشكل كبير من جودة طلاء الزنك عن طريق تقليل المسامية وزيادة الالتصاق، اللمعان، ومقاومة التآكل. بالإضافة إلى ذلك، أظهرت المستخلصات المستخدمة كمثبطات للتآكل فعالية كبيرة ضد تآكل الفولاذ الكربوني في وسط حمض كلور الماء واحد مولاري. كما تبيّن أن جميع المستخلصات ترتبط على سطح المعدن بآلية امتصاص تتوافق مع معادلة لانجموير، حيث تشير المعلمات الديناميكية الحرارية إلى امتصاص فيزيائي، تلقائي، وناشر للحرارة. تترجم هذه النتائج إلى فرص اقتصادية كبيرة للصناعات التي تعتمد على أنظمة حماية المعادن من خلال تقديم بدائل صديقة للبيئة يمكن أن تقلل من التأثير البيئي مع تحسين متانة المكونات المعدنية المستخدمة في التطبيقات العملية أو الصناعية.

الكلمات الرئيسية: التآكل؛ الإضافات؛ مثبطات التآكل؛ الترسيب الكهربائي؛ مورفولوجيا السطح.

Abstract

This study investigated the effects of various extracts from two plants, *Centaurea napifolia L.* (CN) and *Glaucium flavum Granz.* (GF) (specifically hydromethanolic, dichloromethane, ethyl acetate, butanolic, and alkaloid extracts), on preventing corrosion of API 5L-X60 carbon steel in a 1M HCl environment. It also examined their impact on improving the quality of zinc deposition on E24-2 mild steel. Several techniques were employed to conduct this research, including weight loss measurement, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive spectroscopy, and profilometry. Zinc was electrodeposited onto mild steel from a chloride solution using direct current, with varying concentrations of plant extracts added as additives. The resulting zinc deposit quality was evaluated based on brightness, thickness, adhesion, scanning electron microscopy and profelometry.The results demonstrate that incorporating plant extracts significantly improves the zinc coating quality by reducing porosity and enhancing adhesion, brightness, and corrosion resistance. Moreover, the extracts used as corrosion inhibitors demonstrated significant effectiveness against carbon steel corrosion in a 1M HCl medium. All extracts showed adsorption on the metal surfaces, conforming to the Langmuir isotherm, where thermodynamic parameters indicate a physical, spontaneous, and exothermic adsorption. These insights present substantial economic prospects for industries that rely on metal protection systems by introducing environmentally friendly alternatives that not only minimize ecological impact but also improve the durability of metal components used in practical and industrial settings.

Keywords: Corrosion; additives; corrosion inhibitor; electrodeposition; surface morphology.

Résumé

Cette étude a examiné les effets de divers extraits de deux plantes, *Centaurea napifolia L.* (CN) et *Glaucium flavum Grantz.* (GF) (en particulier les extraits hydrométhanolique, dichlorométhane, acétate d'éthyle, butanolique et alcaloïde), sur la prévention de la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X60 dans un environnement HCl 1M. Elle a également étudié leur impact sur l'amélioration de la qualité du dépôt de zinc sur l'acier doux E24-2. Plusieurs techniques ont été mises en œuvre dans le cadre de cette recherche, notamment les mesures de perte de poids, la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS), ainsi que la profilométrie. Le zinc a été déposé par électrolyse sur l'acier doux E24-2 à partir d'une solution chlorée en utilisant un courant continu, avec des concentrations variables d'extraits de plantes ajoutées comme additifs. La qualité du dépôt de zinc résultant a été évaluée en fonction de la brillance, de l'épaisseur, de l'adhérence, microscope électronique à balyage et le profilomètre. Les données révèlent que l'ajout d'extraits végétaux optimise nettement les propriétés du revêtement de zinc, en diminuant sa porosité tout en renforçant son adhérence, son éclat et sa résistance à la corrosion. De plus, les extraits utilisés comme inhibiteurs de corrosion ont démontré une efficacité significative contre la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu HCl 1M. Tous les extraits ont montré une adsorption sur les surfaces métalliques, conformément à l'isotherme de Langmuir, où les paramètres thermodynamiques indiquent une adsorption physique, spontanée et exothermique. Ces résultats se traduisent par des opportunités économiques importantes pour les industries qui dépendent des systèmes de protection des métaux, en offrant des alternatives écologiques qui pourraient réduire l'impact environnemental tout en améliorant la durabilité des composants métalliques utilisés pour des applications pratiques ou industrielles.

Mots-clés : Corrosion ; additifs ; inhibiteur de corrosion ; électrodéposition ; morphologie de surface.

Table des matières

Introduction générale I
Chapitre I : Fondements théoriques 1
I.1. Corrosion 1
I.2. Méthodes de protection 1
I.2.1. Utilisation de revêtements 1
I.2.1.1. Revêtement non métallique 1
I.2.1.2. Revêtement métallique 2
A. Galvanisation 2
B. Electrodéposition 2
B.1. Définition et principe 2
B.2. Additif 3
B.3. Principe d'action d'un additif 3
a. Blocage de surface 3
b. Adsorption réactive 4
c. Complexation en solution 5
B.4. Extraits de plantes en tant qu'additifs pour les bains d'électrodéposition 5
I.2.2. Emploi des inhibiteurs 5
I.2.2.1. Définition et rôle 6
I.2.2.2. Impact de l'agent inhibiteur sur le déroulement partiel de la réaction électrochimique 6
I.2.2.3. Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur les surfaces métalliques 6
a. Adsorption par interactions physiques sur les surfaces 6
b. Adsorption chimique 7
I.2.2.4. Isothermes d'adsorption 7
a. Isotherme de Langmuir 7
b. Isotherme de Freundlich 8
c. Isotherme de Temkin 8
I.2.2.5. Synthèse bibliographique sur l'utilisation des extraits végétaux comme inhibiteurs de corrosion 8
I.3. Courbes de Pourbaix 9
Chapitre II : Techniques et procédure expérimentales 13
II.1. Matériaux végétaux 13

II.1.1. Récolte du matériel végétal 13
II.1.2. Rappel botanique des deux plante (CN et GF) 13
II.1.3. Quelques travaux antérieurs sur les métabolites secondaires de deux plantes 15
II.1.3.1. Métabolites secondaires de CN 15
II.1.3.2. Métabolites secondaires de la plante GF 16
II.1.4. Extraction des polyphénols 17
II.1.5. Extraction des alcaloïdes totaux 17
II.2. Procédures expérimentales 18
II.2.1.Matériaux 18
II.2.2. Milieux corrosif 19
II.2.3. Bains d'électrodéposition 19
II.3. Méthodes expérimentales 19
II.3.1. Méthode gravimétrique 19
II.3.2. Méthodes et notions électrochimiques 21
II.3.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP) 24
II.3.2.2. Courbes de polarisation 24
II.3.2.3.Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 25
A. Résistance électrique et l'impédance 25
B. Analyse des diagrammes d'impédance et modélisation par circuit équivalent 27
a. Transfert de charge 27
b. Hétérogénéité de la surface 28
c. Diffusion 29
d. Couche poreuse 30
e. Adsorption 30
II.3.3. Caractérisations des surfaces 31
II.3.3.1. Microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) 31
II.3.3.2. Brillancemètre 32
II.3.3.3. Profilomètre 33
Chapitre III : Application des extraits de plantes comme additifs dans les bains d'électrodéposition 36
III.1. Application des extraits de la plante *Centaurea napifoli L. a* comme additifs dans les bains d'électrodéposition 36
III.1.1. Conditions expérimentales 36

III.1.2. Etude de qualité de dépôts des extraits de la plante CN comme additifs dans les bains d'électrodéposition 37
III.1.3. Mesures électrochimiques 39
III.1.3.1. Suivi de potentiel en circuit ouvert 39
III.1.3.2. Mesures de polarisation potentiodynamique 40
III.1.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique 43
III.1.4. Microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) 45
III.1.5. Profilomète 47
III.1.6. Paramètres de rugosité de surface 49
III.2. Application des extraits de la plante *Glaucium flavum Grantz.* comme additifs dans les bains d'électrodéposition 51
III.2.1. Analyse de la qualité des dépôts des extraits de GF en tant qu'additifs dans les solutions d'électrodéposition 51
III.2.2. Mesures électrochimiques 53
III.2.2.1. Suivi de potentiel en circuit ouvert 53
III.2.2.2. Mesures de polarisation potentiodynamique 53
III.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique 55
III.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) 58
III.2.4. Profilomètre 60
III.2.5. Paramètres de rugosité de surface 62
Chapitre IV : Évaluation de l'efficacité des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion 65
IV.1. Évaluation de l'efficacité inhibitrice des extraits de *Centaurea napifolia L.* en tant qu'agents anticorrosifs dans un milieu HCl 1M 65
IV.1.1. Etude gravimétrique et optimisation du temps d'immersion 65
IV.1.2. Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques 69
IV.1.4. Énergie d'activation apparente 73
IV.1.5. Méthodes électrochimiques 77
IV.1.5.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert 77
IV.1.5.2. Courbes de polarisation 78
IV.1.5.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique 80
IV.1.5.4. Microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) 83

IV.2. Étude de l'efficacité inhibitrice des extraits de la plante *Glaucium flavum* Grantz. comme inhibiteurs de corrosion en milieu HCl 1M. 86
IV.2.1. Etude gravimétrique 86
IV.2.2.Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques 89
IV.2.4. Paramètres d'activation du processus de corrosion 91
IV.2.5. Méthodes électrochimiques 93
IV.2.5.1. Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps 94
IV.2.5. 2. Courbes de polarisation 94
IV.2.5. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique 96
IV.2.6. Microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) 99
IV.2.7. Étude de l'effet inhibiteur de l'extrait d'alcaloïde de la plante GF 102
IV.2.7.1. Potentiel en circuit ouvert 102
IV.2.7.2. Mesures de polarisation potentiodynamique 102
IV.2.7.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 104
IV.2.7.4. Petre de poids 105
IV.2.7.5. Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques 106
IV.2.7.6. Paramètres d'activation du processus de corrosion 108
IV.2.7.7. Microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) 109
IV.2.7.8. Effet de l'EALGF sur la rugosité de la surface d'acier en utilisant le Profilomètre 111
Conclusion 114

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I.1	Études antérieures concernant les inhibiteurs issus d'extraits de plantes.	9
II.1	Place dans la systématique et synonymes des deux plantes CN et GF.	15
II.2	Rendements d'extraction des extraits de plantes CN et GF.	17
II.3	Procédures expérimentales	18
II.4	Conditions expérimentales des mesures électrochimiques.	22
III.1	Influence de diverses concentrations de EHCN, EACN et EBCN sur le dépôt de zinc.	38
III.2	Paramètres de polarisation potentiodynamique pour les substrats non plaqués et zingués sans et avec l'ajout de différentes concentrations d'additifs.	42
III.3	Paramètres de SIE des aciers revêtus sans et en présence de différentes concentrations d'extraits.	45
III.4	Composition chimique des aciers plaqués en l'absence et en présence de l'EHCN, l'EACN et l'EBCN.	47
III.5	Paramètres de rugosité de surface.	50
III.6	Masse déposée, épaisseur, force d'adhérence et brillance de la couche de zinc déposée lors de l'utilisation de diverses concentrations de l'EHGF, l'EAGF et l'EBGF comme additifs.	52
III.7	Paramètres de polarisation potentiodynamique des substrats non plaqués et zingués sans et avec l'ajout dediverses concentrations d'additifs.	55
III.8	Paramètres SIE des aciers doux revêtus sans et avec l'ajout dedifférentes concentrations d'additifs.	58
III.9	Composition chimique des aciers plaqués en l'absence et en présence de l'EHGF, l'EAGF et l'EBGF.	60
III.10	Paramètres de rugosité de surface.	63
IV.1	Paramètres de corrosion obtenus à partir de mesures de perte de poids dans une solution de HCl 1M contenant diverses concentrations des extraits de plante à différentes températures.	67
IV.2	Paramètres thermodynamiques standards.	70
IV.3	Paramètres d'activation de l'acier dans un milieu HCl 1M sans et avec l'ajout dedifférentes concentrations de CN.	80
IV.4	Paramètres de polarisation pour la corrosion de API 5L-X60 dans HCl	82

	1M en l'absence et en présence de diverses concentrations des extraits de CN.	
IV.5	Paramètres d'SIE de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et présence de diverses concentrations d'extraits de CN.	76
IV.6	Composition chimique de l'acier au carbone immergé dans une solution de HCl 1 M sans et avec l'ajout de concentration optimale pour chaque extrait de CN.	85
IV.7	Influence des concentrations de la plante GF sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures.	87
IV.8	Paramètres thermodynamiques standard.	90
IV.9	Valeurs d'activation énergétique, d'enthalpie et d'entropie d'activation.	93
IV.10	Paramètres de polarisation de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M, en absence et en présence de différentes concentrations d'extraits de GF.	96
IV.11	Paramètres d'impédance pour la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M en absence et en présence de diverses concentrations d'extraits de GF.	98
IV.12	Composition chimique de l'acier au carbone immergé dans une solution de HCl 1M sans et avec l'ajout concentration optimale pour chaque extrait de GF.	101
IV.13	Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations d'EALGF.	103
IV.14	Paramètres d'impédance pour la corrosion de l'acier au carbone lors de l'application de l'EALGF en tant qu'inhibiteur de corrosion.	105
IV.15	Paramètres de corrosion obtenus par gravimétrielors de l'utilisation de l'EALGF comme inhibiteur de corrosion.	106
IV.16	Paramètres thermodynamiques.	107
IV.17	Paramètres d'activation pour l'acier au carbone dans HCl 1M pour différentes concentrations de l'EALGF.	109
IV.18	Composition chimique du API 5L-X60 en HCl 1 M sans et avec l'ajout de 200 ppm d'EAGF.	110
IV.19	Paramètres de rugosité de surface.	112

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Schéma du principe de l'électrodéposition.	3
I.2	Schéma illustrant le mécanisme d'action des additifs par blocage des sites réactifs.	4
I.3	Schéma du principe de l'adsorption réactive.	4
I.4	Diagramme potentiel-pH (Pourbaix) du système fer-eau.	10
I.5	Diagramme de Pourbaix du fer : zones de corrosion, passivation et immunité.	10
I.6	Diagramme potentiel-pH (Pourbaix) du zinc.	11
II.1	Plante *Cantaurea napifolia L.*	14
II.2	Plante *Glaucium flavum Grantz.*	14
II.3	Quelques métabolites secondaires de la plante CN.	16
II.4	Quelques métabolites secondaires de la plante GF.	16
II.5	Schéma illustrant la méthode gravimétrique appliquée par immersion des échantillons.	20
II.6	Schéma du dispositif expérimental électrochimique à trois électrodes: a) Origaflex 500 (OGF500); b) PGZ301 (Voltalab)	23
II.7	Électrodes utilisées : a) électrode de travail (API 5L-X60) ; b) électrode auxiliaire ; c) électrode de référence.	23
II.8	Vue de la plaque d'acier E24-2 revêtue de zinc, montrant a) la face arrière et b) la face avant.	23
II.9	Courbes de polarisation en échelle demi-logarithmique et extrapolation des droites de Tafel.	25
II.10	Réponse de courant sinusoïdal dans un système linéaire.	26
II.11	Illustration du tracé dans le plan complexe : cas du diagramme de Nyquist.	27
II.12	Diagramme de Nyquist illustrant l'impédance électrochimique d'un transfert de charge et son modèle de circuit équivalent.	28
II.13	Diagramme d'SIE en représentation de Nyquist d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.	29
II.14	Diagramme de Nyquist illustrant l'impédance d'un système électrochimique sous contrôle diffusif et modélisation par circuit équivalent.	29

II.15	Diagramme d'SIE d'une électrode poreuse et son CEE.	30
II.16	Représentation de Nyquist de l'impédance d'une surface électrochimique avec adsorption et schéma électrique associé.	31
II.17	Photographie d'un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système d'analyse EDS.	32
II.18	Appareil de brillancemètre	33
II.19	Système de profilométrie optique 3D (AltiSurf 520)	34
III.1	Montage expérimental employé pour l'électrodéposition.	37
III.2	Évolution del'Eocp en fonction du temps.	39
III.3	Courbes de polarisation potentiodynamique lors de l'application des extraits de CN comme additifs.	40
III.4	Diagrammes d'EIS des échantillons revêtus en absence et en présence de différentes concentrations d'extraits.	43
III.5	Images MEB/EDS de surface d'acier plaqué enabsence: a) d'extrait, et en présence de b) 1.8 g/l d'EHCN, c) 0.2 g/l d'EACN, et d) 0.6 g/l d'EBCN.	46
III.6	Images 3D du profilomètre d'acier doux plaqué a) sans ajout d'extrait, en présence de b) 1.8 g/l d'EHCN, c) 0.2 g/l d'EACN, et d) 0.6 g/l d'EBCN.	48
III.7	Images 2D du profilomètre d'acier doux plaqué a) sans ajout d'extrait, en présence de b) 1.8 g/l d'HME, c) 0.2 g/l d'EAE, et d) 0.6 g/l de BE.	49
III.8	Variation du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps.	53
III.9	Courbes de polarisation potentiodynamique des substrats non plaqués et zingués en absence et en présence de différentes concentrations d'extraits.	54
III.10	Tracés SIE des aciers doux revêtus sans et avec présence de différentes concentrations d'extraits.	56
III.11	Images MEB/EDS de surface d'acier plaquée a) sans additif ; b) en présence de 0.8 g/l de EHGF ; c) 1.2 g/l d'EAGF ; et d) 0.6 g/l de EBGF.	59
III.12	Images 3D du profilomètre d'acier doux plaqué : a) sans ajout d'extrait ; plaqué en présence de b) 0.8 g/l d'EHGF ; c) 1.2 g/l d'EAGF; et d) 0.6 g/l d'EBGF.	61

III.13	Images 2D du profilomètre d'acier doux plaqué : a) sans ajout d'extrait ; plaqué en présence de b) 0.8 g/l d'EHGF ; c) 1.2 g/l d'EAGF; et d) 0.6 g/l d'EBGF.	62
IV.1	Variation de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en fonction du temps d'immersion dans une solution de HCl 1M à 20 °C.	66
IV.2	Variation de la vitesse de corrosion selon différentes concentrations de CN.	68
IV.3	Effets de la température et de la concentration sur l'efficacité inhibitrice du CN.	69
IV.4	Isotherme d'adsorption de Langmuir des extraits de CN sur la surface d'acier au carbone.	71
IV.5	Évolution de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température.	72
IV.6	Variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations des extraits de CN.	76
IV.7	Variation de $\ln \frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour la corrosiond'acier au carbone dans HCl 1M des extraits de CN.	76
IV.8	Évolution du potentiel d'abandon en présence de différentes concentrations de CN à la température utilisé 20 °C pas ambiante.	78
IV.9	Courbes de polarisation de l'acier au carbone API 5L-X60 dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations des extraits de CN.	79
IV.10	Diagrammes de Nyquistlors de l'application des extraits de CN comme inhibiteurde corrosion.	81
IV.11	Circuit équivalent utilisé pour modéliser la boucle capacitive.	82
IV.12	Images MEB/EDS d'acier au carbone immergé en HCl 1M : a) sans extrait ; et avec : b) 700 ppm d'EHCN, c) 800 ppm d'EDCN, d) 700 ppm d'EACN et e) 700 ppm d'EBCN.	84
IV.13	Variation de la vitesse de corrosion en fonction de différentes concentrations des extraits de GF dans une solution HCl 1M à différentes températures.	88
IV.14	Effets de la température et de la concentration sur l'efficacité d'inhibition des extraits de GF dans une solution de HCl 1M.	89
IV.15	Isotherme d'adsorption de Langmuir des extraits EHGF, EDGF,	90

	EAGF et EBGF sur l'acier au carbone dans une solution de HCl 1M à différentes températures.	
IV.16	Variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température.	91
IV.17	Variation de $\ln V_{corr}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour les différentes concentrations des extraits de GF.	92
IV.18	Variation de $\ln \frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$pour la corrosion d'acier au carbone dans HCl 1M des extraits de GF.	92
IV.19	Variation du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps en absence et en présence des concentrations de la plante GF.	94
IV.20	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier API 5L-X60 dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations des extraits de GF.	95
IV.21	Diagrammes de Nyquist pour API 5L-X60 dans HCl 1M avec et sans ajout des extraits de GF à différentes concentrations.	97
IV.22	CEE pour la modélisation de boucle capacitive.	98
IV.23	MEB/EDS d'acier au carbone immergé dans HCl 1M : a) sans extrait ; avec : b) 700 ppm d'EHGF, c) 700 ppm d'EDGF, d) 600 ppm d'EAGF, et e) 600 ppm d'EBGF.	100
IV.24	Variation du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps d'immersion dans une solution de HCl 1M avec et sans différentes concentrations d'EALGF.	102
IV.25	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1M, avec et sans différentes concentrations d'EALGF.	103
IV.26	Diagrammes de Nyquist lors de l'utilisation de l'EALGF en tant qu'inhibiteur de corrosion.	104
IV.27	Variation du taux de corrosion en fonction de différentes concentrations d'EALGF.	106
IV.28	Influence de la température et de la concentration sur EI% de l'EALGF.	106
IV.29	Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'EALGF sur l'acier au carbone dans une solution de HCl 1M à différentes températures.	107
IV.30	Variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température.	108

IV.31	Tracés d'Arrhenius de LnV_{corr} versus $\frac{1}{T}$ pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M de différentes concentrations d'EALGF.	109
IV.32	Courbes d'Arrhenius de $\ln\frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour la corrosion de l'acier dans HCl 1 M de différentes concentrations d'EALGF.	109
IV.33	Images MEB/EDS de l'acier au carbone immergé dans : a) une solution de HCl 1M ; et dans une solution de HCl 1M contenant : b) 200 ppm d'EALGF.	110
IV.34	Images 3D et 2D du profilomètre des surfaces de l'acier au carbone : a) sans immersion ;dans une solution de HCl 1M b) sans extrait ; c) contenant 200 ppm d'EALGF.	112

Abréviation	Désignation
API 5L-X60	**API :A**merican **P**etroleum **I**nstitute (Institut Américain du Pétrole) **5L :** Indique que la spécification concerne les tuyaux de ligne (line pipe) utilisés dans les systèmes de pipelines. **X60 :**indique la résistance minimale à la limite d'élasticité du matériau.
E24-2	EURONORME, 24-2 indiquant sa limite d'élasticité minimale
EHCN	Extrait hydrométhanolique de plante *Centaurea napifolia*
EDCN	Extrait dichlorométhane de plante *Centaurea napifolia*
EACN	Extrait acétate d'éthyle de plante *Centaurea napifolia*
EBCN	Extrait butanolique de plante *Centaurea napifolia*
EHFG	Extrait hydrométhanolique de plante *Glaucium flavum*
EDGF	Extrait dichlorométhane de plante *Glaucium flavum*
EAGF	Extrait acétate d'éthyle de plante *Glaucium flavum*
EBGF	Extrait butanolique de plante *Glaucium flavum*
EALGF	Extrait alcaloïde de plante *Glaucium flavum*
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
E_{OCP}	Potentiel en circuit ouvert (open circuit potential)
MEB	Microscope électronique à balayage
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie
CPE	Élément à phase constante
NACE	National Association of Corrosion Engineers
ASTM A879	Spécification standard pour tôle d'acier, revêtue de zinc par procédé électrolytique pour applications nécessitant la désignation de la masse de revêtement sur chaque surface
ASTMB633	Spécification standard pour les revêtements électrodéposés de zinc sur fer et acier
EI	Efficacité inhibitrice
K	Kelvin
C	Concentration
pH	Potentiel d'hydrogène
ECS	Electrode au calomel saturé
OGF500	Origaflex 500 (Potentiostat)
Hz	Hertz

Liste des abréviations

F	Farad
CN	*Centaurea napifolia L.*
GF	*Glaucium flavum*
W	Impédance de Warburg
Z_D	Impédance de diffusion
CEE	Circuit électrique équivalent

Symbole	Désignation
$\mathbf{C_{dc}}$	Capacité de la double couche
Q	Pseudo capacité
C	Concentration
$\mathbf{K_{ads}}$	Constante d'équilibre du processus d'adsorption
$\boldsymbol{\beta_a}$	Coefficients de Tafel anodique
$\boldsymbol{\beta_c}$	Coefficients de Tafel cathodique
$\boldsymbol{\Delta G_{ads}}$	Énergie d'adsorption libre
$\boldsymbol{\Delta H_{ads}}$	Enthalpie standard d'adsorption
$\boldsymbol{\Delta S_{ads}}$	Entropie standard d'adsorption
$\mathbf{E_a}$	Énergie d'activation
Z	Impédance
Re (Z)	Partie réelle de l'impédance
Im (Z)	Partie imaginaire de l'impédance
E	Potentiel
$\mathbf{E_{corr}}$	Potentiel de corrosion
S	Surface de l'électrode
T	Température
t	Temps
$\boldsymbol{\theta}$	Taux de recouvrement
$\boldsymbol{V_{corr}}$	Vitesse de corrosion
$\boldsymbol{R_p}$	Résistance de polarisation
$\boldsymbol{R_{tc}}$	Résistance de transfert de charge
$\boldsymbol{R_s}$	Résistance de la solution
e	Épaisseur
p	Porosité
$\boldsymbol{\rho}$	Densité
Sq	Hauteur quadratique moyenne de la surface
Ssk	Facteur d'asymétrie
Sku	Kurtosis de la surface
Sp	Hauteur maximale des pics
Sv	Hauteur maximale de creux
Sz	Hauteur maximale de la surface

Sa	Hauteur arithmétique moyenne d'une surface

Introduction



Générale

Depuis l'Antiquité, les métaux ont occupé une place centrale parmi les matériaux, dont la maîtrise a toujours été un moteur essentiel du progrès humain [1], Ils sont omniprésents dans presque tous les aspects de notre quotidien. Parmi ces matériaux, l'acier se distingue par sa nature évolutive, offrant une vaste gamme de propriétés telles que la durabilité et la résistance, répondant ainsi aux exigences toujours changeantes. Ces caractéristiques en font un choix populaire pour une multitude d'applications diverses, notamment dans l'industrie et la construction [2]. Toutefois, l'acier présente un inconvénient majeur : sa tendance à rouiller lorsqu'il est exposé à son environnement [3]. La corrosion résultante peut engendrer des coûts directs et indirects, tels que la réparation et le remplacement des pièces corrodées [4]. Ce phénomène inévitable et nuisible ne se limite pas aux implications économiques, il menace également la santé humaine et l'intégrité environnementale [5-7]. Ainsi, pour pallier ou prévenir la corrosion des matériaux métalliques, diverses techniques sont employées, notamment l'électrodéposition et l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion.

Pour une meilleure compréhension, l'électrodéposition est un processus qui implique l'utilisation d'un courant pour réduire les cations d'un matériau souhaité dans une solution électrochimique, formant ainsi une fine couche métallique sur la surface d'un substrat [8-10]. Parmi les diverses méthodes d'électrodéposition, le zingage est particulièrement prisé pour sa capacité à protéger l'acier contre la corrosion, grâce à ses propriétés sacrificielles qui préservent le métal sous-jacent, même si le dépôt peut présenter une certaine porosité [11]. Cette technique est également appréciée pour sa rentabilité et la facilité avec laquelle elle peut être mise en place [12-14]. De plus, les inhibiteurs de corrosion sont des composés chimiques caractérisés par la présence d'hétéroatomes, de liaisons multiples et de structures cycliques aromatiques au sein de leur structure moléculaire [15, 16]. Lorsqu'ils sont ajoutés en petites quantités à des environnements corrosifs, comme ceux rencontrés dans les processus de décapage ou d'autres procédés acides, ces inhibiteurs agissent efficacement pour ralentir le taux de corrosion [17]. Les composés organiques synthétiques comptent parmi les inhibiteurs de corrosion les plus utilisés. Au-delà de leur rôle principal de prévention de la corrosion, ces substances peuvent également servir d'additifs dans les bains d'électrolyse pour améliorer la qualité des dépôts lors de l'électrodéposition [18]. Même si ces produits sont efficaces, leur utilisation demeure limitée en raison de leur coût élevé, de leur faible biodégradabilité, ainsi que des risques qu'ils peuvent causer à la santé humaine et à l'environnement [16, 19].

L'exploitation des produits naturels présents dans certaines plantes offre une voie prometteuse aux industries désireuses d'améliorer leurs stratégies de lutte contre la corrosion, tout en réduisant l'empreinte environnementale associée aux inhibiteurs chimiques classiques

et aux additifs dans le bain d'électrodéposition. Cette approche marque une transition vers des pratiques plus durables, mettant en lumière une collaboration harmonieuse entre l'humanité et le règne végétal. En poursuivant notre exploration du potentiel des plantes dans la prévention de la corrosion, nous renforçons nos liens avec la nature et gagnons en appréciation pour leur contribution diversifiée à notre avancée technologique et à notre préservation environnementale. En intégrant les extraits dans les processus industriels en tant qu'inhibiteurs ou additifs, cette collaboration entre l'industrie et la nature s'attaque non seulement au défi de la corrosion, mais promeut également des pratiques durables bénéfiques tant pour l'homme que pour l'environnement.

Les extraits de plantes constituent une solution écologique et économique, sans danger pour la santé humaine ou l'environnement [20]. Ces extraits sont faciles à obtenir par des méthodes simples et ont démontré une grande efficacité pour prévenir la corrosion, agissant comme agents inhibiteurs grâce à la présence de molécules actives telles que les polyphénols et les alcaloïdes dans leur structure chimique [15, 19, 21, 22]. En s'adsorbant sur l'acier, ces composés freinent le processus corrosif tout en augmentant la protection contre celui-ci. En outre, lorsqu'ils sont utilisés comme additifs dans les bains d'électrolyse, ces composés améliorent significativement la qualité du dépôt en renforçant des propriétés clés telles que la brillance, l'adhérence et la résistance à la corrosion [23-25].

Malgré leurs avantages potentiels, il existe un déficit marqué de recherches sur le double rôle des extraits végétaux, à la fois comme inhibiteurs de corrosion efficaces et comme additifs capables d'améliorer les performances. Dans ce contexte, deux plantes ont été ciblées durant notre travail. La première est *Centaurea napifolia L.*, une plante appartenant à la famille des astéracée [26]. Elle est connue pour sa richesse en polyphénols [27], en lactones sesquiterpéniques et autres constituants [28]. Cependant, son potentiel d'inhibition de la corrosion reste inexploré. La deuxième plante est *Glaucium flavum Grantz.*, communément appelée pavot à corne jaune, une des espèces les plus étudiées du genre *Glaucium* et appartenant à la famille des Papavéracées. Cette plante est bien connue pour ses métabolites secondaires abondants [29]. De plus, elle contient divers alcaloïdes isoquinoléines comme la glaucine, la pontévédrine, l'oxoglaucine et la catalane [30]. Originaire d'Afrique du Nord, d'Asie occidentale et d'Europe, *Glaucium flavum Grantz.* est réputée pour ses propriétés médicinales [29, 31], notamment ses activités antioxydante, antitussives, bronchodilatatrices et hypoglycémiantes [31]. Néanmoins, son efficacité anticorrosion n'a pas encore été étudiée.

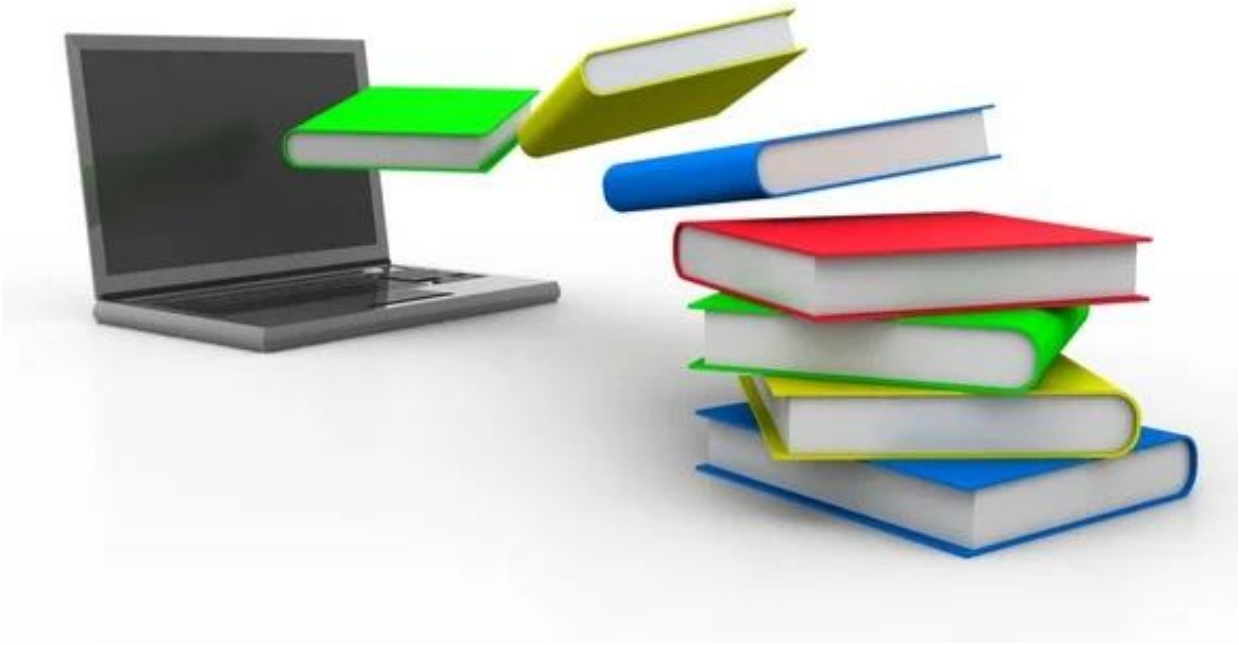
Cette recherche a pour objectif d'analyser l'efficacité des extraits de plantes comme additifs dans le bain d'électrodéposition de zingage sur l'acier doux E24-2, afin d'améliorer la

qualité du dépôt, ainsi qu'à évaluer leur rôle en tant qu'agents inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone API 5L-X60 en solution d'acide chlorhydrique 1 M.

Afin d'atteindre cet objectif, différentes approches expérimentales seront mises en œuvre, incluant la mesure de la perte de masse, diverses techniques électrochimiques telles que le potentiel à circuit ouvert (OCP), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et les courbes de polarisation, ainsi que l'analyse de la surface par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) et par profilométrie.

Ce manuscrit est structuré en quatre sections principales. La première partie présente les concepts fondamentaux relatifs à la corrosion ainsi que les stratégies de protection associées. La deuxième partie décrit en détail les techniques expérimentales employées ainsi que les protocoles suivis au cours de cette étude. Le troisième chapitre se concentre sur la présentation et l'analyse des résultats obtenus, en mettant particulièrement en lumière l'impact des extraits de deux plantes utilisées comme additifs dans le bain d'électrodéposition. Enfin, le quatrième chapitre explore et discute en détail les résultats relatifs à l'efficacité inhibitrice des extraits de ces deux plantes.

Chapitre I



Fondements théoriques

Chapitre I : Fondements théoriques

Introduction

La corrosion est un processus naturel inéluctable qui impacte divers matériaux, entraînant des pertes économiques significatives. Pour contrer ce phénomène, plusieurs méthodes de protection ont été mises au point, parmi lesquelles figurent l'électrodéposition et l'emploi d'inhibiteurs de corrosion. L'électrodéposition, en particulier, peut être optimisée par l'ajout d'additifs spécifiques dans les bains, y compris certains extraits de plantes. Ces additifs permettent d'améliorer les propriétés du dépôt métallique, rendant la méthode plus efficace. Par ailleurs, les inhibiteurs de corrosion d'origine végétale gagnent en popularité en raison de leur capacité à se dégrader biologiquement et de leur faible toxicité. Ces extraits de plantes s'avèrent particulièrement efficaces dans les environnements agressifs pour protéger les métaux contre la corrosion, offrant ainsi une solution écologique et performante

Ce chapitre présente les fondements théoriques nécessaires à notre étude.

I.1. Corrosion

Selon NACE "L'Association nationale des ingénieurs en corrosion", la corrosion est définie comme "la dégradation d'un matériau, le plus souvent un métal, résultant d'une interaction chimique ou électrochimique avec son environnement". Ce processus naturel conduit à la transformation d'un métal raffiné en un oxyde plus chimiquement stable [32].

I.2. Méthodes de protection

Comme la corrosion n'est pas une caractéristique inhérente au métal mais plutôt un résultat de l'interaction entre le métal et son environnement, diverses méthodes sont disponibles pour contrer ce processus de détérioration :

I.2.1. Utilisation de revêtements

Pour protéger les métaux contre la corrosion, plusieurs types de revêtements sont disponibles, se divisant principalement en deux catégories : métalliques et non métalliques.

I.2.1.1. Revêtement non métallique

Cette méthode consiste à utiliser des substances non métalliques pour protéger les métaux contre la corrosion. Cela comprend notamment l'emploi de peintures, de polymères,

de vernis, et de revêtements époxy, qui créent une barrière protectrice entre le métal et l'environnement corrosif, ce qui prolonge considérablement la durabilité du métal [33].

I.2.1.2. Revêtement métallique

Les revêtements métalliques consistent à appliquer une couche métallique sur la surface du métal à protéger. Parmi ces revêtements, on retrouve des techniques telles que la galvanisation et l'électrodéposition [33].

A. Galvanisation

La galvanisation est un processus de revêtement métallique qui protège les pièces ferreuses en les recouvrant d'une fine couche de zinc. Cette couche agit comme une barrière contre l'oxydation et résiste aux agressions dues aux conditions climatiques, protégeant ainsi la surface de la pièce des influences extérieures. La galvanisation à chaud consiste à plonger la pièce métallique, généralement en acier prétraité, dans un bain de zinc en fusion à une température d'environ 460°C. Cette immersion favorise la formation de couches intermétalliques fer/zinc par diffusion mutuelle du fer de la pièce et du zinc du bain, renforçant ainsi la protection anticorrosion de la pièce métallique [34].

B. Electrodéposition

B.1. Définition et principe

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à réduire les ions présents en solution afin de les déposer sur la surface d'un substrat. Dans ce processus, le substrat est connecté à la cathode d'une cellule d'électrolyse, tandis que l'électrolyte contient les ions métalliques à déposer, et divers composants additionnels comme des sels porteurs, des agents tampons, des complexants ou différents additifs adaptés aux exigences spécifiques du procédé. Un générateur de courant est ensuite utilisé pour faire circuler un courant entre les deux électrodes (Figure I.1). L'électrodéposition offre plusieurs avantages, parmi lesquels sa facilité d'application et son coût relativement abordable, la possibilité d'utiliser une large gamme de températures, et la capacité à créer des revêtements aux géométries complexes. Les revêtements obtenus par électrodéposition sont souvent conçus pour apporter de nouvelles propriétés au substrat, notamment une protection contre la corrosion, l'aspect métallique brillant, une rugosité nanométrique, ainsi que l'amélioration de diverses autres propriétés [35].

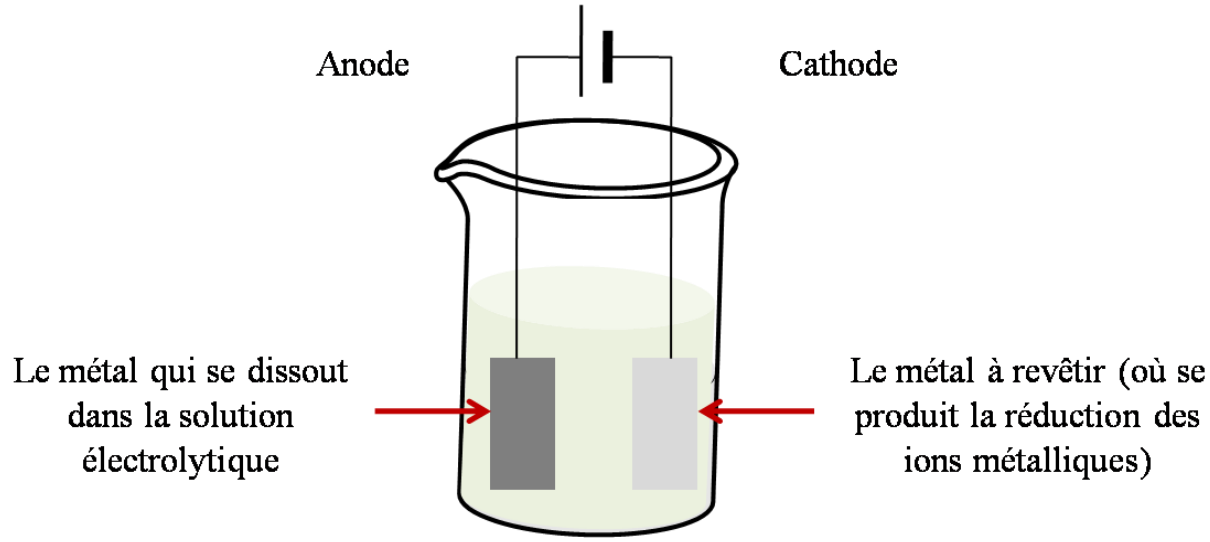


Figure I.1: Schéma du principe de l'électrodéposition.

B.2. Additif

Les additifs dans les bains d'électrodéposition sont des substances, qu'elles soient organiques ou inorganiques, ajoutées en faible quantité au bain d'électrolyse. Leur objectif est de modifier les propriétés du revêtement électrodéposé en agissant sur la vitesse de formation et de croissance des cristaux. En favorisant un plus grand nombre de sites de nucléation, ils réduisent la taille des grains, ce qui améliore la microstructure ainsi que les propriétés mécaniques et électrochimiques du revêtement. Ces additifs jouent un rôle essentiel pour améliorer la qualité et la durabilité du revêtement électrodéposé [33, 36].

B.3. Principe d'action d'un additif

Les additifs sont difficiles à définir en termes d'un mode d'action général, car chaque additif agit de manière spécifique selon son environnement. Cependant, on sait qu'ils peuvent influencer les réactions chimiques en modifiant les cinétiques, en s'adsorbant, en réagissant lors de l'adsorption ou en formant des complexes. Trois mécanismes d'action des additifs se distinguent [37]:

a. Blocage de surface

Lorsque l'additif se fixe à la surface métallique, il bloque sélectivement certains sites de transfert de charge, réduisant ainsi la surface effective disponible pour le dépôt. Par conséquent, la réduction des ions métalliques se produit sur une zone restreinte sans altérer la constante cinétique (Figure I.2) [38].

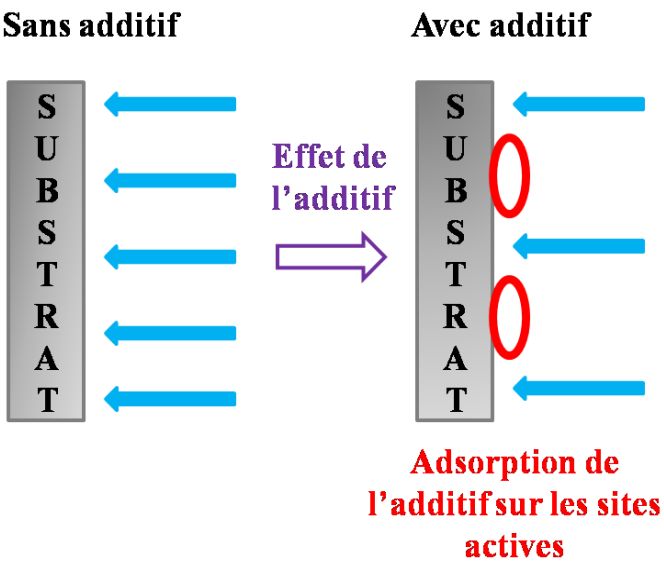


Figure I.2: Schéma illustrant le mécanisme d'action des additifs par blocage des sites réactifs.

b. Adsorption réactive

L'additif se fixe à la surface, ce qui modifie la vitesse des réactions sur certains sites spécifiques. Cette fixation repose sur l'énergie d'adsorption, qui représente l'interaction entre l'additif et la surface. On distingue deux modes d'adsorption : chimique et physique. L'adsorption chimique implique des forces attractives résultant du partage ou du transfert d'électrons entre la surface et l'additif, tandis que l'adsorption physique est due à des interactions de type Van der Waals ou électrostatiques, sans échange électronique (Figure I.3) [39].

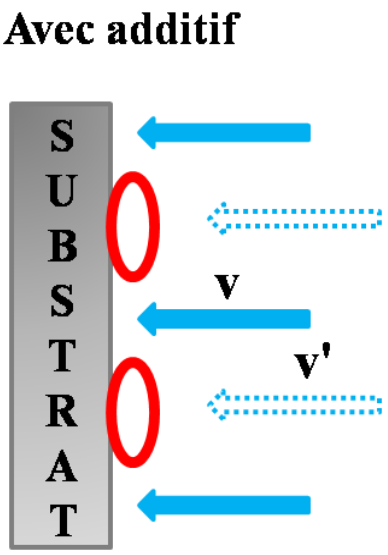


Figure I.3: Schéma du principe de l'adsorption réactive.

c. Complexation en solution

Les additifs complexes modifient la réactivité des espèces électroactives en solution. Ils agissent en formant des complexes avec ces espèces, réduisant ainsi la concentration d'ions métalliques libres dans la solution. Cette interaction provoque un déplacement du potentiel de réduction vers des valeurs plus cathodiques, ce qui accroît la surtension et favorise une nucléation plus rapide. Par ailleurs, dans certains cas, les additifs peuvent agir comme des ponts ioniques à la surface cathodique, facilitant ainsi l'adsorption des ions métalliques et permettant le transfert d'électrons sans nécessiter l'étape de décomplexation [40].

B.4. Extraits de plantes en tant qu'additifs pour les bains d'électrodéposition

L'intérêt scientifique pour l'intégration des extraits végétaux comme additifs dans les bains d'électrodéposition ne cesse de croître au sein de la communauté scientifique. Un nombre significatif d'études a mis en évidence les avantages potentiels de ces extraits en tant qu'agents d'amélioration des performances des revêtements métalliques obtenus par électrodéposition. Les concentrations d'extraits provenant de diverses sources végétales telles que le *Nicotiana tobaccum*, l'*Ananas comosus*, le *Saccharum officinarum* et l'*Allium cepa* ont été expérimentées comme additifs [41-43]. Les paramètres expérimentaux comprenaient la variation du temps de dépôt, des concentrations des additifs, ainsi que la régulation du pH. Ces essais ont démontré une qualité satisfaisante dans l'électrodéposition du zinc [24]. Par ailleurs, des recherches ont été menées sur les performances des extraits phénoliques issus de *Pyracantha coccinea* en tant que nouveaux additifs respectueux de l'environnement pour le placage. Les résultats obtenus ont indiqué que l'incorporation d'extraits améliorait la qualité des dépôts, en conférant une texture lisse et une brillance notable. De surcroît, ces analyses ont confirmé que les substrats revêtus en présence d'extraits présentaient une meilleure résistance à la corrosion [23]. Ces recherches offrent des perspectives encourageantes pour la mise au point de techniques de revêtement plus écologiques et durables, en tirant parti des qualités avantageuses des extraits végétaux.

I.2.2. Emploi des inhibiteurs

L'utilisation d'inhibiteurs représente l'une des stratégies les plus performantes pour préserver les matériaux soumis à des environnements agressifs, notamment les milieux acides.

I.2.2.1. Définition et rôle

Un inhibiteur est ‘’une substance qui, lorsqu’elle est introduit en faible concentrations dans un milieu, ralentit le phénomène de corrosion’’, ces composés assurent la protection en créant une couche protectrice constituée d’une ou plusieurs couches moléculaires, qui bloque l’action des agents acides. Cette protection résulte souvent d'une adsorption chimique et/ou physique [44].

I.2.2.2. Impact de l’agent inhibiteur sur le déroulement partiel de la réaction électrochimique

Un inhibiteur peut influencer les réactions électrochimiques à l'origine de la corrosion, qui impliquent des processus d'oxydation et de réduction. Selon la théorie du potentiel mixte, chaque processus électrochimique se divise en réactions d'oxydation et de réduction. Un inhibiteur peut cibler spécifiquement l'une de ces réactions ou les deux simultanément. Ainsi, on distingue trois catégories d'inhibiteurs de corrosion selon leur mode d'action [45]:

1. Inhibiteurs anodiques qui ralentissent principalement les réactions d'oxydation.
2. Inhibiteurs cathodiques qui diminuent surtout les réactions de réduction.
3. Inhibiteurs mixtes qui agissent à la fois sur les réactions anodiques et cathodiques.

I.2.2.3. Modes d’adsorption des inhibiteurs organiques sur les surfaces métalliques

La protection contre la corrosion assurée par les composés organiques dépend principalement de leur capacité à s’adsorber à la surface métallique, un processus qui implique principalement deux modes d’interaction : l’adsorption physique et l’adsorption chimique [46].

a. Adsorption par interactions physiques sur les surfaces

Ce phénomène correspond à la formation de liaisons faibles, essentiellement des forces de Van der Waals (interactions électrostatiques), entre les ions ou dipôles des molécules inhibitrices et la surface chargée électriquement du métal. L’adsorption des cations inhibiteurs peut se faire de manière synergique ou en concurrence avec les ions halogénures présents dans l’environnement corrosif. Lorsque l’adsorption se fait de manière synergique, les ions organiques se fixent sur une surface métallique déjà recouverte d’un film d’ions halogènes préalablement adsorbés. En revanche, lors d’une adsorption compétitive, la molécule organique peut déloger les molécules d’eau déjà adsorbées, laissant place aux ions

halogénures. Par ailleurs, la physisorption se distingue par sa rapidité, ainsi que par une énergie d'adsorption modérée et réversible [47].

b. Adsorption chimique

L'adsorption chimique se manifeste par une liaison robuste entre les molécules inhibitrices et la surface du métal, provoquant une redistribution notable des charges électroniques au sein des molécules fixées. Les interactions impliquées sont similaires à celles qui donnent naissance aux liaisons chimiques. Ce mode d'adsorption est généralement irréversible ou difficilement réversible, et il dépend spécifiquement du métal concerné. Il conduit à la formation d'une couche monomoléculaire où un transfert ou un partage d'électrons s'établit entre les molécules inhibitrices et les orbitales vacantes du métal. Ce processus favorise la création de liaisons de coordination ou covalentes, renforçant ainsi la stabilité et l'efficacité de l'inhibiteur [47, 48].

I.2.2.4. Isothermes d'adsorption

Les données expérimentales ont permis aux chercheurs d'élaborer plusieurs modèles théoriques, parmi lesquels figurent ceux de Langmuir, Temkin et Freundlich, afin de représenter et d'analyser les isothermes d'adsorption.

a. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir, largement utilisé, postule que la surface possède un nombre fini de sites d'adsorption, chacun pouvant accueillir une seule molécule. De plus, il considère que les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables, ce qui implique une adsorption monomoléculaire sans influence mutuelle entre les sites [49].

L'équation de Langmuir est la suivante [50]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \qquad \textbf{I. 1}$$

$\boldsymbol{\theta}$:le taux de recouvrement de la surface.

$\boldsymbol{C}$:la concentration de l'inhibiteur.

$\boldsymbol{K_{ads}}$: la constante d'équilibre du processus d'adsorption.

b. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich convient particulièrement pour modéliser l'adsorption à basse concentration. Ce modèle empirique intègre la possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées, ce qui le rend pertinent dans les cas où plusieurs couches d'adsorption peuvent se superposer sur la surface du matériau. De plus, il tient compte de l'hétérogénéité de cette surface, permettant ainsi une description plus précise du phénomène d'adsorption [48].

L'équation de Freundlich s'écrit sous la forme [51]:

$$\log\theta = \log K_{ads} + \alpha \log C \qquad \mathbf{I.2}$$

$\boldsymbol{\alpha}$: hétérogénéité de la surface ainsi que les interactions entre les molécules au sein de la couche adsorbée.

c. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin prend en compte la diminution linéaire de la chaleur d'adsorption à mesure que la surface se couvre, reflétant ainsi les hétérogénéités présentes sur celle-ci. Cette baisse est attribuée à la réduction des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, causée par ces hétérogénéités. Par conséquent, ce modèle décrit l'adsorption par une distribution uniforme des énergies de liaison sur la surface. L'expression mathématique de l'isotherme de Temkin s'écrit généralement sous la forme suivante [47, 48]:

$$\theta = \frac{1}{\alpha}\log K_{ads}\, C \qquad \mathbf{I.3}$$

I.2.2.5. Synthèse bibliographique sur l'utilisation des extraits végétaux comme inhibiteurs de corrosion

De nombreuses recherches ont été menées sur les extraits végétaux en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour divers métaux et alliages, en raison de leurs richesses en produits naturels variées. Ces composés naturels représentent des alternatives écologiques et biodégradables aux inhibiteurs organiques traditionnels, souvent toxiques et nuisibles pour l'environnement.

Plusieurs extraits végétaux ont été évalués comme agents inhibiteurs en milieu acide, notamment pour la protection des aciers. Le Tableau I.1 regroupe quelques travaux antérieurs illustrant l'efficacité des inhibiteurs d'origine végétale dans ce contexte.

Tableau II.1: Études antérieures concernant les inhibiteurs issus d'extraits de plantes.

Plante	Milieu	Concentration critique (ppm)	EI (%)	Référence
Sonneratia caseolaris	HCl 1M	2500	98	[52]
Aerva lanata	HCl 1M	600	88	[53]
Viscum album	HCl 1M	300	96.3	[54]
Gloriosa superba	H_2SO_4 0.5M	700	93.84	[55]
Chrysanthemum indicum	HCl 1M	500	93	[56]
Syzygium cumini	H_2SO_4 0.5M	300	83.5	[57]
Daucus crinitus	HCl 1M	800	80.20	[58]
Falcaria vulgaris	HCl 1M	800	91.3	[59]
Magnolia grandiflora	H_2SO_4 0.5M	5000	91	[60]
Datura stramonium	HCl 1M	200	94.2	[61]
Lippia javanica	HCl 1M	800	98.01	[62]
Convolvulus microphyllus	H_2SO_4 0.5M	600	92.47	[63]

I.3. Courbes de Pourbaix

Marcel Pourbaix a développé une méthode unique et concise pour résumer les informations thermodynamiques de corrosion d'un métal donné dans un diagramme potentiel-pH utile. Ces diagrammes, appelés "diagrammes de Pourbaix", représentent sur un plan potentiel-pH les zones où un métal est susceptible de corroder et celles où il reste protégé. Ils permettent ainsi d'identifier les conditions de pH et de potentiel électrique favorables à la corrosion, à la passivation ou à l'immunité du métal, ils sont parfois désignés "diagrammes d'équilibre" car ils s'appliquent à des conditions où le métal est en équilibre avec son environnement [64].

Le diagramme potentiel-pH pour un système Fe-H_2O est illustré à la Figure I.4. Dans le diagramme, les lignes horizontales représentent des réactions de transfert d'électrons purs dépendant uniquement du potentiel, mais indépendantes du pH [65].

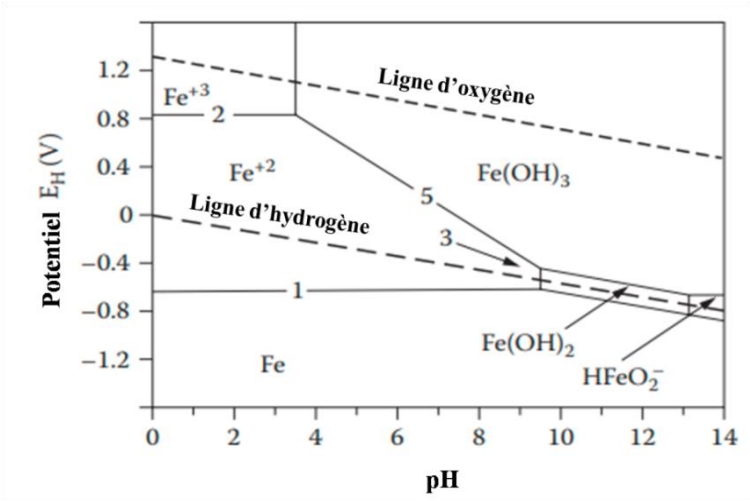


Figure I.4: Diagramme potentiel-pH (Pourbaix) du système fer-eau [65].

Le diagramme potentiel-pH met en évidence trois zones distinctes (Figure I.5), correspondant chacune à des domaines où le métal est soit corrodé, soit protégé, en fonction des valeurs de potentiel et de pH [65]:

- ✓ Zone d'immunité : Dans cette région de potentiel et de pH, le fer demeure sous sa forme métallique stable, sans subir de corrosion.
- ✓ Zone de corrosion : Ici, le fer se détériore en se transformant en ions Fe^{2+}, Fe^{3+} ou en complexes tels que $HFeO_2^-$, indiquant une dissolution active du métal.
- ✓ Zone passive : Dans cette zone, une couche protectrice de $Fe(OH)_3$ se forme à la surface du fer, agissant comme une barrière qui limite ou empêche la progression de la corrosion.

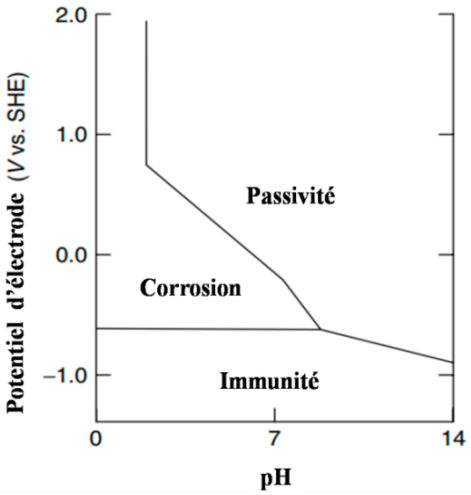


Figure I.5: Diagramme de Pourbaix du fer : zones de corrosion, passivation et immunité [66].

Le diagramme de Pourbaix du zinc (Figure I.6) révèle les diverses espèces chimiques que le zinc peut adopter selon les variations de pH et de potentiel électrochimique. Il met en lumière les zones de stabilité du zinc sous forme métallique, ionique, et sous forme d'oxydes et d'hydroxydes en fonction du pH et du potentiel électrochimique.Le zinc, comme l'aluminium, subit une dissolution dans des solutions acides (sous forme d'ions Zn^{2+}) et dans des solutions basiques (sous forme d'ions zincate, ZnO_2^{2-}), et il est stable à des potentiels plus bas et dans des solutions acides à neutres. Les ions zinc (Zn^{2+}) sont stables à des potentiels intermédiaires, particulièrement dans des environnements acides à neutres. À des pH plus élevés (basiques), le zinc se transforme en composés solides tels que l′oxyde de zinc (ZnO) et l′hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$). Ces transformations varient en fonction du potentiel et du pH, et lediagramme aide à prédire la forme stable du zinc dans différents environnements électrochimiques [64].

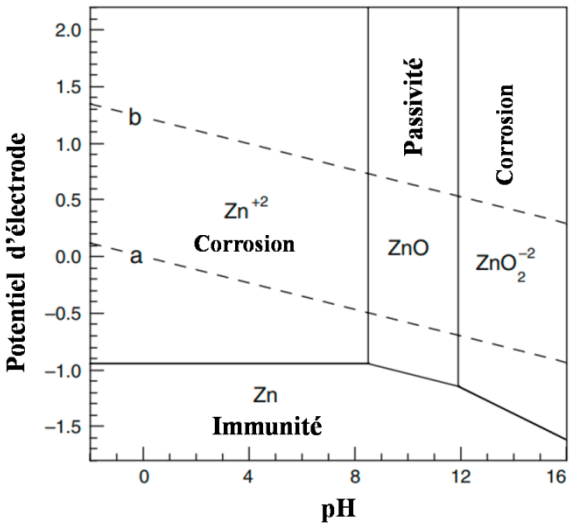


Figure I.6: Diagramme potentiel-pH (Pourbaix) du zinc.

Chapitre II



Techniques et procédures expérimentales

Chapitre II : Techniques et procédure expérimentales

Introduction

L'analyse et la maîtrise de la corrosion sont cruciales pour assurer la longévité des matériaux exposés à des environnements corrosifs variés. Dans cette optique, combiner la méthode gravimétrique avec des techniques électrochimiques offre une évaluation complète du phénomène corrosif. Par ailleurs, l'association de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS) permet une caractérisation précise de la morphologie et de la composition des dépôts générés lors du processus de corrosion. De plus, l'utilisation du profilomètre complète cette analyse en fournissant des informations détaillées sur la topographie des surfaces corrodées.

Ce chapitre met en lumière les différentes méthodes et procédures expérimentales employées dans cette étude, visant à évaluer l'efficacité des extraits de plantes en tant qu'inhibiteurs, ainsi qu'à examiner les plaques revêtues en présence de ces extraits comme additifs dans le bain d'électrodéposition de zinc.

II.1. Matériaux végétaux

II.1.1. Récolte du matériel végétal

Centaurea napifolia L. (CN) et *Glaucium flavum Grantz.* (GF) sont deux plantes visées par notre étude, les parties aériennes de CN ont été récoltées durant sa période de floraison, mai 2020, à Grarem, dans la région de Mila, en Algérie.L'identification des spécimens a été réalisée par le Pr. ZELLAGUI Amar, du Département de Biologie de l'Université Larbi Ben M'hidi d'Oum El Bouaghi, Algérie. Un spécimen de référence a été conservé au Laboratoire de Biomolécules et de Sélection Végétale, sous le numéro d'enregistrement ZA 66.

Cependant, GF a été récolté fin mai 2022, selon les coordonnées GPS 36°20'03"N 5°24'48"E, altitude 1107 m (Sétif, Algérie), et identifié par le Pr. LAOUER Hocine (Département de biologie et d'écologie végétale), Université Ferhat Abbas, Sétif 1, Algérie).

II.1.2. Rappel botanique des deux plante (CN et GF)

Centaurea napifolia L. (Figure II.1) est une plante annuelle de 3-6 dm, dressée, et ramifiée, présentant des feuilles pubescentes, les inférieures pétiolées lyrées pennatipartites, à segment terminal grand, ovale, denté, les moyennes sessiles, très longuement décurrentes, lyrées ou sinuées, les supérieures presque linéaires. Involucre ovoïde, à folioles pourvues d'un

appendice étalé à 5-10 épines courtes, presque égales, disposées en éventail. Les akènes à aigrette rousse égalent les 23 de leur longueur. Les fleurs purpurines largement rayonnantes. *Centaurea napifolia L.* appartient à la tribu Cynarea des Asteraceae, répandue dans toute la région méditerranéenne (Portugal, Espagne, Sardaigne…) [26, 67].



Figure II.1: Plante *Cantaurea napifolia L.* [68].

Le genre *Glaucium* englobe environ 23 espèces réparties principalement dans la région méditerranéenne, en Europe, en Asie du Sud-Ouest et centrale, ainsi qu'en Amérique du Nord. Parmi celles-ci, *Glaucium flavum Grantz.* (Figure II.2) se distingue comme une plante herbacée caractéristique des rivages sablonneux et caillouteux. Elle se présente glabre ou hérissée à la base. Dotée d'une tige robuste et ramifiée, elle peut atteindre une taille comprise entre 30 et 60 cm. Ses feuilles argentées, aux contours distinctifs et aux lobes incisés-dentés, sont épaisses et lyrées-pennatifides, avec les feuilles supérieures embrassantes. Elle porte des fleurs jaunes, pouvant s'élever jusqu'à 90 cm de hauteur [26, 30, 69].



Figure II.2: Plante *Glaucium flavum Grantz.* [70].

Les espèces végétales examinées dans le cadre de cette recherche ont leur place dans la systématique et les synonymes présentés dans le Tableau II.1 [67, 69].

Tableau II.1: Classification systématique et synonymes des deux espèces végétales.

	Centaurea napifolia L.	*Glaucium flavum Grantz.*
Ordre	Asterales	Ranunculales
Famille	*Asteraceae*	*Papaveraceae*
Genre	*Centaurea*	*Glaucium*
Espèce	*Centaurea napifolial L.*	*Glaucium flavum Grantz.*
Floraison	Juin-juillet.	De juin à septembre
Synonymes	*Calcitrapa napifolia (L.)* *Calcitrapoides napifolia (L.)* *Centaurea romana L*	*Chelidonium fulvum Poir.* *Chelidonium glaucium L.* *Chelidonium glaucum Hill* *Glaucium flavum var. glabratum Willk. & Lange* *Glaucium flavum var. vestitum Willk. & LangeGlaucium fulvum Sm.* *Glaucium glaucum Moench* *Glaucium luteum Scop.* *Glaucium maritimum Bernh.* *Glaucium serpieri Heldr.*

II.1.3. Quelques travaux antérieurs sur les métabolites secondaires de deux plantes

II.1.3.1. Métabolites secondaires de CN

Les parties aériennes de *Centaurea napifolia L.* renferment plusieurs lactones sesquiterpéniques, notamment lacnicine, la 4'-acétoxycnicine, la mélitensine et la déshydromélitensine, deux esters connus de déshydromélitensine, le lappaol, un isomère du lappaol et un glucose 1,2-diacylé [28]. Ces composés font partie d'un groupe de composés phytochimiques connus pour leurs diverses activités biologiques et leurs bienfaits potentiels pour la santé [71]. D'après l'étude de S. Akkal et *al.* [27], cinq flavonoïdes ont été identifiés (Figure II.3), parmi lesquels figurent la quercitine, la 4’,5,7-trihydroxy-6-méthoxyflavone (Hispiduline), la 4’,5-dihydroxy-6,7-diméthoxyflavone (Cirsimaritine), la 4’,5-dihydroxy-3’,6,7-tétraméthoxyflavone (Cirsilineol) et la 5-dihydroxy-6,7,3’,4’-tétraméthoxyflavone.

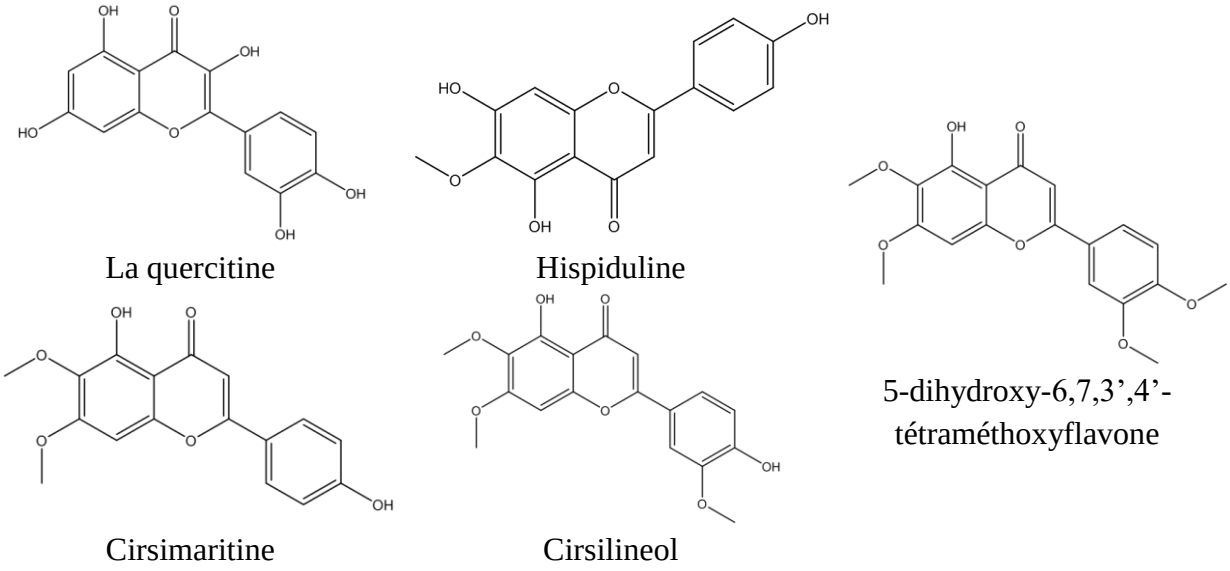


Figure II.3: Quelque métabolites secondaires de la plante CN.

II.1.3.2. Métabolites secondaires de la plante GF

D'après la littérature [29, 30, 72] *Glaucium flavum Grantz.*, se caractérise par une richesse notable en métabolites secondaires (Figure II.4), comprenant une large variété d'alcaloïdes d'isoquinoléine tels que l'aporphine, l'oxoaporphine, la protoberbérine, la benzylisoquinoléine, la tétrahydroprotoberbérine, la protopine, la morphinane ainsi que les alcaloïdes de benzophénanthridine. De plus, elle renferme une diversité de composés phénoliques, notamment le kaempférol, l'acide caféique, l'acide syringique, l'acide chlorogénique, et l'isoquercitrine.

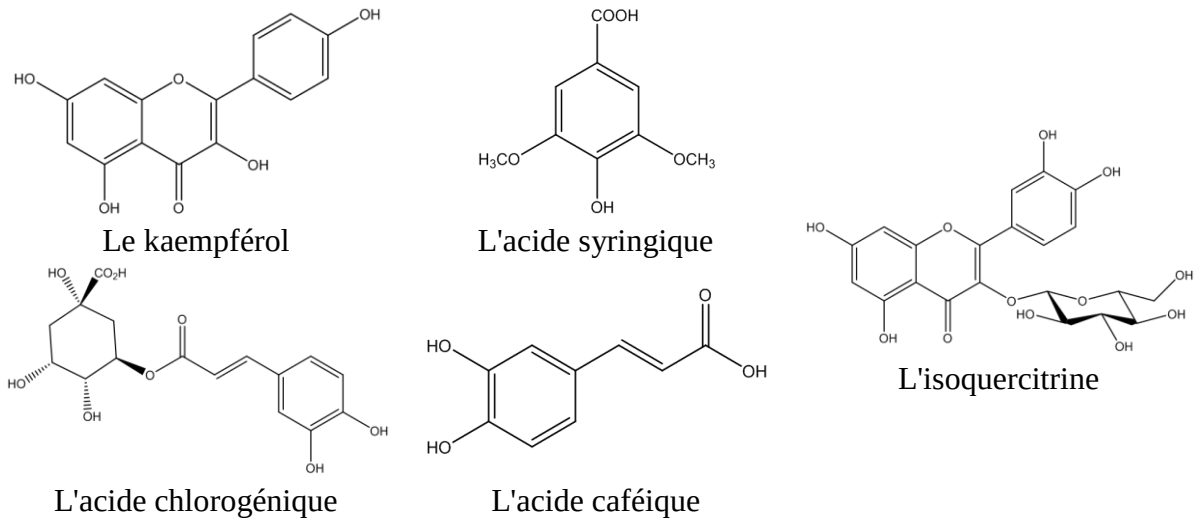


Figure II.4: Quelques métabolites secondaires de la plante GF.

II.1.4. Extraction des polyphénols

Les parties aériennes de deux plantes ont été séchées (250 g), découpées en petits morceaux, puis macérées dans un mélange hydrométhanolique (7/3) pendant 24 heures. Le mélange a été filtré et le filtrat a été évaporé à sec. L'opération a été répétée trois fois. Le résidu évaporé a été dissous dans de l'eau bouillante et laissé toute la nuit à température ambiante, permettant ainsi la décantation de la chlorophylle et des autres impuretés. Le mélange filtré est divisé en deux parties. La première fraction a été évaporée sous vide pour obtenir un extrait hydrométhanolique, et la deuxième fraction a été extraite séquentiellement avec trois solvants organiques de polarité croissante, en commençant par le dichlorométhane, puis l'acétate d'éthyle et enfin avec le *n*-butanol. Ensuite, la phase organique résultante a été concentrée à sec pour obtenir respectivement des extraits : dichlorométhane, acétate d'éthyle et butanolique [16, 73].

Le Tableau II.2 présente les rendements d'extraction des extraits de deux plantes. Les variations observées peuvent être attribuées à la composition chimique distincte de chaque plante, ainsi qu'à la polarité spécifique des solvants utilisés.

Tableau II.2: Rendements d'extraction des extraits de plantes CN et GF.

	Rendement (%)			
Plante	**Extrait hydrométhanolique**	**Extrait dichlorométhane**	**Extrait acétate d'éthyle**	**Extrait butanolique**
CN	1.111	0.282	0.021	1.159
GF	1.854	0.779	0.259	0.993

II.1.5. Extraction des alcaloïdes totaux

L'extraction des alcaloïdes totaux de la plante *Glaucium flavum Grantz.* a été réalisée sur 1 kg de partie aérienne séchée, broyée puis humidifiée avec 500 ml d'ammoniaque à 28% dilué de moitié. Les bases libres ont ensuite été solubilisées dans du dichlorométhane. Le filtrat a été évaporé sous pression réduite pour obtenir un extrait concentré sous forme de gel. La purification suivante consiste à extraire les alcaloïdes de la phase organique vers la phase aqueuse par une extraction acido-basique. Ce processus se réalise en acidifiant la solution avec de l'acide chlorhydrique dilué (HCl 1M) pour faire passer les alcaloïdes dans la phase aqueuse, puis en inversant le procédé par alcalinisation (en traitant la phase aqueuse résultante avec NH_4OH jusqu'à ce que le pH atteigne environ 9-10, permettant l'élimination des impuretés solubles des deux phases. Ensuite, du dichlorométhane a été ajouté à la solution aqueuse basique, et la phase organique résultante a été séchée avec Na_2SO_4 puis concentrée à

sec pour obtenir l'extrait alcaloïde de *Glaucium flavum Grantz.* (EALGF) avec un rendement de 0.122 % [15, 74].

II.2. Procédures expérimentales

Les extraits des plantes CN et GF ont été évalués à la fois pour leur capacité à inhiber la corrosion et pour leur potentiel en tant qu'additifs dans le bain d'électrodéposition. Le Tableau II.3 récapitule: le matériau étudié, le milieu corrosif utilisé ainsi que les méthodes expérimentales employées pour évaluer leurs performances face à la corrosion.

Tableau II.3: Procédures expérimentales.

Effet étudié	**Inhibiteur de corrosion**	**Additif dans le bain d'électrodéposition de zinc**
Matériaux	API 5L-X60	E24-2
Milieux corrosif	Acide chlorhydrique une fois molaire (HCl 1M)	Eau de mer
Méthodes expérimentales	- Gravimétrie - Le potentiel en circuit ouvert (OCP) - La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) - Courbes de polarisation - Microscope à balayage électronique avec spectroscopie à dispersion d'énergie MEB/EDS	- OCP - SIE - Courbes de polarisation - MEB/EDS - Profilomètre - Brillance-mètre

II.2.1.Matériaux

Deux types d'aciers distincts ont été utilisés au cours de cette étude **:**

a. API 5L-X60

C'est un acier au carbone, largement utilisé dans des secteurs tels que le transport de pétrole et de gaz en raison de ses propriétés mécaniques spécifiques [75], présente une composition typique comprenant environ 0.26 % de carbone (C), 1.35 % de manganèse (Mn), 0.03 % de phosphore (P), 0.03 % de soufre (S), le reste étant principalement du fer (Fe).

b. E24-2

C'est un acier doux, caractérisé par sa faible teneur en carbone et couramment employé comme matériau de base dans de nombreuses applications industrielles en raison de sa ductilité et de sa facilité de mise en forme, a été fourni par l'unité de production des gazoducs "ANABIB" de Tébessa (Algérie). Il présente une composition (% en poids) suivante : 0.17 %

de carbone (C), 0.6 % de manganèse (Mn), les éléments phosphore et soufre sont présents en faibles proportions, chacun autour de 0,035 %, 0.04 % de silicium (Si), 0.02-0.05 % d'aluminium (Al), 0.01 % d'azote (N), avec le reste étant du fer (Fe).

II.2.2. Milieux corrosif

La solution d'acide chlorhydrique 1M a été préparée par dilution de l'acide concentré commercial (37 %, Merck avec une densité 1.19 g/cm^3) dans de l'eau distillée. Elle a servi de milieu corrosif pour les tests d'inhibition de l'acier API 5L-X60.

L'eau de mer a été utilisée comme milieu corrosif pour l'étude du comportement de l'acier E24-2 revêtu de zinc, en particulier vis-à-vis des phénomènes de corrosion, de passivation et de diffusion.

II.2.3. Bains d'électrodéposition

Le bain d'électrodéposition est constitué d'acide borique H_3BO_3(20 g/l), qui est utilisé comme tampon et fluxant pour éviter la formation d'hydroxyde de zinc. Du di-chlorure de zinc, $ZnCl_2$ (65 g/l), a été utilisé pour maintenir stable la concentration en ions Zn^{2+}, grâce à la dissolution d'anodes de zinc qui remplacent l'apport direct de $ZnCl_2$, contenu dans la solution. Le chlorure de potassium KCl (200 g/l) fournit la teneur en chlorure, ce qui contribue à améliorer la conductivité de la solution [16, 23]. Différentes concentrations d'extraits de CN et GF ont été testées comme additifs.

II.3. Méthodes expérimentales

II.3.1. Méthode gravimétrique

La méthode gravimétrique est une technique classique mais toujours efficace pour apprécier l'efficacité des extraits végétaux en tant qu'inhibiteurs. Elle consiste à quantifier la diminution de masse d'un échantillon métallique soumis à un environnement corrosif, tant en présence qu'en absence d'inhibiteur (Figure II.5). Cette approche permet d'obtenir une compréhension directe de la quantité de métal corrodé, facilitant ainsi une évaluation globale du processus de corrosion.

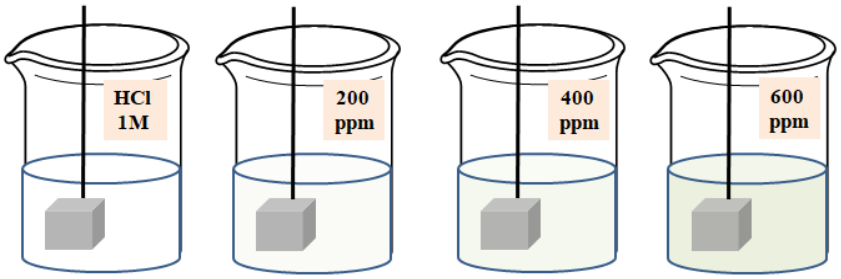


Figure II.5: Schéma illustrant la méthode gravimétrique appliquée par immersion des échantillons.

La méthode permettant d'évaluer la vitesse de corrosion, définie comme la perte de masse par unité de surface et par unité de temps, s'appuie sur la formule suivante [76]:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} \qquad \textbf{II.1}$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \qquad \textbf{II.2}$$

$\boldsymbol{m_1}$et $\boldsymbol{m_2}$ représentent respectivement "les masses de l'échantillon avant et après l'expérience, exprimées en mg".

S : correspond à "la surface des échantillons exposés", mesurée en cm^2.

t : désigne la durée pendant laquelle les échantillons ont été immergés dans la solution, exprimée en heures.

Le taux de recouvrement θ et le pourcentage l'efficacité inhibitrice EI (%) sont calculés à partir des formules suivantes [77]:

$$\theta = \frac{V^{\circ}_{corr} - V^{inh}_{corr}}{V^{\circ}_{corr}} \qquad \textbf{II.3}$$

$$EI(\%) = \theta.100 \qquad \textbf{II.4}$$

$\boldsymbol{V^{\circ}_{corr}}$ et $\boldsymbol{V^{inh}_{corr}}$ désignent respectivement "les vitesses de corrosion de l'échantillon après immersion dans le milieu corrosif sans et avec ajout d'inhibiteur".

Pour mieux comprendre les propriétés d'inhibition de la corrosion, la méthode gravimétrique est souvent utilisée en combinaison avec des études électrochimiques et morphologiques.

Les méthodes électrochimiques offrent une analyse plus fine en examinant les réactions électrochimiques à l'interface métal-environnement. Les techniques électrochimiques stationnaires, comme la polarisation potentiodynamique, permettent d'analyser les

mécanismes cinétiques de la corrosion. Les méthodes électrochimiques non-stationnaires, telles que l'impédance électrochimique, offrent des renseignements sur la résistance à la corrosion ainsi que sur la formation de couches protectrices à la surface du métal.

II.3.2. Méthodes et notions électrochimiques

Le Tableau II.4 présente les paramètres expérimentaux appliqués lors des mesures électrochimiques, réalisées à l'aide d'un potentiostat et d'une cellule à trois électrodes. L'électrode de travail est spécifiée dans ce tableau, tandis qu'un fil de platine a été utilisé comme contre-électrode et qu'une électrode au calomel saturé (ECS) a servi d'électrode de référence.

Tableau II.4: Conditions expérimentales des mesures électrochimiques.

Effet étudié	Inhibiteur de corrosion	Additif dans le bain d'électrodéposition de zinc
Potentiostat	- Origaflex 500 (OGF500) piloté par le logiciel Origamaster 5 (Figure II.6)	- PZG301 (Voltalab), contrôlé par le logiciel Voltamaster 4 (Figure II.6) (Extraits de CN) - Origaflex 500
Électrode de travail	L'acier API 5L-X60, présenté sous forme cubique (Figure II.7), est associé à un fil conducteur en cuivre et enrobé dans un mélange de résine. Ce processus de revêtement s'effectue dans un moule en plastique, suivi d'une exposition à l'air ambiant pour permettre la solidification de la résine, aboutissant à une électrode présentant une surface exposée de 1 cm^2.	E24-2 revêtu en zinc, présenté sous forme rectangulaire (Figure II.8). Les spécimens ont été revêtus de résine époxy, comme illustré à la Figure II.8.a, laissant une surface exposée de 2 cm x 4 cm comme indiqué à la Figure II.8.b.
Électrolyte	HCl 1M	Eau de mer
Temps d'OCP	30 min	15 min
SIE (Fréquences)	100 KHz à 100 mHz	100 KHz à10 mHz
	Une perturbation d'amplitude du signal de 10 mV	
Courbes de polarisation	- Plage de potentiel : $\pm$ 250 mV -Vitesse de balayage :1 mV/s.	

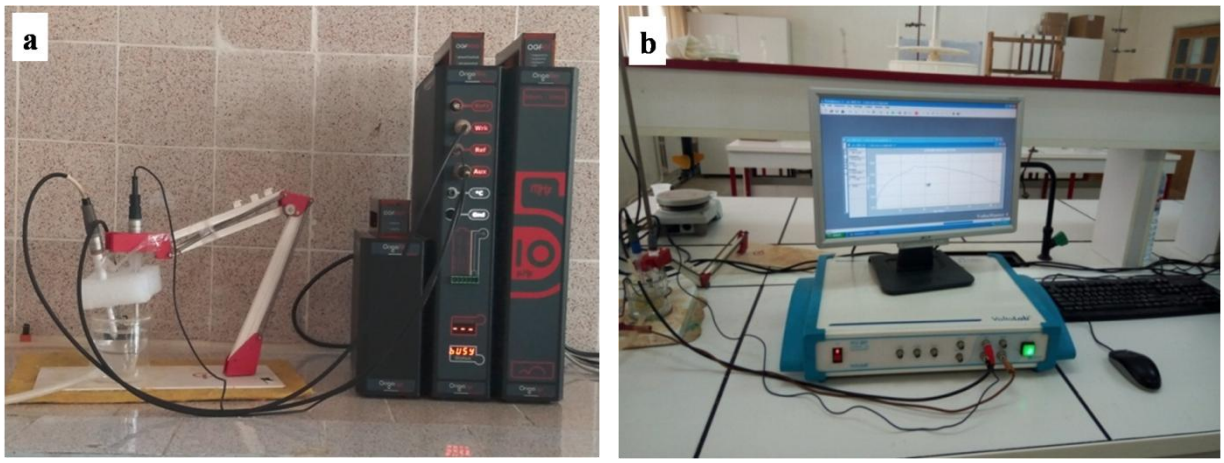


Figure II.6: Schéma du dispositif expérimental électrochimique à trois électrodes: a) Origaflex 500 (OGF500); b) PGZ301 (Voltalab)

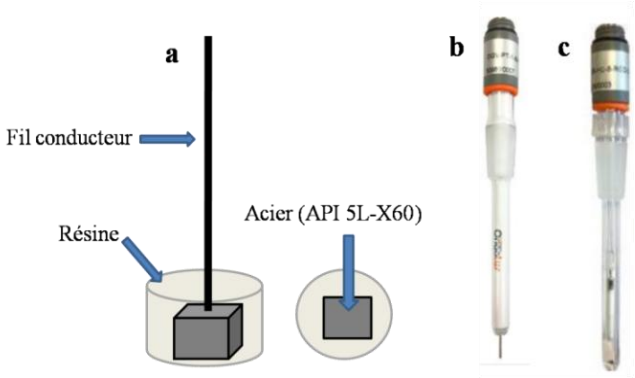


Figure II.7: Électrodes utilisées : a) électrode de travail (API 5L-X60) ; b) électrode auxiliaire ; c) électrode de référence.

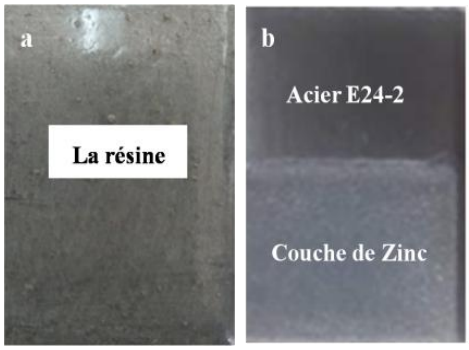


Figure II.8: Vue de la plaque d'acier E24-2 revêtue de zinc, montrant a) la face arrière et b) la face avant.

II.3.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (OCP)

Aussi appelé "potentiel libre" ou "potentiel à l'abandon", ce paramètre fournit des indications préliminaires sur les phénomènes qui se produisent à l'interface électrode de travail / électrolyte, tels que la corrosion et la passivation. Elle permet notamment de déterminer le temps minimal requis pour atteindre un état stationnaire, condition indispensable avant de réaliser des mesures potentiodynamiques ou des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La mesure s'effectue entre l'électrode de travail et de référence, avec l'avantage majeur de ne pas perturber le système étudié [33].

II.3.2.2. Courbes de polarisation

Les courbes courant-potentiel jouent un rôle fondamental dans l'étude de la cinétique électrochimique. Elles permettent d'estimer la vitesse de corrosion tout en analysant la formation de films protecteurs à la surface du métal. L'examen de ces courbes offre une multitude d'informations sur le comportement d'un métal immergé dans un électrolyte, facilitant ainsi la compréhension des mécanismes corrosifs et l'évaluation des réactions anodiques et cathodiques à l'électrode de travail.

Pour déterminer expérimentalement les paramètres électrochimiques, il est courant de représenter la densité de courant sur une échelle logarithmique, ce qui met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel (voir Figure II.9). Les pentes des courbes de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a), ainsi que la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et le potentiel de corrosion (E_{corr}), sont extraits graphiquement en prolongeant les branches anodique et cathodique jusqu'à leur point d'intersection, correspondant au potentiel de corrosion. Cette approche repose sur l'hypothèse que la cinétique des réactions électrochimiques est limitée par l'étape de transfert de charge.

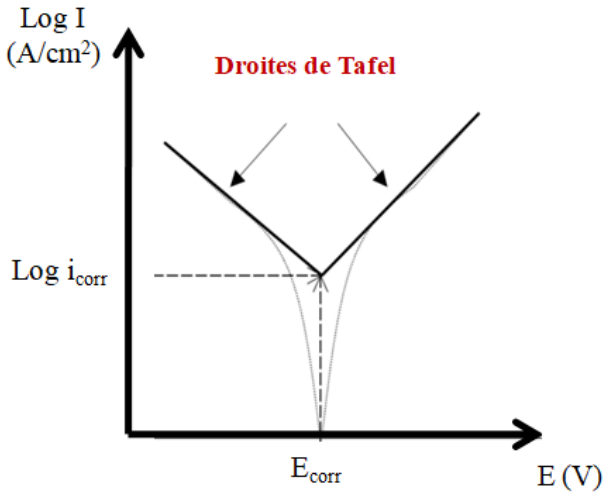


Figure II.9: Courbes de polarisation en échelle demi-logarithmique et extrapolation des droites de Tafel [48].

II.3.2.3.Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

A. Résistance électrique et l'impédance

Pour comprendre la notion d'impédance, il est d'abord essentiel de saisir ce qu'est la résistance électrique. Celle-ci correspond à la capacité d'un composant à s'opposer au passage du courant électrique. Selon la loi d'Ohm (équation II.5), la résistance R se définit comme le rapport entre la tension E appliquée et le courant I qui la traverse [78].

$$R = \frac{E}{I} \qquad \textbf{II. 5}$$

Bien qu'il s'agisse d'une relation bien connue, elle s'applique uniquement à un élément de circuit spécifique : la résistance idéale. Cette dernière possède plusieurs caractéristiques qui simplifient son comportement [78] :

- Il suit la loi d'Ohm quelle que soit l'amplitude du courant ou de la tension.
- Sa résistance reste constante, indépendamment de la fréquence appliquée.
- Les signaux de courant alternatif et de tension à ses bornes sont parfaitement synchronisés, c'est-à-dire en phase.

Cependant, dans le monde réel, il existe des éléments de circuit dont le comportement est beaucoup plus complexe. Ces éléments nous forcent à dépasser la notion simple de résistance pour adopter celle, plus complète, d'impédance, qui englobe l'ensemble des phénomènes électriques dans un circuit. Comme la résistance, l'impédance est une mesure de

la capacité d'un circuit à résister au flux de courant électrique, mais contrairement à la résistance, elle n'est pas limitée par les propriétés simplificatrices énumérées ci-dessus [78] .

La technique qui consiste à tracer l'impédance en fonction de la fréquence est appelée **spectroscopie d'impédance électrochimique** [79]. Elle est généralement mesurée en appliquant un potentiel alternatif à une cellule électrochimique, puis en mesurant le courant à travers la cellule. Supposons que nous appliquions une excitation potentielle sinusoïdale. La réponse à ce potentiel est un signal de courant alternatif. Ce signal de courant peut être analysé comme une somme de fonctions sinusoïdales, en réponse à un potentiel sinusoïdal, le courant résultant sera également une sinusoïde de même fréquence, mais avec un décalage de phase (Figure II.10) [78].

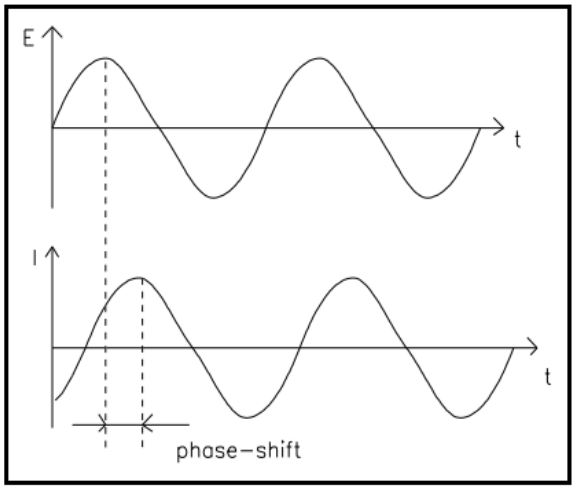


Figure II.10 :Réponse de courant sinusoïdal dans un système linéaire.

SIE est notamment employée pour étudier les mécanismes réactionnels et pour caractériser les couches superficielles [49]. Elle permet d'identifier les phénomènes qui ont lieu à l'interface électrode/électrolyte.

Les diagrammes d'SIE peuvent être représentés principalement de deux manières : Nyquist et Bode.

Dans notre étude, les résultats d'impédance sont illustrés à l'aide de diagrammes de Nyquist, qui représentent la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance. Chaque point sur le graphique représente l'impédance à une fréquence spécifique (Figure II.11).

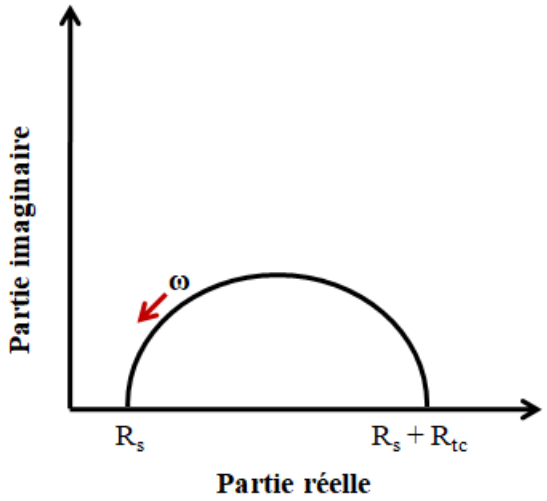


Figure II.11: Illustration du tracé dans le plan complexe : cas du diagramme de Nyquist.

B. Analyse des diagrammes d'impédance et modélisation par circuit équivalent

L'interprétation des diagrammes de SIE offre une méthode précise pour démystifier les divers phénomènes se déroulant à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Pour cela, il est essentiel de modéliser les spectres d'impédance du système électrochimique en construisant un circuit électrique équivalent (CEE). Cette approche permet d'extraire des paramètres électriques clés, tels que la résistance et la capacité, associés à chaque élément du circuit, facilitant ainsi l'interprétation des phénomènes électrochimiques observés.L'étude de ces paramètres électriques s'avère particulièrement précieuse pour mieux comprendre le système examiné ainsi que son évolution. Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés :

a. Transfert de charge

Lorsque le transfert de charge contrôle l'interface électrochimique, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist se manifeste par un demi-cercle caractéristique. Ce comportement peut être modélisé par un CEE (Figure II.12), connu sous le nom de circuit de Randles. Ce dernier se compose d'une résistance de solution R_s en série avec une capacité représentant la double couche électrique C_{dc}, laquelle est placée en parallèle avec une résistance liée au transfert de charge R_{tc}. Cette configuration reflète les processus électrochimiques fondamentaux se déroulant à l'interface [80].

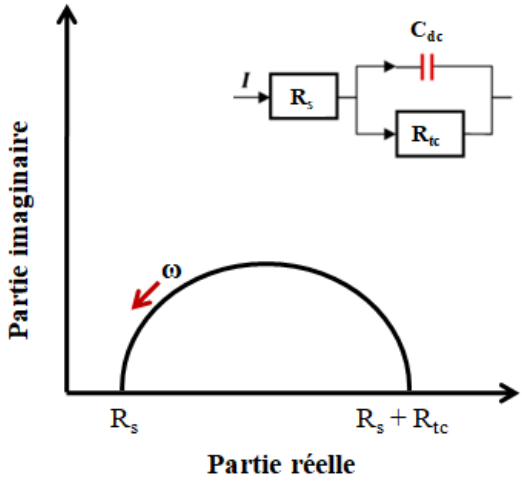


Figure II.12: Diagramme de Nyquist illustrant l'impédance électrochimique d'un transfert de charge et son modèle de circuit équivalent.

b. Hétérogénéité de la surface

La présence d'irrégularités à la surface de l'électrode complique la modélisation de la boucle capacitive à haute fréquence par un circuit électrique équivalent classique. Ces hétérogénéités engendrent une répartition inégale des sites réactionnels, ce qui se traduit par un aplatissement du demi-cercle caractéristique de la résistance au transfert de charge et de la capacité de la double couche dans le diagramme de Nyquist. Cette déformation reflète la complexité accrue des phénomènes électrochimiques liés à la surface non homogène [81].

Représenter la double couche uniquement par une capacité idéale ne suffit plus pour une modélisation précise. Pour y remédier, il est nécessaire d'ajouter à cette capacité un élément caractérisé par une constante de temps variable, appelé élément de phase constante (CPE) (Figure II.13), qui permet de mieux décrire les comportements non idéaux observés [81].

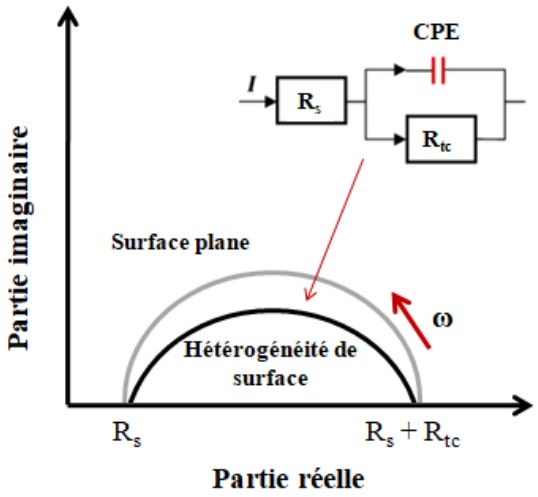


Figure II.13: Diagramme d'SIE en représentation de Nyquist d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.

c. Diffusion

Deux zones sont clairement visibles ;un demi-cercle qui correspond à la réaction de transfert de charge, et une droite inclinée à 45°par rapport à l'axe des abscisses qui signifie la diffusion des réactifs. Ceci est typique de l'électrochimie analytique en diffusion contrôlée (W) dans les mesures de corrosion. Le modèle électrique de l'impédance globale intègre une capacité, représentant la double couche (C_{dc}), en parallèle avec l'impédance de diffusion, appelée impédance de Warburg (W), cette dernière étant elle-même en série avec la résistance de transfert de charge (R_{tc}) (Figure II.14) [33].

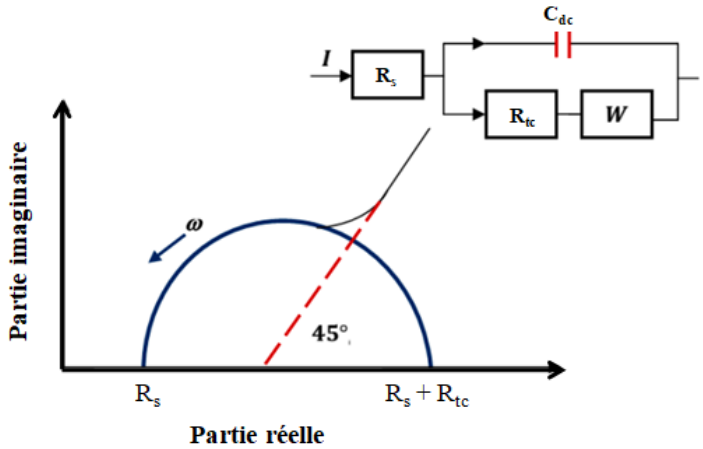


Figure II.14: Diagramme de Nyquist illustrant l'impédance d'un système électrochimique sous contrôle diffusif et modélisation par circuit équivalent.

d. Couche poreuse

Lors de la formation d'une couche poreuse à l'interface métal/électrolyte, le diagramme de Nyquist révèle, aux hautes fréquences, une droite de diffusion inclinée d'environ 22,5° par rapport à l'axe des abscisses (Figure II.15) [33].

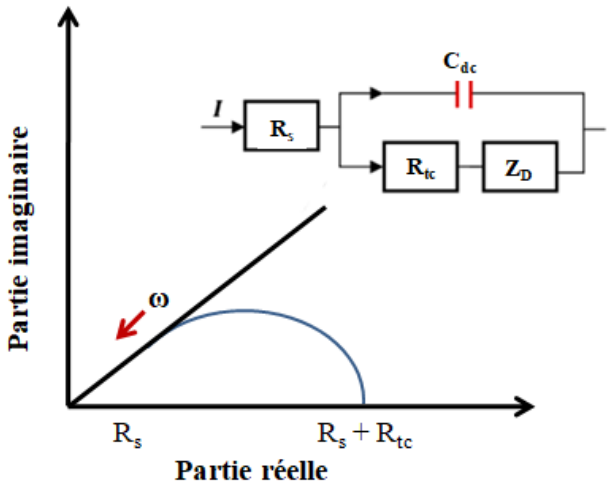


Figure II.15: Diagramme d'SIE d'une électrode poreuse et son CEE.

L'impédance de Warburg, notée W, est remplacée dans le circuit électrique équivalent par l'impédance de diffusion, désignée par Z_D, qui modélise le transport diffusif à travers des pores macroscopiques. Cette impédance prend en compte à la fois l'épaisseur de la couche de diffusion et le coefficient de diffusion de l'espèce chimique traversant cette couche, reflétant ainsi la dynamique réelle du processus diffusif au sein du système électrochimique [81].

e. Adsorption

Lors des processus de corrosion, une étape intermédiaire essentielle consiste en l'adsorption d'une espèce sur l'électrode. Ce phénomène se traduit, sur le diagramme de Nyquist, par l'apparition d'une boucle inductive à basse fréquence, tandis que le demi-cercle observé à haute fréquence reflète la réponse capacitive liée au transfert de charge (Figure II.16). Pour modéliser ce comportement, il convient d'ajouter au circuit de Randles une branche parallèle composée d'une résistance (R) et d'une inductance (L), afin de prendre en compte la contribution de l'étape d'adsorption dans la réponse électrochimique globale [33, 82].

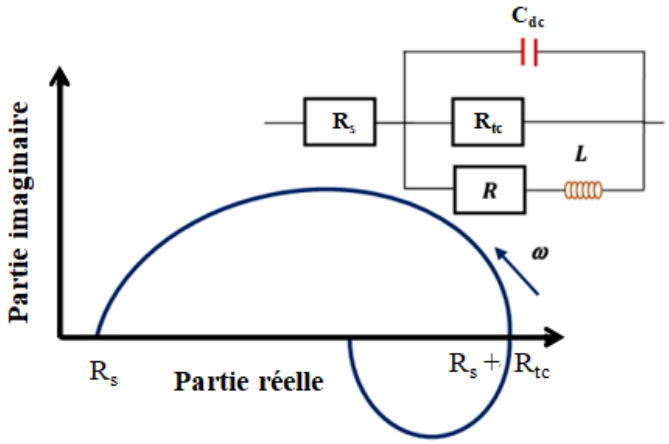


Figure II.16: Représentation deNyquist de l'impédance d'une surface électrochimique avec adsorption et schéma électrique associé.

II.3.3. Caractérisations des surfaces

II.3.3.1. Microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS)

Le voyage dans le monde passionnant de la microscopie nous permet de voir à une échelle très éloignée du monde macroscopique auquel nous sommes habitués.

La microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à la spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS), constitue une technique puissante à la fois pour l'observation et pour l'analyse. En effet, cette technique offre deux volets d'informations essentielles: la morphologie et la composition chimique [83].

Le microscope électronique à balayage constitue un instrument performant et polyvalent, exploitant les interactions entre un faisceau d'électrons finement focalisé et la surface de l'échantillon qu'il explore par balayage. Un détecteur mesure le flux d'électrons secondaires, émis par l'échantillon irradié. Ce flux dépend directement de l'angle entre le faisceau incident et la surface. Ainsi, l'image formée représente une topographie de la surface [84]. Il permet de visualiser et d'étudier de très petites structures d'échantillons solides et conducteurs. Avec une haute résolution, il fournit des informations morphologiques, topographiques, cristallographiques et compositionnelles. Être très utile pour une grande variété d'applications scientifiques et industrielles.

EDS (Figure II.17) est une autre technique micro-analytique avancée souvent associée à l'instrument MEB, il est utilisée pour analyser la composition élémentaire des surfaces solides.

L'émission de rayons X est stimulée par l'irradiation de la surface avec un faisceau de particules chargées à haute énergie ou un faisceau de rayons X focalisé. L'excitation de la structure électronique d'un atome peut produire une émission de rayons X dont la signature énergétique est une caractéristique unique de chaque élément. Par conséquent, un spectre « empreinte digitale » ou « signature » peut être obtenu, permettant l'identification des éléments par comparaison avec des spectres de référence [85].

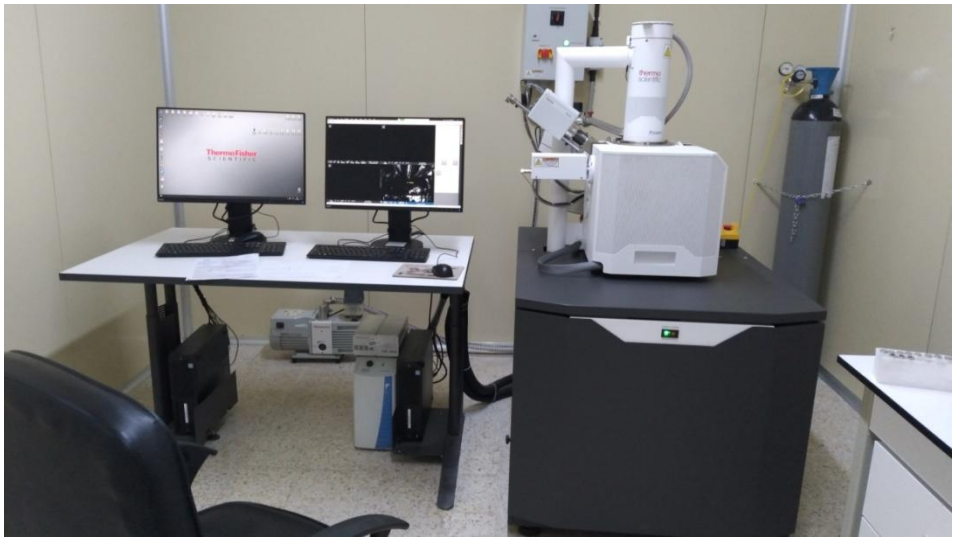


Figure II.17: Photographie d'un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système d'analyse EDS.

II.3.3.2. Brillancemètre

La brillance, considérée comme l'une des propriétés optiques d'une surface, est mesurée à fin d'assurer une évaluation non destructive, rapide et précise de la brillance, le Poly Gloss Meter (Figure II.18) est utilisé. Les mesures de brillance sont exprimées en Gloss Units (GU). Il est impératif d'effectuer au moins trois mesures de brillance à des emplacements différents sur l'objet à évaluer. L'écart maximal tolérable entre les mesures ne doit pas dépasser 5 unités (GU). En cas de dépassement, deux mesures supplémentaires doivent être prises. Le résultat final correspond à la moyenne des mesures exprimées en unités (GU). Les angles de mesure standard sont les suivants : 20°, 60° et 85° [33].



Figure II.18: Appareil de brillancemètre.

II.3.3.3. Profilomètre

Un profilomètre, tel que l'AltiSurf 520 (Figure II.19), représente un instrument sophistiqué dédié à l'analyse du profil de surface des objets. Il se distingue par sa capacité à fournir des données détaillées sur la rugosité, la texture, et autres caractéristiques cruciales des surfaces étudiées. Cet appareil optique 3D est capable de mesurer avec une précision extrême une variété de surfaces, y compris les plus rugueuses, transparentes, noires, ou polies. La polyvalence de l'AltiSurf 520 se reflète dans sa capacité à offrir une large gamme de plages et de capacités de mesure, garantissant ainsi des données précises et fiables essentielles tant pour les activités de production que pour la recherche et développement. En outre, cet instrument assure l'intégrité des pièces mesurées en évitant tout dommage pendant les opérations de mesure optique, tandis qu'il propose une précision uniforme à chaque point de mesure et une interface conviviale.

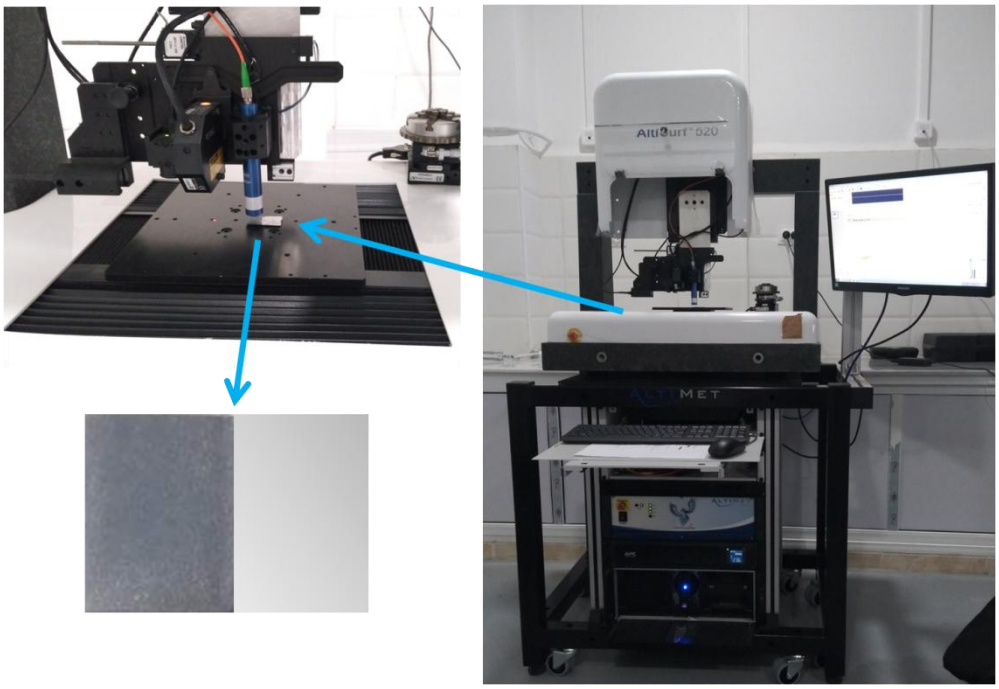
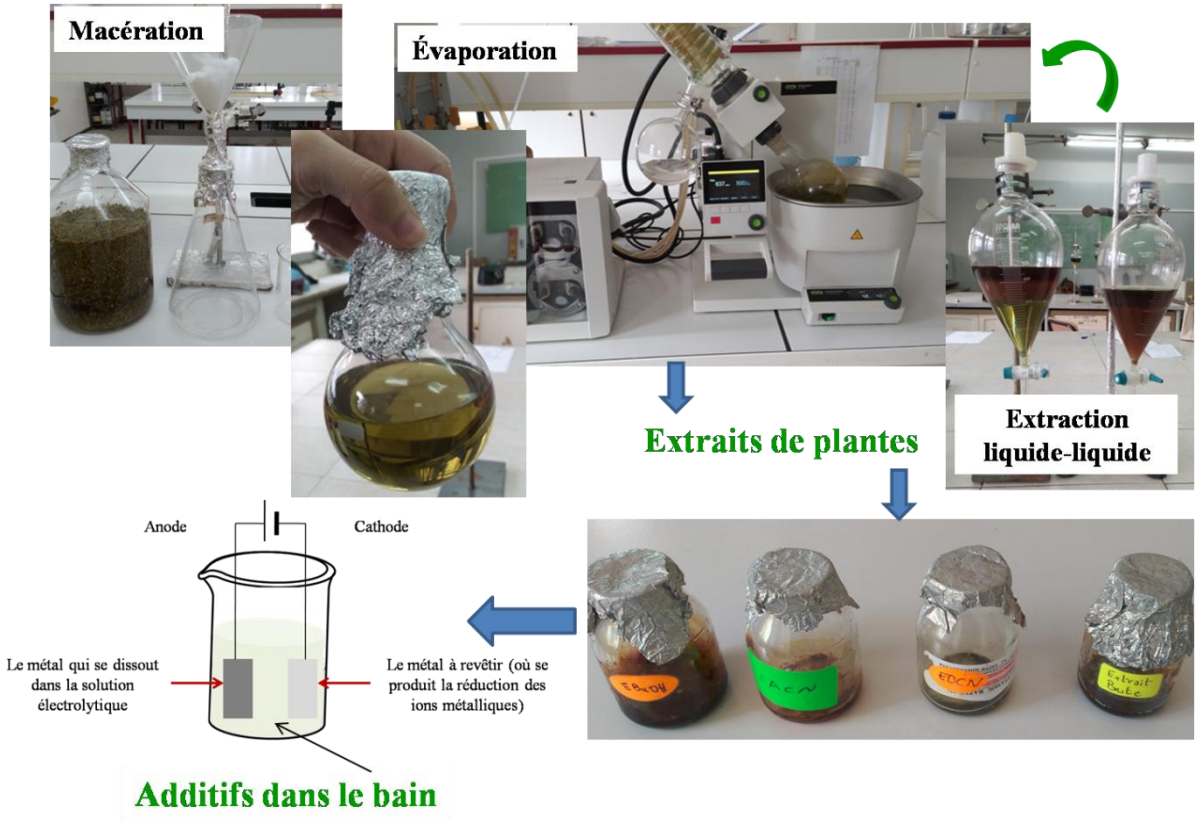


Figure II.19: Système de profilométrie optique 3D (AltiSurf 520).

Chapitre III



Application des extraits de plantes comme additifs dans les bains d'électrodéposition

Chapitre III : Application des extraits de plantes comme additifs dans les bains d'électrodéposition

Introduction

Une approche alternative pour améliorer l'efficacité et la durabilité des processus d'électrodéposition, est l'utilisation d'extraits de plantes comme additifs dans les bains d'électrodéposition. Les plantes contiennent un large éventail de composés bioactifs, tels que les polyphénols, qui présentent diverses propriétés susceptibles d'améliorer le processus d'électrodéposition. L'utilisation des additifs d'extraits de plantes dans les bains d'électrodéposition vise à améliorer la qualité et les performances des revêtements.

Ce chapitre est consacré à évaluer et discuter les résultats obtenus lors de l'étude de l'utilisation des extraits de plantes:*Centaurea napifolia* (CN) et *Glaucium flavum* (GF) comme additifs dans les bains d'électrodéposition de zinc.

III.1. Application des extraits de la plante *Centaurea napifoli L. a* comme additifs dans les bains d'électrodéposition

III.1.1. Conditions expérimentales

Le zingage sur la surface de l'acier a été réalisé par immersion dans le bain d'électrodéposition. Le substrat, représenté par l'acier E24-2, a été désigné comme la partie cathodique de l'alimentation en courant continu. Parallèlement, une plaque de zinc pur (99.91 %) a été utilisée comme source de zinc dans le bain et a agi en tant qu'anode (Figure III.1). Une distance d'approximativement 1 cm a été maintenue entre le substrat et la plaque de zinc. Après des essais réalisés sur un intervalle de 0.02 à 0.08 A pour le courant et de 2 à 5 pour le pH, les conditions expérimentales optimales ont été déterminées : un courant de 0.04 A, un pH de 5, et un temps de placage de 30 minutes. Après chaque expérience de placage, les plaques revêtues ont été retirées, nettoyées à l'eau distillée, séchées à l'air et pesées avant et après le processus d'électrodéposition pour déterminer le poids du dépôt de zinc (la masse déposée).

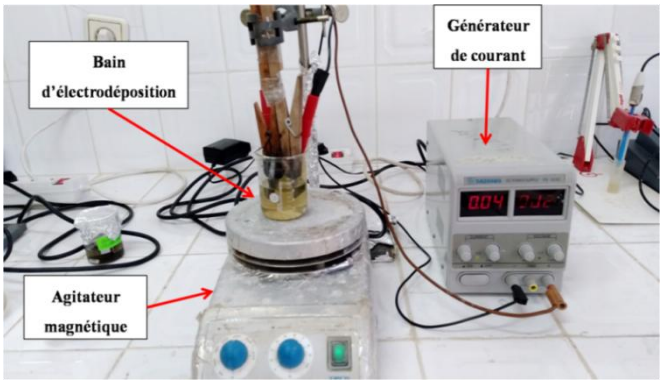


Figure III.1: Montage expérimental employé pour l'électrodéposition.

III.1.2. Etude de qualité de dépôts des extraits de la plante CN comme additifs dans les bains d'électrodéposition

L'évaluation de la qualité du zinc déposé sur les différents substrats s'est appuyée sur des critères tels que la brillance, la force d'adhérence et l'épaisseur. Pour évaluer l'adhérence du zinc, une méthode consistant à appliquer un ruban adhésif sur la surface après y avoir gravé une lettre « X » a été employée, suivie d'un retrait avec force. Ce procédé offre une détection visuelle de tout décapage de zinc de la surface en acier plaqué. La brillance des échantillons a été mesurée, avec des angles de mesure de 20°, 60° et 85°. Quant à l'épaisseur, elle a été déterminée en utilisant la loi de Faraday selon l'équation III.1 [23]:

$$e = \frac{m}{\rho . S} . 10000 \qquad \textbf{III. 1}$$

Où : **e** représente l'épaisseur, **m** est la masse déposée, **ρ** est la densité de zinc (7.14 $g.cm^3$) et **S** est la surface de dépôt en cm^2. La constante 10 000 sert à convertir les unités de cm en µm.

Il est important de mentionner que lorsque différentes concentrations de l'EDCN ont été utilisées comme additif dans le bain d'électrodéposition, aucun revêtement satisfaisant n'a été obtenu. Ceci pourrait s'expliquer par une adsorption non sélective de l'extrait à la surface de l'électrode, entraînant un blocage partiel ou irrégulier des sites actifs nécessaires à la croissance du dépôt. Cette adsorption désordonnée perturbe ainsi le mécanisme d'électrodéposition, empêchant la formation d'un revêtement homogène et continu. Par conséquent, les résultats rapportés ci-dessous concernent uniquement les trois autres extraits.

Le Tableau III.1 affiche les résultats acquis, qui montrent que toutes les valeurs d'épaisseur testées étaient dans les normes standard établies par les règles ASTM A879 et B633[86, 87].

Tableau III.1: Influence de diverses concentrations de EHCN, EACN et EBCN sur le dépôt de zinc.

Extrait	C(g/l)	Masse déposée (g)	Épaisseur (µm)	Adhésion	Brillance (GU)	
Sans extrait	/	0.0217	11.26	+	18.2	Matte
EHCN	0.2	0.0318	13.29	+++	49.8	Semi brillant
	0.8	0.0326	13.76	++	88	Brillant
	1.4	0.0327	14.18	+++	82.5	Brillant
	1.8	0.0291	12.28	+++	94.7	Bright
	2	0.0289	12.49	+++	37.5	Semi brillant
	2.6	0.0334	14.07	+++	34.8	Semi brillant
	3.2	0.0271	11.41	+++	76.9	Brillant
EACN	0.2	0.0371	15.65	++	69.5	Brillant
	0.4	0.0356	15.21	+++	40.2	Semi brillant
	0.8	0.0304	13.05	++	21.1	Matte
	1.2	0.0368	15.45	+++	13.2	Matte
	1.6	0.0339	14.51	+++	16.4	Matte
	2	0.0388	16.79	+++	12.5	Matte
EBCN	0.2	0.0324	14.21	++	49.4	Semi brillant
	0.6	0.0395	17.45	++	50.9	Semi brillant
	0.8	0.0325	14.24	+++	27.9	Matte
	1.4	0.0369	16.82	+++	37.2	Semi brillant
	2	0.0235	10.57	+++	18.8	Matte
	2.6	0.0358	15.95	+++	36.4	Semi brillant
	3.2	0.0329	14.53	++	19.5	Matte
	3.8	0.0299	12.98	++	16.1	Matte

Les résultats obtenus mettent en évidence une augmentation significative de la masse de zinc déposée en présence des différents extraits par rapport à leur absence. De plus, le zinc déposé présente une adhérence remarquable, sans irrégularités pour toutes les concentrations évaluées. Nous pouvons également voir que les échantillons revêtus en absence et en présence de (0.8,1.2, 1.6,et 2 g/l) d'EACN et (0.8, 2, 3.2, et 3.8 g/l) d'EBCN présentent un aspect matte. Par ailleurs, un aspect semi-brillant a été observé sur les échantillons traités respectivement avec (0.2, 2 et 2.6 g/l) d'EHCN, (0.4 g/l) d'EACN et (0.2, 0.6, 1,4 et 2.6 g/l) d'EBCN. Enfin, la brillance a été constatée en présence de (0.8, 1.4, 1.8 et 3.2 g/l) d'EHCN, (0.2 g/l) d'EACN. Cette observation peut être attribuée à deux mécanismes plausibles. Premièrement, l'adsorption de l'additif sur la surface de l'acier peut entraîner un revêtement partiel, bloquant ainsi les sites actifs et réduisant la vitesse de nucléation. Deuxièmement, il est possible que l'additif forme un complexe avec l'une des espèces électroactives présentes dans la solution. Cette complexation introduit une nouvelle constante cinétique à l'étape de dissociation précédant la réaction redox impliquant les espèces électroactives à la surface de

l'électrode [23]. Ces observations soulignent l'effet positif des différents extraits testés en tant qu'additifs sur la qualité du dépôt de zinc.

III.1.3. Mesures électrochimiques

III.1.3.1. Suivi de potentiel en circuit ouvert

Pour atteindre un état stable, indispensable pour les mesures de polarisation et de SIE, l'électrode de travail, constituée de plaques recouvertes en l'absence et en la présence des différents extraits de CN, est immergée dans de l'eau de mer pendant 15 minutes sans agitation. La Figure III.2 présente les courbes du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps, illustrant cette stabilisation progressive.

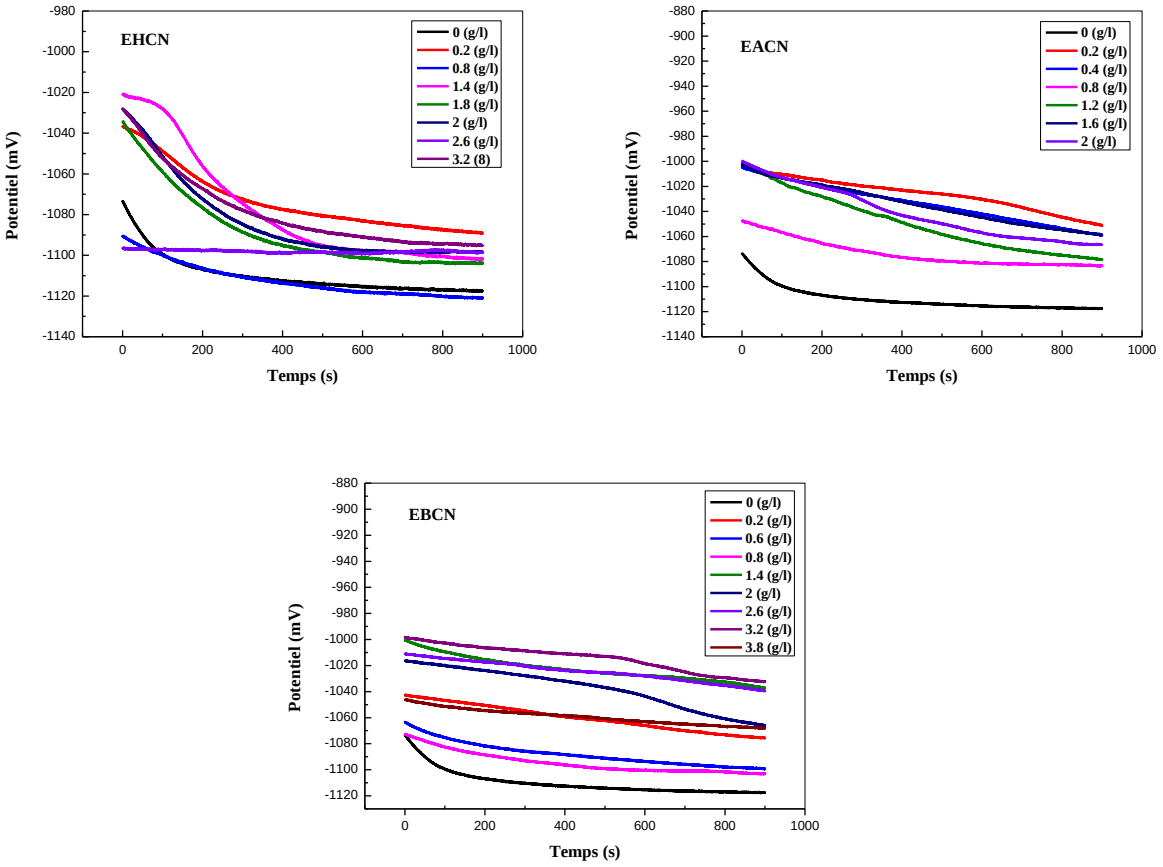


Figure III.2: Évolution del'Eocp en fonction du temps.

Les tracés de l'E_{OCP} en fonction du temps (Figure III.2) des plaques recouvertes en présence d'extraits de la plante CN ont révélé un léger décalage vers des potentiels plus positifs par rapport à celles des plaques revêtues en leur absence, tout en maintenant une tendance décroissante similaire au fil du temps.

III.1.3.2. Mesures de polarisation potentiodynamique

La Figure III.3 présente les courbes de polarisation potentiodynamique des échantillons revêtus, examinés à la fois en l'absence et en présence de différentes concentrations d'EHCN, d'EACN et d'EBCN, dans une solution d'eau de mer servant de milieu corrosif. Cette représentation permet d'analyser et de comparer les performances des échantillons, selon la présence ou l'absence de ces composés, fournissant ainsi un aperçu significatif des effets de ces agents sur le revêtement.

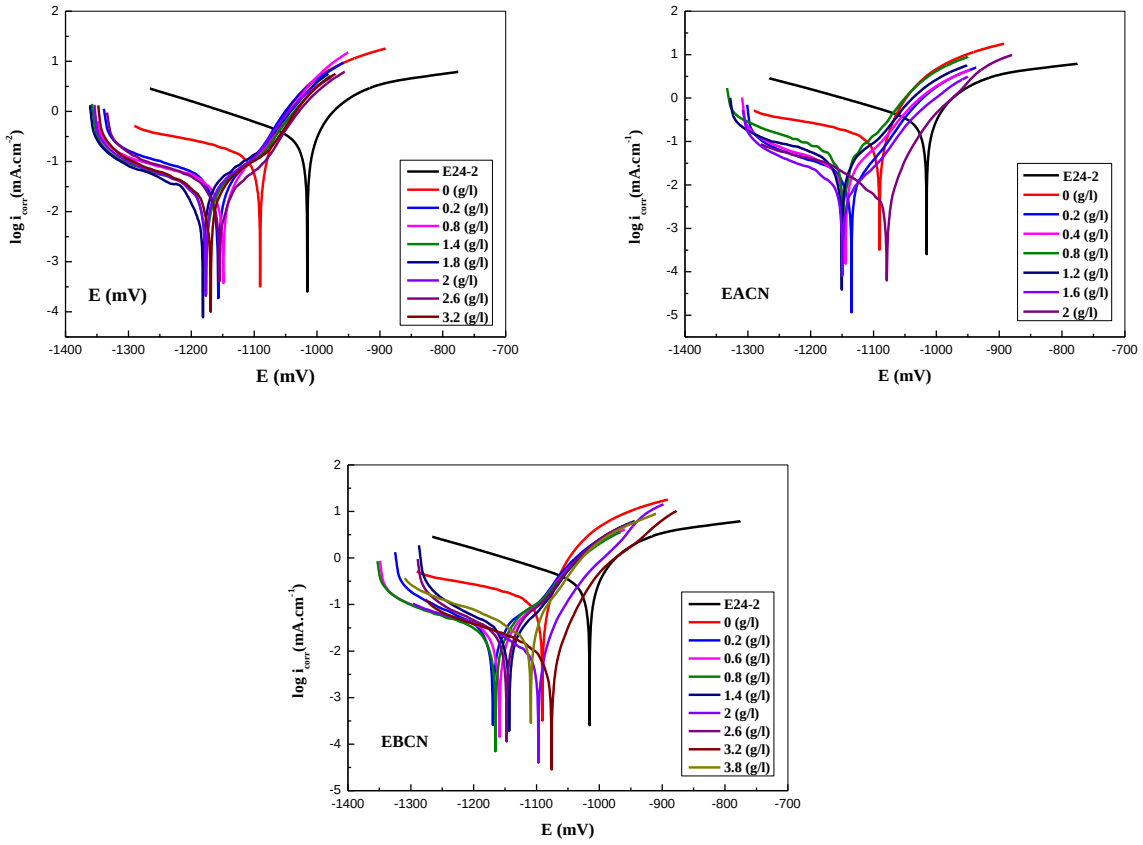


Figure III.3: Courbes de polarisation potentiodynamique lors de l'application des extraits de CN comme additifs.

Comme l'illustre la Figure III.3, les échantillons plaqués en présence de l'EHCN, l'EACN et l'EBCN présentent des potentiels plus élevés et des densités de courant plus faibles. Cela suggère que ces additifs influencent les propriétés électrochimiques des échantillons après dépôt. Les densités de courant réduites associées à ces échantillons peuvent indiquer une diminution de la réactivité envers les espèces corrosives présentes dans l'eau de

mer, ce qui pourrait conduire à une durabilité améliorée et à une meilleure protection contre la corrosion [16].

Les paramètres liés à la corrosion, notamment E_{corr} , i_{corr} , β_a, β_c, R_p, V_{corr} , la porosité P'' calculée selon l'équation III.2 [23], ainsi que EI % calculé selon l'équation III.3 [88] sont répertoriés dans le Tableau III.2.

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} 10^{-(\Delta E_{corr} / \beta_a)} \qquad \textbf{III.2}$$

Où : $\mathbf{R_{ps}}$ et $\mathbf{R_p}$ représentent respectivement les résistances de polarisation des substrats non revêtus et revêtus. ΔE_{corr} est "la différence de potentiel entre le substrat non plaqué et le substrat revêtu".

$$EI(\%) = \frac{i^{\circ}_{corr} - i_{corr}}{i^{\circ}_{corr}} 100 \qquad \textbf{III.3}$$

Où: $\mathbf{i^{\circ}_{corr}}$ et $\mathbf{i_{corr}}$ sont "la densité de courant pour les échantillons plaqués en absence et en présence de différentes concentrations d'additifs respectivement".

Tableau III.2: Paramètres de polarisation potentiodynamique pour les substrats non plaqués et zingués sans et avec l'ajout de différentes concentrations d'additifs.

Extrait	C (g/l)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm²)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	R_p (Ω cm²)	V_{corr} (mm/y)	P (%)	EI(%)
E24-2		1015.5	0.3235	95.4	264.8	62.20	3.783	/	/
Sans extrait		1090.5	0.0972	86.9	264.4	148.82	1.137	0.05728	/
EHCN	0.2	1157.1	0.0297	69	191.9	581.27	0.3469	0.00094	69.44
	0.8	1186.3	0.0141	76.9	159.5	673.89	0.1654	0.00055	85.49
	1.4	1177.2	0.0132	70.4	122.5	1300.00	0.1541	0.00024	86.41
	1.8	1176.9	0.0134	72.5	136.3	657.65	0,1566	0.00056	86,21
	2	1174.8	0.0055	70.1	151.4	1420	0.0639	0.00023	94.34
	2.6	1169.1	0.0125	72.3	121.2	917.34	0.1459	0.00051	87.14
	3.2	1176.3	0.0129	70.4	125	759.55	0.1503	0.00042	86.73
EACN	0.2	1133.6	0.0127	59.4	129.6	841.87	0.1481	0.00076	86.93
	0.4	1144.7	0.0187	68.4	173.2	758.27	0.2192	0.00106	80.76
	0.8	1148.5	0.0283	63.7	150.9	557.34	0.3274	0.00091	70.88
	1.2	1150.5	0.0219	68.0	169.3	606.84	0.2559	0.00106	77.47
	1.6	1149.3	0.0078	68	131.1	1850.00	0.0911	0.00036	91.97
	2	1078.8	0.0163	60.3	306.6	2190.00	0.1884	0.00253	83.23
EBCN	0.2	1169.2	0.0212	79.3	139.7	709.99	0.2451	0.00101	78.18
	0.6	1159.0	0.0163	74.7	164.2	942.63	0.1910	0.00079	83.23
	0.8	1165.3	0.0145	75.0	203.9	934.16	0.1696	0.00067	85.08
	1.4	1143.4	0.0240	68.2	150.3	668.22	0.2803	0.00124	75.31
	2	1096.9	0.0073	53.1	173.5	1560.00	0.0848	0.00116	92.48
	2.6	1147.6	0.0122	58.7	72.8	722.99	0.1430	0.00048	87.45
	3.2	1075.9	0.0033	50.6	132.5	2100.00	0.0382	0.00189	96.60
	3.8	1109.1	0.0178	71.1	158.0	476.66	0.2080	0.00629	81.69

D'après les résultats illustrés dans le Tableau III.2, il est constaté que les valeurs de i_{corr} , V_{corr} et P pour les échantillons plaqués en présence d'extraits, par rapport à celles obtenues en leur absence, sont plus faibles. Cela indique que la présence d'extraits dans le bain d'électrodéposition améliore la qualité du revêtement en renforçant sa stabilité et la durabilité du revêtement tout en réduisant sa sensibilité à la corrosion, ces extraits modifient la croissance cristalline en inhibant certaines orientations défavorables par adsorption sur la surface plaquée, s'intégrant souvent dans le dépôt lui-même [23, 89]. Cependant, la relation entre i_{corr} et la concentration d'extraits dans le bain d'électrodéposition n'était pas linéaire. Cela suggère que chaque processus d'électrodéposition a une concentration d'additif optimale qui donne la meilleure qualité de dépôt [23]. Notamment, l'utilisation de 3.2 g/l de l'EBCN a entraîné une efficacité d'inhibition remarquable de 96.60 %, tandis que 2 g/l d'EHCN et 1,6 g/l d'EACN ont donné respectivement 94.34 % et 91.97 % d'efficacité.

III.1.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Il s'agit de souligner que l'SIE est une technique puissante et non destructive permettant d'obtenir des données précieuses sur les effets des additifs [90, 91].

La FigureIII.4 fournit des tracés de Nyquist d'échantillons revêtus.

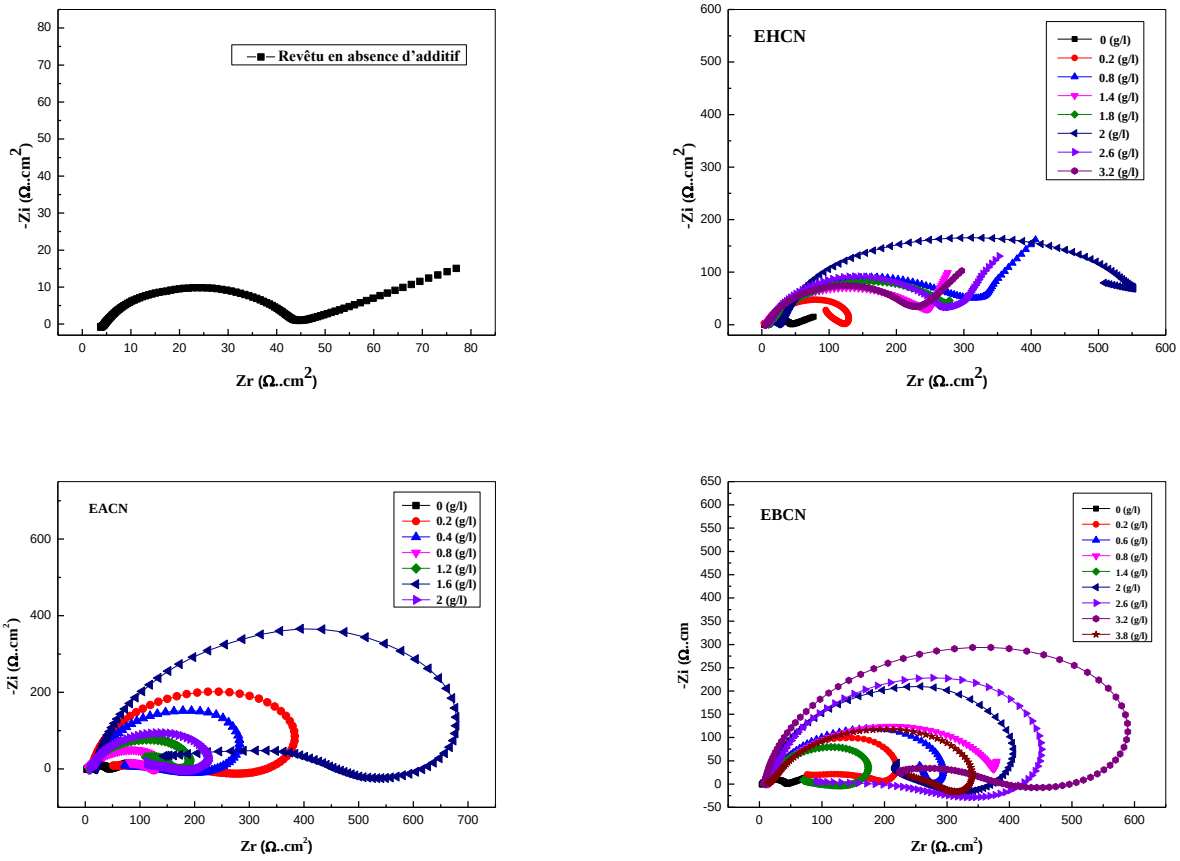


Figure III.4: Diagrammes d'EIS des échantillons revêtus en absence et en présence de différentes concentrations d'extraits.

Comme illustré sur la Figure III.4, l'ajout de tous les extraits étudiés utilisés comme additifs augmente le diamètre de la boucle capacitive, indiquant que les substrats revêtus en présence de ces additifs présentaient une résistance accrue à la corrosion.

À partir des diagrammes de Nyquist, deux cas peuvent être distingués :

- ✓ Pour les échantillons revêtus en présence de toutes les concentrations d'EACN (0.2 et 2 g/l) de l'EHCN et de toutes les concentrations d'EBCN à l'exception de 0.8 g/l, les spectres d'impédance se composent d'une boucle capacitive à haute fréquence suivie d'une boucle inductive à basse fréquence. Selon la littérature

citée [92], la boucle inductive pourrait être associée à la stabilité de la couche intermédiaire par les produits de réaction de dissolution adsorbés sur la surface de l'électrode, tandis que la boucle capacitive correspond au transfert de charge à travers la double couche électrique lors de la réaction de corrosion.

- ✓ Pour les échantillons revêtus sans extrait et ceux plaqués en présence des concentrations restantes, le diagramme d'impédance présente une boucle capacitive à haute fréquence, liée au transfert de charge, suivie d'une droite à basse fréquence due à l'impédance de Warburg, indiquant que le revêtement se corrode significativement sous l'effet de la diffusion [93].

Le Tableau III.3 résume les paramètres de SIE des aciers revêtus en absence et en présence de différentes concentrations d'extraits. L'efficacité d'inhibition (EI, %) a été déterminée à l'aide de l'équation III.4 [16]:

$$EI\ (\%) = \frac{R_{tc} - R_{tc}^{\circ}}{R_{tc}}\ 100 \qquad \textbf{III. 4}$$

Où:$\mathbf{R_{tc}^{\circ}}$ et $\mathbf{R_{tc}}$ sont "les résistances de transfert de charge pour les échantillons recouverts en l'absence et en présence de diverses concentrations des extraits analysés, respectivement".

Tableau III.3: Paramètres de SIE des aciers revêtus sans et en présence de différentes concentrations d'extraits.

	C (g/l)	R_{tc} (Ω.cm²)	C_{dc} (µF.cm^{-2})	EI(%)
Sans extrait	0	39.76	179.3	/
EHCN	0.2	134.45	53.03	70.42
	0.8	327.99	172.74	87.87
	1 .4	255.5	87.206	84.43
	1.8	296.21	120.35	86.58
	2	576.44	43.623	93.10
	2.6	278.16	101.84	85.70
	3.2	238.04	133.71	83.29
EACN	0.2	387.93	12.964	89.75
	0.4	293.34	19.315	86.44
	0.8	137.23	57.987	71.02
	1.2	193.71	25.962	79.47
	1.6	695.46	11.442	94.28
	2	228.47	13.931	82.59
EBCN	0.2	225.98	25.071	82.40
	0.6	293.01	24.33	86.43
	0.8	379.55	41.932	89.52
	1.4	180.31	17.652	77.94
	2	423.34	16.842	90.60
	2.6	461.84	12.268	91.39
	3.2	627.37	7.1032	93.66
	3.8	341.57	16.587	88.35

Les résultats obtenus révèlent que les valeurs de R_{tc} pour les échantillons revêtus en présence de diverses quantités d'extraits étaient significativement supérieures à celles de l'échantillon revêtu en leur absence. Cette constatation indique une diminution significative du taux de corrosion, comme le montre clairement le Tableau III.3. Par ailleurs, les échantillons revêtus en présence d'extraits présentent des valeurs de C_{dc} inférieures à celles des échantillons revêtus sans extraits. Plus précisément, les efficacités d'inhibition maximales, évaluées à 93.10 %, 94.28 % et 93.66 %, ont été obtenues pour des concentrations de 2 g/L d'EHCN, 1.6 g/L d'EACN et 3.2 g/L d'EBCN, respectivement, en accord avec les résultats déduits des paramètres de polarisation potentiodynamique.

III.1.4. Microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS)

MEB et EDS ont été utilisés pour analyser la morphologie de surface et le pourcentage en poids (% en poids) d'échantillons électrodéposés au zinc, avec et sans l'ajout d'extraits de plantes. Les résultats de ces analyses sont illustrés dans la Figure III.5 et le Tableau III.4.

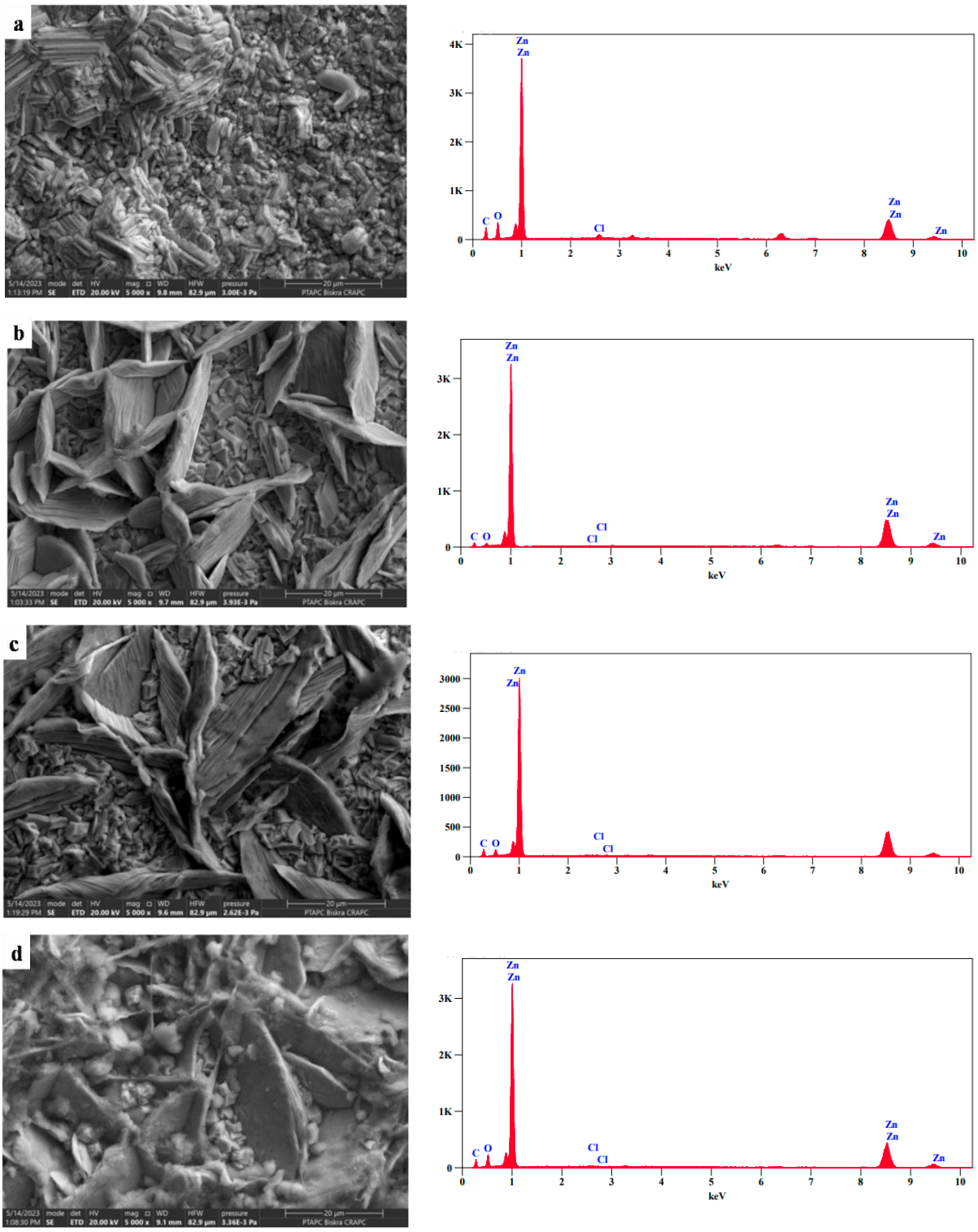


Figure III.5: Images MEB/EDS de surface d'acier plaqué enabsence: a) d'extrait, et en présence de b) 1.8 g/l d'EHCN, c) 0.2 g/l d'EACN, et d) 0.6 g/l d'EBCN.

Tableau III.4: Composition chimique des aciers plaqués en l'absence et en présence de l'EHCN, l'EACN, et l'EBCN.

		Zn	C	O	Cl
Sans additif	**% en masse**	61.49	17.41	18.14	2.96
	% atomique	26.07	40.18	31.44	2.31
1.8 g/l EHCN	**% en masse**	93.84	4.38	1.66	0.12
	% atomique	75.25	19.13	5.44	0.18
0.2 g/l EACN	**% en masse**	90.37	6.53	3.10	0.00
	% atomique	65.21	25.65	9.13	0.01
0.6 g/l EBCN	**% en masse**	85.16	8.11	6.53	0.20
	% atomique	54.45	28.24	17.07	0.23

La Figure III.5 montre l'image MEB de la surface d'acier plaquée sans et avec l'ajout de l'EHCN, l'EACN et l'EBCN dans le bain de chlorure. Il a révélé une croissance inégale des cristaux dendritiques avec une faible porosité microscopique à certains endroits. De plus, il y avait un mélange de particules grossières et fines. Aussi, on remarque, qu'en présence d'additifs, le défaut de porosité est minime en plus des cristaux serrés. Le fait que ces cristaux clairement définis soient pour la plupart ronds et séparés les uns des autres par des cristaux en forme de tige indique également que la microstructure de zinc électrodéposé est de haute qualité et offre une protection efficace contre la corrosion [23].

Le Tableau III.4 révèle une nette progression du pourcentage en poids de zinc électrodéposé sur la surface de l'acier. Pour l'échantillon plaqué sans additif, ce pourcentage était de 61.49 %, tandis qu'en présence d'EHCN, il atteignait 93.84 %, 90.37 % avec l'EACN et 85.16 % avec l'EBCN. Ces résultats témoignent clairement de l'impact positif des extraits utilisés en tant qu'additifs dans le bain de chlorure d'acide sur le processus d'électrodéposition du zinc sur la surface de l'acier [18].

III.1.5. Profilomète

L'analyse profilométrique de surface repose sur l'utilisation de modèles d'interférence générés par la lumière blanche, offrant ainsi une méthode précise et non destructive pour évaluer les profils de surface. Les Figures III.6 et III.7 présentent respectivement la morphologie en 3D et 2D des surfaces des substrats, comparant les échantillons avec et sans l'application d'extraits de plantes. Sur le côté droit de chaque profil de surface, une échelle de couleurs est affichée, où le dégradé du noir au blanc indique une élévation progressive du profil. Les zones noires représentent les creux les plus bas, tandis que les zones blanches correspondent aux sommets les plus élevés. Une observation notable est que les échantillons

sans extrait végétal exhibent des irrégularités de surface plus prononcées et des variations de hauteur plus marquées que ceux traités avec les extraits végétaux. Cette variation suggère que l'utilisation des extraits de plantes pourrait réduire la rugosité de la surface, indiquant ainsi leur rôle potentiel dans l'amélioration ou la modification des caractéristiques de surface des échantillons [23].

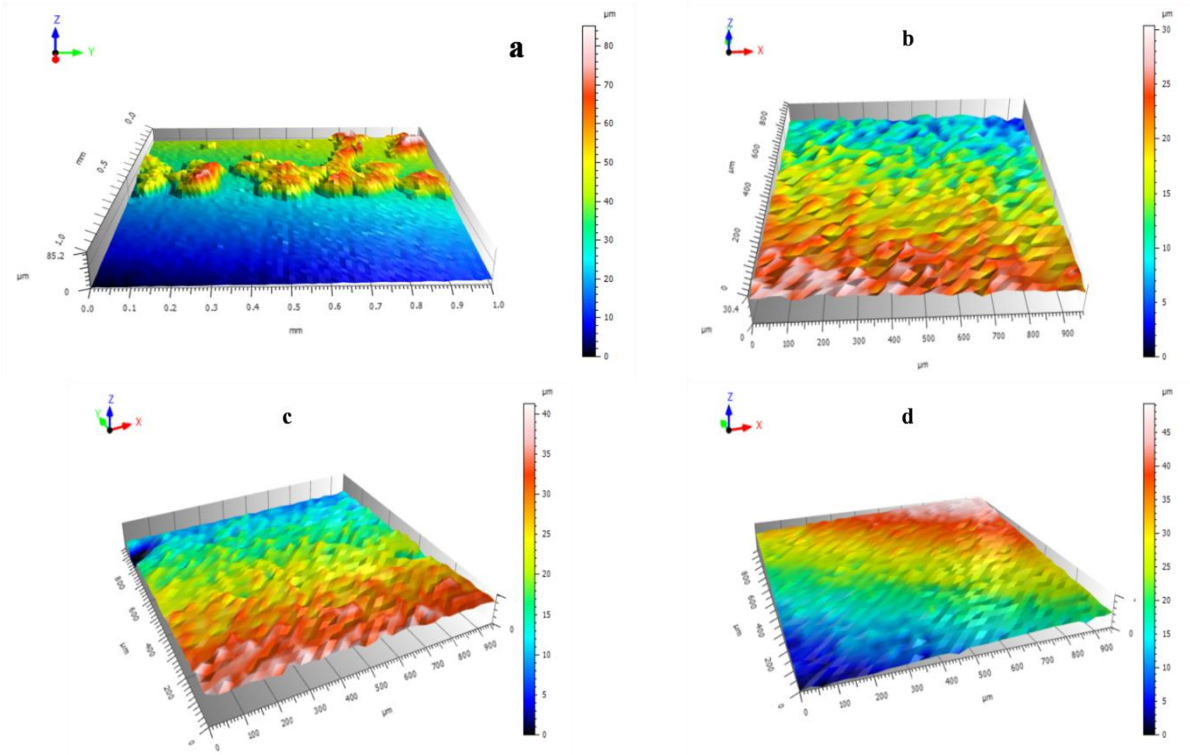


Figure III.6: Images 3D du profilomètre d'acier doux plaqué a) sans ajout d'extrait, en présence de b) 1.8 g/l d'EHCN, c) 0.2 g/l d'EACN, et d) 0.6 g/l d'EBCN.

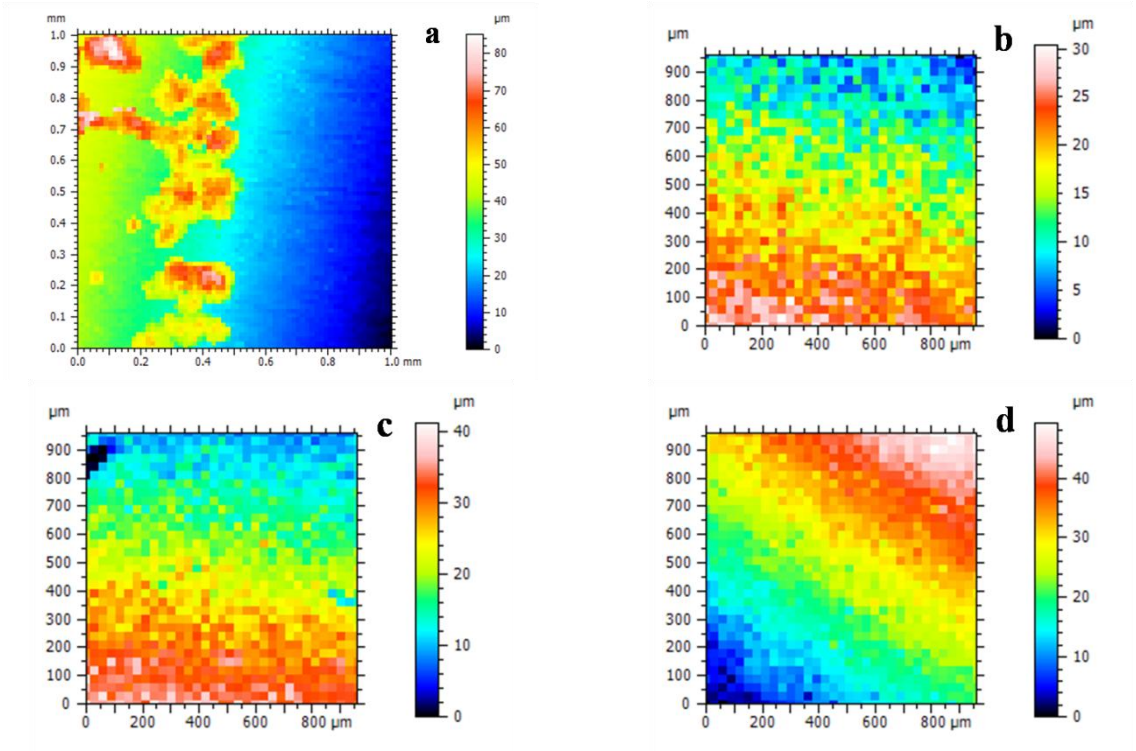


Figure III.7 : Images 2D du profilomètre d'acier doux plaqué a) sans ajout d'extrait, en présence de b) 1.8 g/l d'EHCN, c) 0.2 g/l d'EACN, et d) 0.6 g/l de l'EBCN.

III.1.6. Paramètres de rugosité de surface

Selon les normes ISO 25178, le Tableau III.5 fournit des informations détaillées sur les paramètres de rugosité de surface. Une analyse approfondie de ce Tableau révèle une tendance significative : l'introduction d'EHCN, EACN et EBCN conduit à une réduction notable de Sa, qui représente la hauteur moyenne arithmétique d'une surface. Les valeurs de Sa diminuent respectivement à 5.03 µm, 7.07 µm et 8.77 µm avec l'ajout de ces éléments, par rapport à la plaque revêtue sans eux, où Sa atteint 15.3 µm. Ce résultat indique une amélioration de l'uniformité de la surface suite à l'ajout de ces substances. De plus, l'incorporation d'extraits en tant qu'additif se traduit par une diminution de l'hauteur quadratique moyenne de la surface, représentée par l'acronyme Sq. Ces constatations démontrent une réduction des fluctuations de hauteur au sein de la zone spécifiée, entraînant ainsi une surface plus homogène et moins accidentée. Le paramètre Sz, obtenu en additionnant la hauteur maximale des pics et la profondeur maximale des creux dans une zone donnée ($Sz = Sp + Sv$), reflète cette caractéristique. Il est manifeste qu'une réduction de ces valeurs est observée dans les échantillons traités avec divers extraits de plantes par rapport à ceux non traités, indiquant ainsi une surface plus uniforme et lisse.

Les paramètres Ssk sont utilisés pour évaluer le degré de biais dans la forme de la rugosité. Lorsque Ssk est inférieur à 0, cela indique une asymétrie dans la distribution des hauteurs au-dessus du plan moyen ; une valeur de 0 témoigne d'une symétrie, tandis qu'un Ssk supérieur à 0 traduit une asymétrie en dessous du plan moyen. Les résultats présentés dans le Tableau III.5 mettent en lumière que les échantillons traités avec des extraits de plantes favorisent une distribution plus symétrique des caractéristiques de rugosité, comme en attestent les valeurs d'asymétrie qui se rapprochent de 0. La valeur Sku, également connue sous le nom de Kurtosis, mesure la netteté d'un profil de rugosité. Lorsqu'elle est inférieure à 3, cela suggère une distribution asymétrique des hauteurs par rapport au plan moyen, tandis qu'une valeur de 3 indique une distribution normale avec des pics et des creux bien définis. Une Sku dépassant 3 signifie une distribution accentuée des hauteurs. Les données du Tableau III.5 indiquent que les échantillons recouverts en présence d'extraits de plantes présentent des valeurs de Sku inférieures à 3, ce qui suggère un profil de surface moins pointu ou moins marqué.

Tableau III.5: Paramètres de rugosité de surface.

	ISO 25178			
	Sans extrait	**EHCN**	**EACN**	**EBCN**
Sq (µm)	17.5	5.98	8.27	10.60
Ssk	0.387	-0.02230	0.00519	-0.01400
Sku	2.21	2.19	2.09	2.33
Sp (µm)	54.8	14.2	19.5	23.7
Sv (µm)	30.4	16.2	21.8	25.6
Sz (µm)	85.2	30.4	41.3	49.2
Sa (µm)	15.3	5.03	7.07	8.77

III.2. Application des extraits de la plante *Glaucium flavum Grantz.* comme additifs dans les bains d'électrodéposition

III.2.1. Analyse de la qualité des dépôts des extraits de GF en tant qu'additifs dans les solutions d'électrodéposition

Dans cette section, des méthodes similaires ont été employées en variant les concentrations d'extraits de la plante GF. Ces extraits comprenaient l'extrait hydrométhanolique (EHGF), l'extrait dichlorométhane (EDGF), l'extrait d'acétate d'éthyle (EAGF) et l'extrait butanolique (EBGF). Le Tableau III.6 rassemble les informations concernant la masse , l'épaisseur, la brillance et l'adhérence de la couche de zinc déposée.

Il est convenu de souligner que même lorsque diverses concentrations d'EDGF ont été utilisées comme additif dans le bain d'électrodéposition pour la plante GF, aucun revêtement n'a été obtenu. Par conséquent, les résultats présentés ci-dessous se rapportent exclusivement aux trois autres extraits mentionnés.

Tableau III.6: Masse déposée, épaisseur, force d'adhérence et brillance de la couche de zinc déposée lors de l'utilisation de diverses concentrations de l'EHGF, l'EAGF et l'EBGF comme additifs.

Extrait	C(g/l)	Masse déposée (g)	Épaisseur (µm)	Adhésion	Brillance (GU)	
Sans extrait	/	0.0217	11.26	+	18.2	Matte
EHGF	0.8	0.0251	13.33	+++	68.0	Semi brillant
	1	0.0248	13.24	+++	36.3	Semi brillant
	1.2	0.0234	12.38	+++	49.2	Semi brillant
	1.4	0.0258	14.29	+++	24.9	Matte
	1.6	0.0227	12.05	+++	29.1	Matte
	1.8	0.0255	13.95	+++	25.9	Matte
	2	0.0247	13.11	+++	55.5	Semi brillant
	2.2	0.0235	12.74	+++	24.7	Matte
	2.4	0.0228	12.53	+++	22.1	Matte
	2.6	0.0211	11.44	+++	24.9	Matte
	2.8	0.0244	13.15	+++	17.1	Matte
	3	0.0242	12.85	+++	22.8	Matte
	3.2	0.0251	13.33	+++	14.8	Matte
EAGF	0.2	0.0271	13.59	+++	36.7	Semi brillant
	0.4	0.0247	12.54	+++	24.9	Matte
	0.6	0.0271	14.23	+++	59.9	Semi brillant
	0.8	0.0238	12.13	+++	20.0	Matte
	1	0.0228	11.70	+++	20.0	Matte
	1.2	0.0237	12.30	+++	88.0	Brillant
	1.4	0.0241	12.24	+++	16.3	Matte
	1.6	0.0283	14.80	+++	45.5	Semi brillant
	1.8	0.0261	13.70	+++	46.9	Semi brillant
	2	0.0261	13.55	+++	23.4	Matte
EBGF	0.4	0.0137	7.386	+++	21.2	Matte
	0.6	0.0097	5.229	+++	22.3	Matte
	0.8	0.0195	10.80	+++	19.7	Matte
	1	0.0222	11.79	+++	13.9	Matte

Selon les données présentées dans le Tableau III.6, le zinc déposé a manifesté une adhérence considérable. Cependant, aucune régularité n'a été observée pour l'ensemble des concentrations testées. Les échantillons revêtus en absence et en présence de l'EHGF à des concentrations de 1.4, 1.6, 1.8, et 2.2 to 3.2 g/l, et d'EAGF à des concentrations de 0.4, 0.8, 1, 1.4 et 2 g/l, ainsi que toutes les concentrations de l'EBGF examinées, présentaient une finition matte. En contraste, une apparence semi-brillante a été observée dans les échantillons traités avec (0.2, 0.6, 1.6, et 1.8 g/l) de l'EHGF et (0.2, 0.6, 1.6 et 1.8 g/l) d'EAGF. Enfin, une brillance de surface a été notée à une concentration de 1.2 g/l d'EAGF. Ces résultats mettent

en évidence l'impact positif des extraits sur la qualité du dépôt de zinc sur la surface métallique.

III.2.2. Mesures électrochimiques

III.2.2.1. Suivi de potentiel en circuit ouvert

La Figure III.8 présente les courbes de potentiel en circuit ouvert en fonction du temps. Une observation attentive révèle un léger décalage vers des valeurs de potentiel plus positives pourles échantillons revêtus en présence d'extraits par rapport à celle revêtu en leur absence, tout en conservant une tendance décroissante similaire au fil du temps.

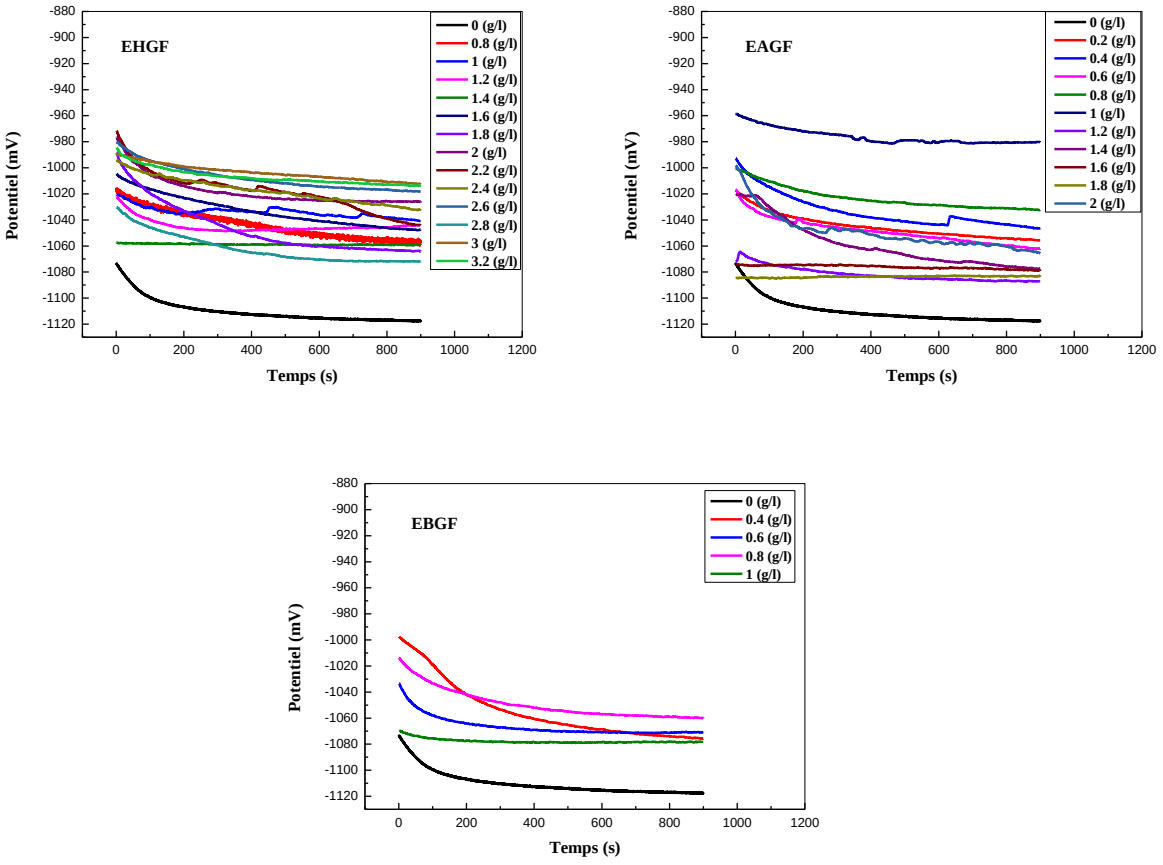


Figure III.8: Variation du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps.

III.2.2.2. Mesures de polarisation potentiodynamique

La Figure III.9 expose les courbes de polarisation potentiodynamique pour des échantillons revêtus, aussi bien en l'absence qu'en la présence de différentes concentrations d'EHGF, d'EAGF et d'EBGF.

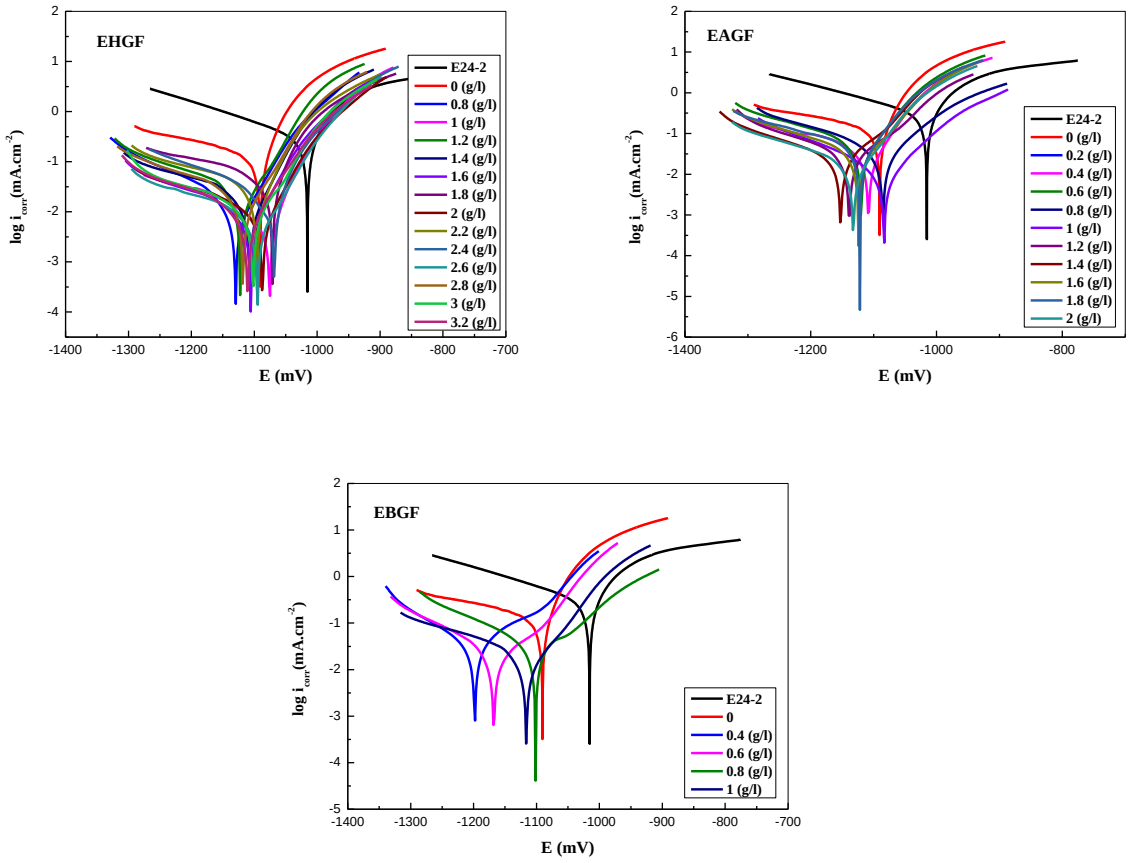


Figure III.9: Courbes de polarisation potentiodynamique des substrats non plaqués et zingués en absence et en présence de différentes concentrations d'extraits.

En analysant la Figure III.9, il est notable que les échantillons plaqués en présence de ces facteurs ont démontré des potentiels avec tendance cathodique, ce qui s'est traduit par des densités de courant plus faibles [16].

Les différentes paramètres de polarisation potentiodynamiquessont illustrés dans le Tableau III.7.

Tableau III.7: Paramètres de polarisation potentiodynamiques des substrats non plaqués et zingués sans et avec l'ajout de diverses concentrations d'additifs.

Extract	C (g/l)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm²)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	R_p (Ω cm²)	V_{corr} (mm/y)	P (%)	EI %
Acier doux		1015.5	0.3235	95.4	264.8	62.2	3.78300	/	/
Sans extrait		1090.5	0.0972	86.9	264.4	148.82	1.13700	0.05728	/
	0.8	1129.7	0.0137	64.9	160.2	1840	0.15850	0.00058	85.90
EHGF	1	1075.7	0.0097	49.6	271.8	2830.00	0.11216	0.00134	90,02
	1.2	1122.2	0.0321	65.9	264.7	913.17	0.37173	0.00163	66,97
	1.4	1106.9	0.0156	55.5	222.3	1360.00	0.18023	0.00103	83,95
	1.6	1105.3	0.0091	57.1	218.8	2520.00	0.10574	0.00066	90,63
	1.8	1071.2	0.0383	50.3	293.5	527.74	0.44348	0.00920	60,59
	2	1086.9	0.0129	62.8	317.9	2220.00	0.14961	0.00204	86,72
	2.2	1095.2	0.0183	49.3	199.1	771.27	0.21245	0.00194	81,17
	2.4	1068.6	0.0159	44.5	189.7	1490.00	0.18383	0.00267	83,64
	2.6	1095.0	0.0105	66.7	320.6	3120.00	0.12152	0.00128	89,19
	2.8	1118.0	0.0261	69.3	272.8	1230.00	0.30270	0.00167	73,14
	3	1102.2	0.0071	61.9	168.1	2040.00	0.08189	0.00121	92,69
	3.2	1110.3	0.0114	68.9	232.4	2550.00	0.13250	0.00102	88,27
EAGF	0.2	1146.8	0.0310	87.2	169.6	677.26	0.35907	0.00286	68,10
	0.4	1108.2	0.0374	62.6	265.6	634.82	0.43328	0.00323	61,52
	0.6	1120.0	0.0417	64.0	189.3	452.74	0.48321	0.00319	57,09
	0.8	1085.2	0.0474	110.5	235.7	691.83	0.54950	0.02103	51,23
	1	1083.4	0.0120	84.1	160.0	1980.00	0.13956	0.00489	87.65
	1.2	1138.7	0.0315	94.0	206.4	789.66	0.36478	0.00385	67,59
	1.4	1152.3	0.0240	77.9	203.2	906.37	0.27842	0.00120	75,30
	1.6	1124.2	0.0338	73.4	210.1	662.23	0.39103	0.00310	65,22
	1.8	1121.9	0.0363	71.9	202.3	511.97	0.42079	0.00402	62,65
	2	1132.4	0.0140	66.1	174.1	1330.00	0.16269	0.00079	85,59
EBGF	0.4	1198.0	0.0298	94.9	127.3	585.63	0.34566	0.00126	69.34
	0.6	1167.9	0.0253	83.8	154.9	998.45	0.29272	0.00094	73,97
	0.8	1101.5	0.0334	109.9	173.3	689.87	0.38653	0.01487	65,63
	1	1116.1	0.0264	79.4	278.2	1320.00	0.30623	0.00254	72,83

Le Tableau III.7 met en lumière une réduction significative des valeurs de i_{corr} , V_{corr} et P pour les échantillons plaqués en présence d'extraits dans le bain d'électrodéposition, par rapport à ceux plaqués en leur absence. Ces résultats témoignent d'une amélioration substantielle de la qualité du dépôt, soulignant une efficacité d'inhibition de 92.69 % à une concentration de 3 g/l de l'EHGF. À une concentration de 1 g/l d'EAGF, l'efficacité atteint 87.65 %, tandis qu'elle est de 73.83 % à une concentration de 0.6 g/l de l'EBGF.

III.2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Figure III.10présente les tracés de Nyquist correspondant aux échantillons enrobés.

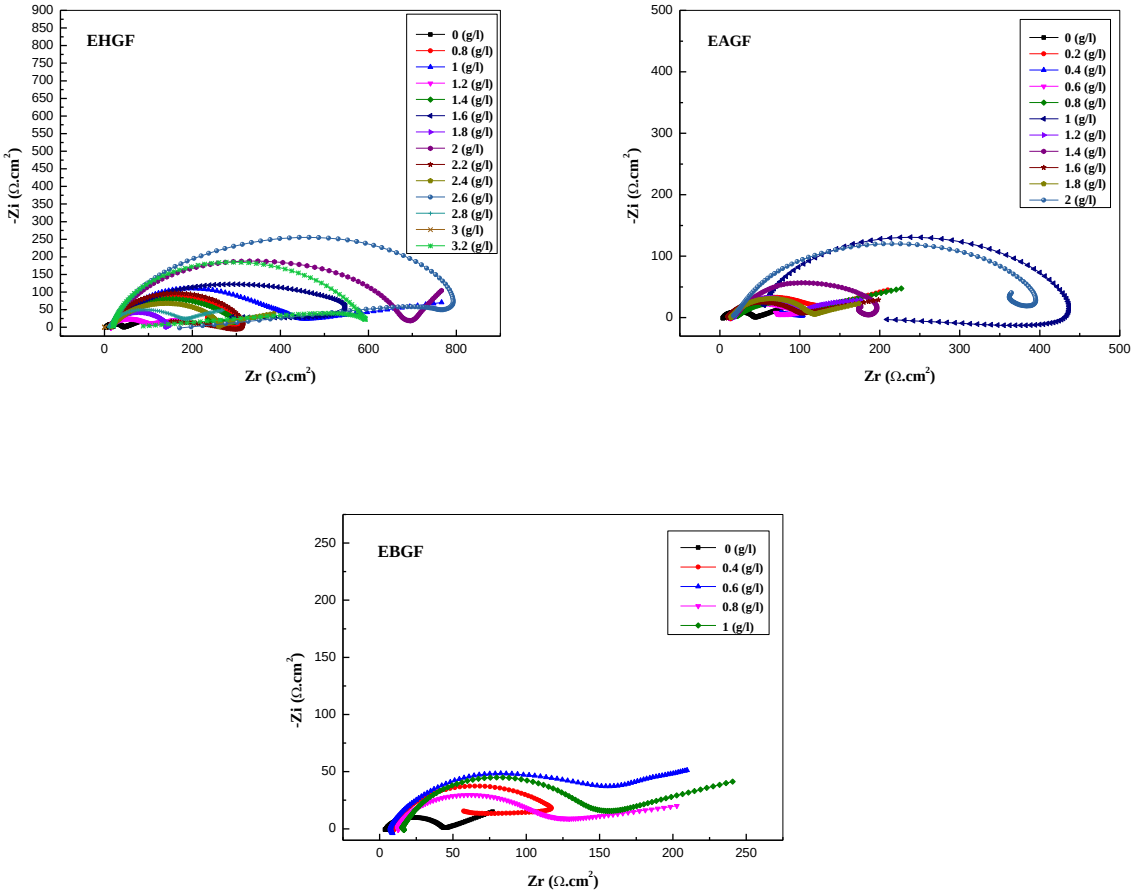


Figure III.10 : Tracés SIE des aciers doux revêtus sans et avec présence de différentes concentrations d'extraits.

Comme le montre la Figure III.10, l'intégration de tous les extraits testés en tant qu'additifs a engendré une augmentation significative du diamètre de la boucle capacitive,ce qui reflète une amélioration de la résistance à la corrosion des substrats revêtus.

Les tracés de Nyquist révèlent deux scénarios distincts: l'un pour des échantillons revêtus en absence et en présence de l'EHGF (1, 1.2, 2, 2.4, et 2.8 g/l), EAGF (0.2, 0.8, 1.2, 1.6, et 1.8 g/l). l) et en présence de l'EBGF (0.6, 0.8, et 1 g/l), le diagramme d'impédance illustre une boucle capacitive aux hautes fréquences, résultant du transfert de charges, suivie d'une ligne droite aux basses fréquences, attribuable à l'impédance de Warburg. Cette observation suggère une corrosion significative du revêtement due à l'effet de diffusion [93]. Pour les autres concentrations, les spectres d'impédance montrent une unique boucle capacitive à haute fréquence, suivie d'une boucle inductive à basse fréquence. Cette dernière pourrait être liée à la stabilité de la couche intermédiaire formée par l'adsorption des produits

issus des réactions de dissolution. La boucle capacitive est généralement interprétée comme le résultat du transfert de charge à travers la double couche électrique qui se constitue lors des processus de corrosion [92].

Les paramètres EIS des aciers revêtus en absence et en présence des concentrations extraits variées sont résumés dans le Tableau III.8.

Les échantillons revêtus en présence de diverses quantités d'extraits présentaient des valeurs de R_{tc} plus élevées que l'échantillon revêtu sans eux, indiquant ainsi une réduction du taux de corrosion, comme illustré dans le Tableau III.8. De plus, une diminution des valeurs de C_{dc} pour les échantillons revêtus en présence d'additifs a été constatée. L'EHGF, à une concentration de 3 g/l, a exhibé le plus haut niveau d'efficacité d'inhibition, atteignant 96.15 %. À une concentration de 1 g/l d'EAGF, l'efficacité s'est élevée à 90.22 %, tandis qu'une concentration de 0.6 g/l d'EBGF a montré une efficacité de 76.98 %.

Tableau III.8: Paramètres SIE des aciers doux revêtus sans et avec l'ajout dedifférentes concentrations d'additifs.

	C (g/l)	R_{tc} (Ω.cm²)	C_{dc} (µF.cm^{-2})	EI (%)
Sans extrait	0	39.76	179.300	/
EHGF	0.8	297.48	7.5571	86.63
	1	436.67	8.16	90.89
	1.2	91.72	173.51	56.65
	1.4	297.81	37.83	86.64
	1.6	605.46	14.78	93.43
	1.8	132.58	21.34	70.01
	2	690.89	1.63	94.24
	2.2	307.13	7.32	87.05
	2.4	251.88	17.81	84.21
	2.6	844.86	1.33	95.29
	2.8	183.08	61.54	78.28
	3	1035.20	3.44	96.15
	3.2	586.79	2.41	93.22
EAGF	0.2	123.04	162.84	67.68
	0.4	88.63	17.95	55.14
	0.6	96.81	41.29	58.93
	0.8	79.02	6.369	49.68
	1	406.75	4.39	90.22
	1.2	89.12	126.43	55.38
	1.4	193.20	41.19	79.42
	1.6	95.38	93.83	58.31
	1.8	104.75	95.86	62.04
	2	403.77	13.98	90.15
EBGF	0.4	119.69	105.62	66.78
	0.6	172.71	58.14	76.98
	0.8	153.78	164.72	74.14
	1	144.94	43.71	72.48

III.2.3. Microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS)

La morphologie de surface et le pourcentage en poids (% en poids) d'échantillons d'acier électrodéposés au zinc avec et sans additifs d'extrait de plante ont été examinés au moyen de MEB et d'EDS. Les données recueillies sont illustrées dans la Figure III.11et le Tableau III.9.

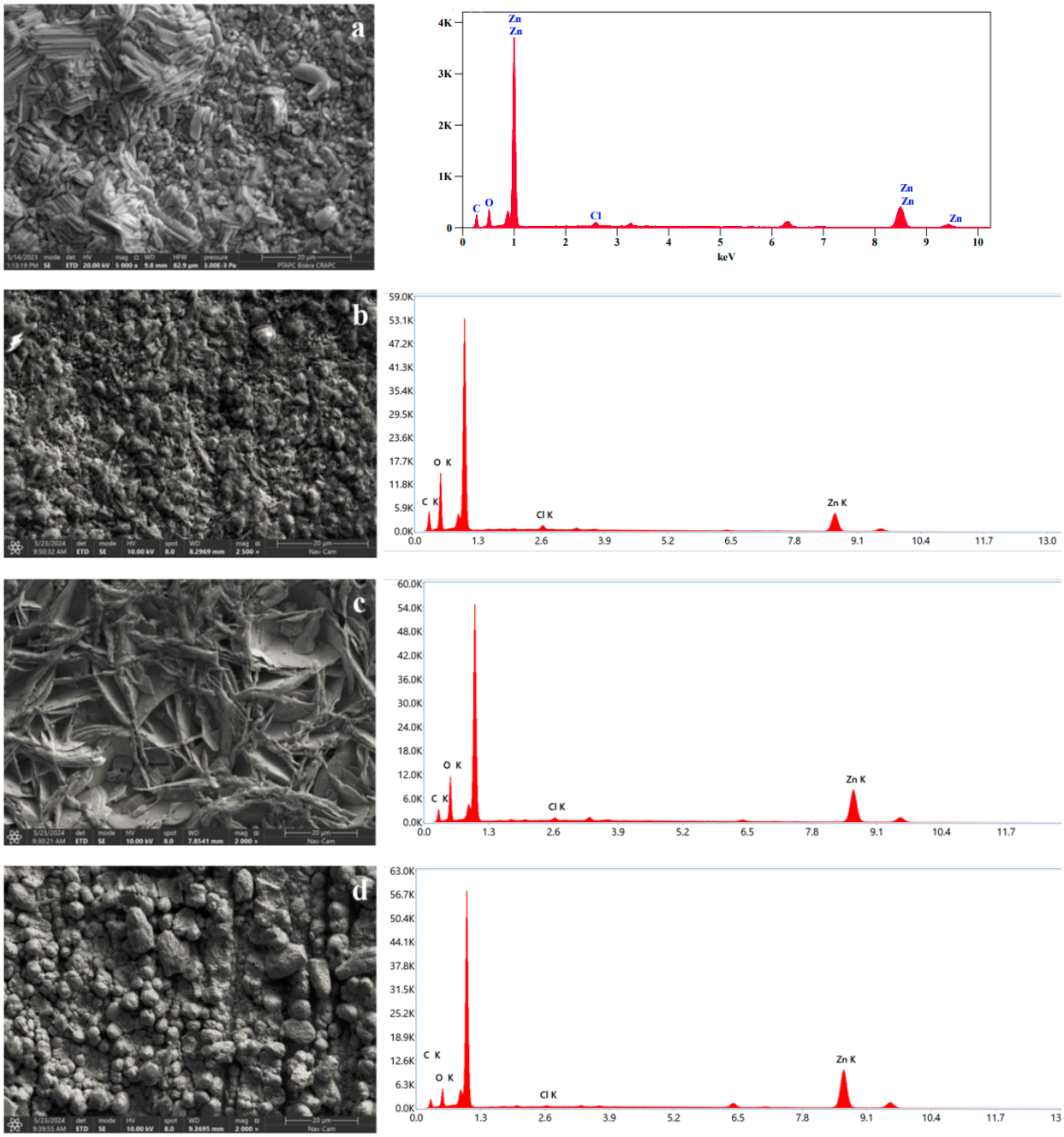


Figure III.11 : Images MEB/EDS de surface d'acier plaquée a) sans additif ; b) en présence de 0.8 g/l de EHGF ; c) 1.2 g/l d'EAGF ; et d) 0.6 g/l de EBGF.

La Figure III.11 affiche la microstructure de surface des échantillons plaqués sans et avec l'ajout de 0.8 g/l de l'EHGF, 1.2 g/l de l'EAGF et 0.6 g/l de l'EBGF. La Figure III.11.a montre une croissance cristalline dendritique inégale, accompagnée de particules grossières et fines dispersées en raison de l'absence d'agents de nivellement dans le bain de chlorure. En revanche, la présence d'additifs entraîne une microstructure plus nivelée, uniforme et plus brillante par rapport à l'échantillon plaqué en leur absence. Notamment, la Figure III.11.c,

montrant l'échantillon plaqué en présence 1.2 g/l de l'EAGF, présente une croissance cristalline dendritique avec une faible porosité microscopique et le revêtement le plus brillant parmi les échantillons, indiquant que l'EAGF contribue significativement à obtenir un revêtement uniforme et visuellement brillant [23, 94]. La Figure III.11.b montre des défauts de porosité minimaux avec des cristaux majoritairement ronds, étroitement empaquetés et parsemés de cristaux en forme de bâtonnets, résultant en une microstructure de surface lisse et nivelée. Cette observation est cohérente avec les résultats des mesures SIE, indiquant que l'échantillon plaqué avec 0.8 g/l de l'EHGF présente une résistance à la corrosion supérieure par rapport aux deux autres échantillons [23]. De plus, la Figure 3.d montre des cristaux en forme de rond lorsque 0.6 g/l de l'EBGF est utilisé comme additif, contribuant également à l'amélioration de la microstructure de surface.

Tableau III.9: Composition chimique des aciers plaqués en l'absence et en présence de l'EHGF, l'EAGF, et l'EBGF.

		Zn	C	O	Cl
Sans additif	**% en masse**	61.49	17.41	18.14	2.96
	% atomique	26.07	40.18	31.44	2.31
0.8 g/l EHGF	**% en masse**	28.4	36.7	34.2	0.6
	% atomique	7.7	54.1	37.9	0.3
1.2 g/l EAGF	**% en masse**	46.2	29.0	24.4	0.4
	% atomique	15.2	51.8	32.8	0.2
0.6 g/l EBGF	**% en masse**	62.3	26.0	11.6	0.1
	% atomique	24 .8	56.3	18.9	0.0

Le Tableau III.9 révèle la présence de zinc (Zn), de carbone (C), d'oxygène (O) et de chlore (Cl) dans les échantillons. Bien que le pourcentage de zinc soit faible, il est important de noter que l'analyse par EDS est une méthode qualitative, ce qui signifie qu'elle fournit des indications de présence ou d'absence d'éléments spécifiques plutôt que des valeurs quantitatives précises. Par conséquent, les pourcentages de zinc électrodéposé mentionnés doivent être considérés comme des estimations plutôt que des mesures exactes.

III.2.4. Profilomètre

Les illustrations fournies dans les Figures III.12 et III.13 mettent en lumière les différences entre les morphologies de surface 3D et 2D des substrats plaqués, selon la présence ou l'absence d'extraits végétaux. En examinant le profil de surface, où les nuances de couleur, allant du noir au blanc, représentent la variation de la hauteur du profil, on constate

clairement que les substrats sans extrait végétal présentent des irrégularités plus marquées et des variations de hauteur plus prononcées que ceux contenant des extraits végétaux. Cette observation met en évidence une rugosité de surface accrue dans les échantillons sans extrait, suggérant ainsi que les extraits végétaux pourraient jouer un rôle dans l'atténuation ou la modification des caractéristiques de surface des échantillons. Par conséquent, il semble que l'incorporation d'extraits végétaux offre des perspectives prometteuses pour lisser ou modifier les propriétés de surface des substrats, offrant ainsi des perspectives intéressantes pour leur utilisation dans ce contexte [23].

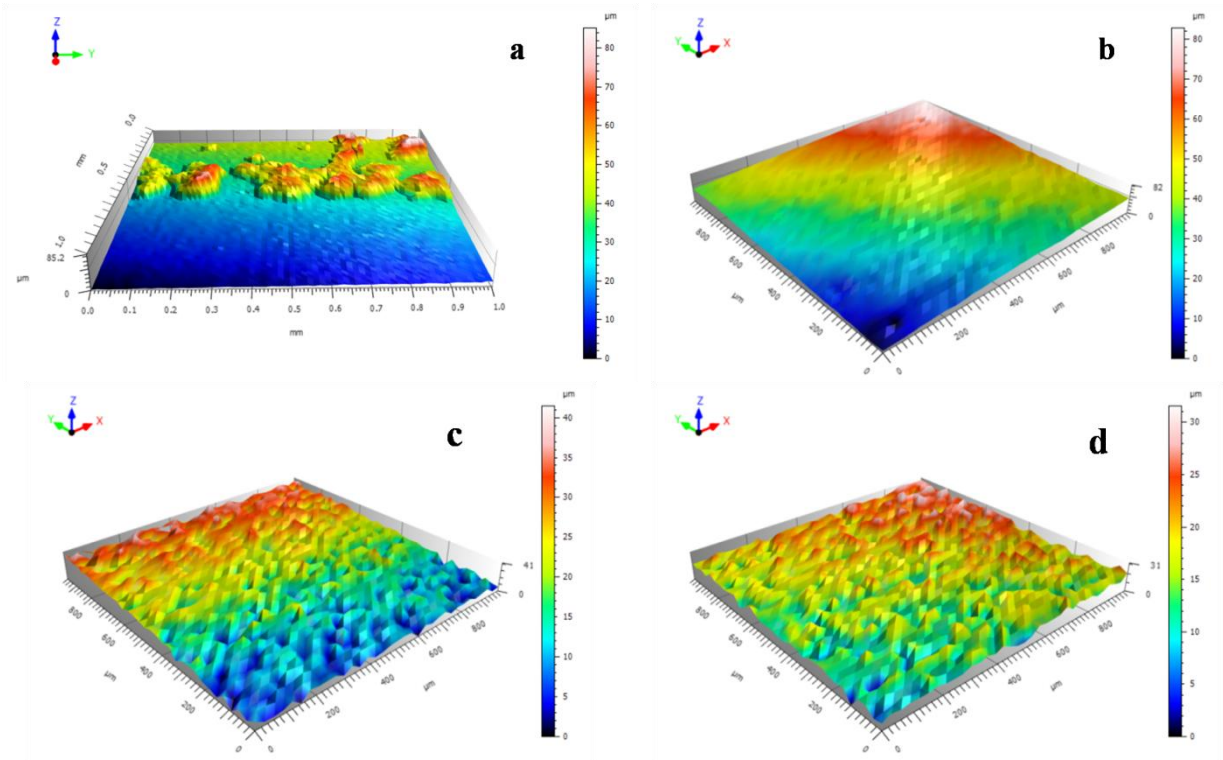


Figure III.12 : Images 3D du profilomètre d'acier doux plaqué : a) sans ajout d'extrait ; plaqué en présence de b) 0.8 g/l d'EHGF ; c) 1.2 g/l d'EAGF; et d) 0.6 g/l d'EBGF.

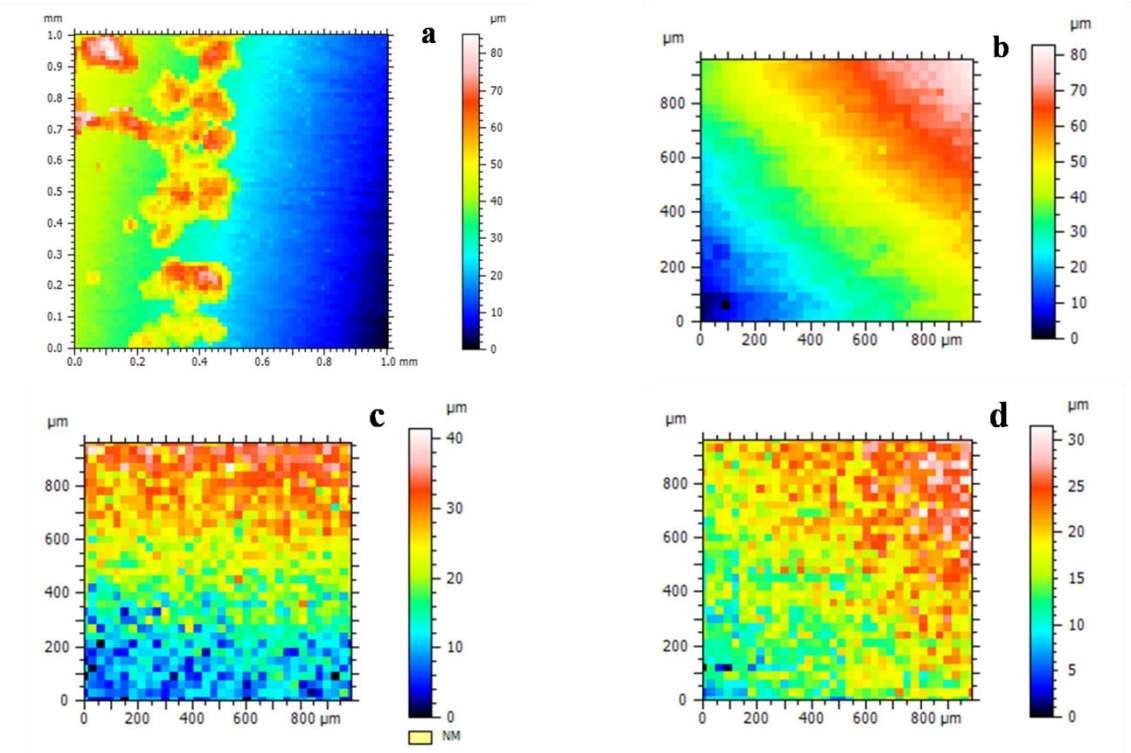


Figure III.13 : Images 2D du profilomètre d'acier doux plaqué : a) sans ajout d'extrait ; plaqué en présence de b) 0.8 g/l d'EHGF ; c) 1.2 g/l d'EAGF; et d) 0.6 g/l d'EBGF.

III.2.5. Paramètres de rugosité de surface

Le Tableau III.10 présente les paramètres d'amplitude (surface) sélectionnés tels que Sa, Sq, Sp, Sv, St, Ssk et Sku, conformément à la norme ISO 25178. L'intégration de l'EHGF, l'EAGF et l'EBGF se traduit par une réduction significative de Sa d'une surface, laquelle atteint respectivement (13.8 µm, 7.35 µm et 3.89 µm), en comparaison avec une surface dépourvue de ces substances (15.3 µm). Cette diminution suggère une amélioration du lisseur de la surface avec des niveaux de rugosité plus bas lorsqu'on incorpore ces substances. En outre, l'intégration d'extraits en tant qu'additifs se traduit par une diminution du paramètre Sq. Cette baisse implique une réduction des variations de hauteur au sein de la zone définie, entraînant ainsi une surface plus uniforme et lisse, caractérisée par des niveaux de rugosité réduits. Le paramètre Sz, diminue également pour les échantillons plaqués avec différents extraits de plantes par rapport à ceux sans, indiquant une surface plus lisse.

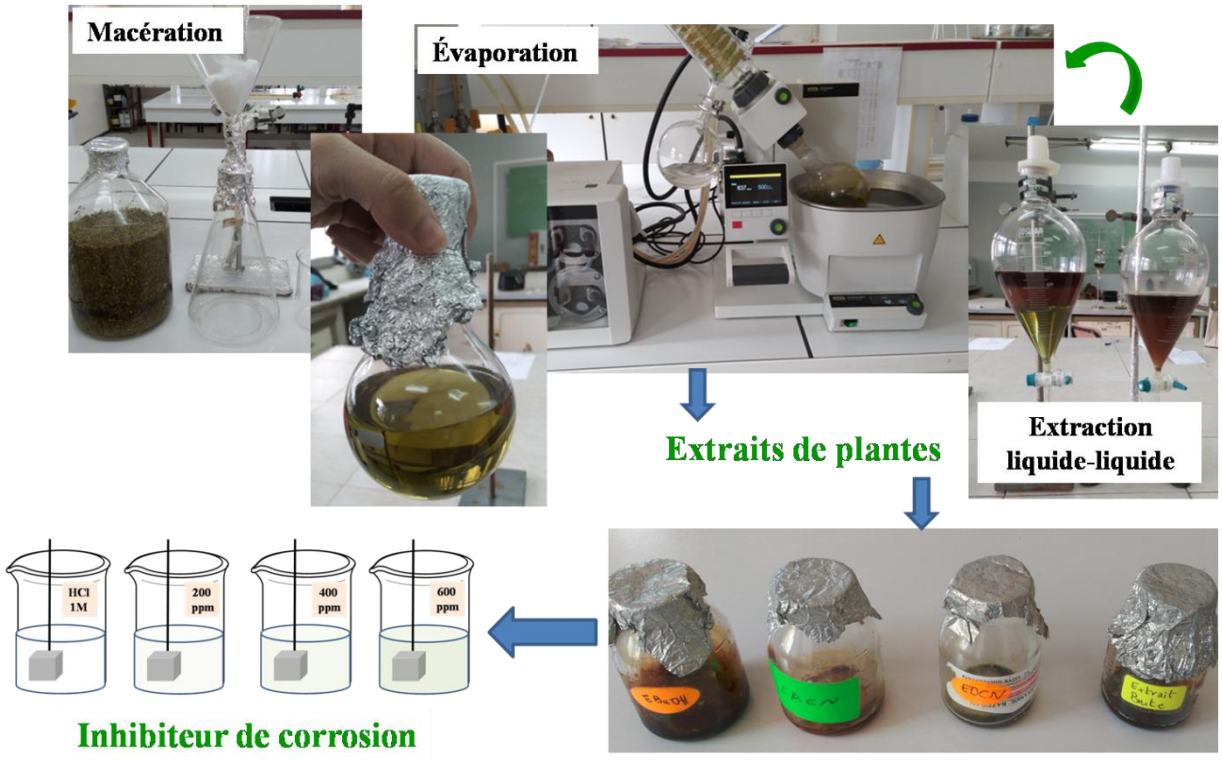
Les paramètres Ssk révèlent une distribution des caractéristiques de rugosité de surface plus symétrique pour les échantillons plaqués en présence des extraits de plante, comme le montrent des coefficients d'asymétrie proches de zéro. En ce qui concerne la netteté du profil de rugosité, évaluée par la valeur Sku, les données présentées dans le Tableau III.10 pour les

échantillons plaqués avec des extraits indiquent des valeurs inférieures à 3, suggérant ainsi un profil de surface moins net ou moins abrupt.

Tableau III.10: Paramètres de rugosité de surface.

	ISO 25178			
	Sans extrait	**HMGF**	**EAGF**	**EBGF**
Sq (µm)	17.5	17.0	8.64	4.87
Ssk	0.387	0.0121	-0.0656	0.0443
Sku	2.21	2.41	2.09	2.92
Sp (µm)	54.8	40.6	21.3	13.6
Sv (µm)	30.4	42.2	20.2	17.9
Sz (µm)	85.2	82.8	41.5	31.6
Sa (µm)	15.3	13.8	7.35	3.89

Chapitre IV



Évaluation de l'efficacité des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion

Chapitre IV : Évaluation de l'efficacité des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion

Introduction

La lutte contre la corrosion des métaux reste un enjeu majeur dans de nombreux secteurs industriels, notamment dans ceux liés à la pétrochimie. Face à cette problématique persistante, l'exploration des inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle émerge comme un domaine de recherche prometteur, offrant une solution à la fois efficace et respectueuse de l'environnement.

Les extraits de plantes ont suscité un intérêt considérable en tant qu'inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement en raison de leur apport remarquablement abondant en composés chimiques naturels [16, 19, 21], qui peuvent être extraits par des méthodes simples à un coût minime et sont naturellement biodégradables [95]. L'action inhibitrice de l'extrait végétal est fréquemment attribuée à l'adsorption de constituants organiques sur la surface métallique, qui obstrue les sites actifs voire crée une barrière protectrice [5, 96].

Ce chapitre est dédié à l'exposé et à l'interprétation des données expérimentales recueillies dans le cadre de l'étude de l'activité inhibitrice des extraits de plantes *Centaurea napifolia* et *Glaucium flavum* dans un milieu HCl 1M.

IV.1. Évaluation de l'efficacité inhibitrice des extraits de *Centaurea napifolia L.* en tant qu'agents anticorrosifs dans un milieu HCl 1M.

IV.1.1. Etude gravimétrique et optimisation du temps d'immersion

La technique gravimétrique constitue une approche initiale couramment utilisée pour évaluer l'inhibition de la corrosion de l'acier dans un environnement agressif. Cette approche nous a non seulement permis d'évaluer le taux de corrosion, mais également de déduire l'effet d'inhibition pour différentes concentrations des extraits testés. Avant d'entamer ces tests, une expérience a été réalisée pour déterminer la durée optimale d'immersion de l'acier au carbone étudié (API 5L-X60). Cette expérience a impliqué l'immersion complète de plusieurs échantillons dans HCl à 1M aérée.

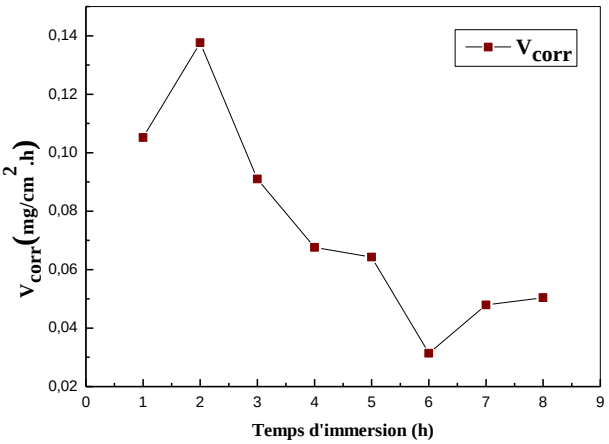


Figure IV.1: Variation de la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en fonction du temps d'immersion dans une solution de HCl 1 M à 20 °C.

Avant chaque test, les échantillons ont été soumis à un traitement préalable comprenant un polissage successif avec du papier abrasif de granulométries croissantes (400, 800, 1200, 2000). Après avoir mesuré leur surface, ils ont été nettoyés à l'acétone, puis rincés à l'eau distillée. Une fois séchés, les échantillons ont été pesés avant d'être immergés pendant deux heures dans une solution HCl 1M, à la fois aérée et non agitée, en présence de différentes concentrations de CN, à diverses températures.

La Figure IV.1illustre l'évolution de V_{corr} de l'acier au carbone dans la solution HCl 1M en fonction du temps d'immersion. Il est observé que la V_{corr} atteint son maximum après deux heures d'immersion, atteignant une valeur d'environ $0.1376\ mg/cm^2.h$. Par conséquent, le temps d'immersion choisi pour les essais gravimétriques a été fixé à 2 heures. Ensuite, la vitesse de corrosion diminue en raison de la formation d'un produit de corrosion protégeant temporairement la surface, puis augmente légèrement après 6 heures, car cette couche n'est pas adhérente.

Le Tableau IV.1 rassemble les résultats obtenus par la méthode de perte de poids, réalisés à diverses températures et concentrations d'inhibiteur.

Tableau IV.1: Paramètres de corrosion obtenus à partir de mesures de perte de poids dans une solution de HCl 1M contenant diverses concentrations des extraits de plante à différentes températures.

	C (ppm)	Temperature											
		293K			303K			313K			323K		
		V_{corr} (mg.cm^{-2}.h^{-1})	Θ	EI (%)	V_{corr} (mg.cm^{-2}.h^{-1})	Θ	EI (%)	V_{corr} (mg.cm^{-2}.h^{-1})	Θ	EI (%)	V_{corr} (mg.cm^{-2}.h^{-1})	Θ	EI (%)
	blanc	0.1376	-	-	0.2049	-	-	0.2530	-	-	0.3793	-	-
EHCN	200	0.0334	0.7573	75.73	0.0866	0.5774	57.74	0.1210	0.5217	52.17	0.2637	0.3048	30.48
	400	0.0297	0.7842	78.42	0.0712	0.6525	65.25	0.1014	0.5992	59.92	0.2468	0.3493	34.93
	600	0.0286	0.7922	79.22	0.0659	0.6784	67.84	0.0946	0.6261	62.61	0.2134	0.4374	43.74
	700	0.0213	0.8452	84.52	0.0591	0.7116	71.16	0.0752	0.7028	70.28	0.1941	0.4883	48.83
EDCN	200	0.0589	0.5719	57.19	0.1090	0.4680	46.80	0.1479	0.4154	41.54	0.2334	0.3846	38.46
	400	0.0524	0.6191	61.91	0.0923	0.5495	54.95	0.1159	0.5418	54.18	0.1979	0.4782	47.82
	600	0.0409	0.7027	70.27	0.0747	0.6354	63.54	0.1017	0.5980	59.80	0.1713	0.5483	54.83
	700	0.0379	0.7245	72.45	0.0654	0.6808	68.08	0.0929	0.6328	63.28	0.1496	0.6055	60.55
	800	0.0349	0.7463	74.63	0.0604	0.7052	70.52	0.0814	0.6782	67.82	0.1432	0.6224	62.24
EACN	200	0.0596	0.5669	56.69	0.0990	0.5168	51.68	0.1349	0.4668	46.68	0.2157	0.4313	43.13
	400	0.0393	0.7143	71.43	0.0832	0.5939	59.39	0.1170	0.5375	53.75	0.1931	0.4909	49.09
	600	0.0327	0.7623	76.23	0.0704	0.6564	65.64	0.1001	0.6043	60.43	0.1653	0.5642	56.42
	700	0.0223	0.8379	83.79	0.0578	0.7179	71.79	0.0839	0.6684	66.84	0.1421	0.6254	62.54
EBCN	200	0.0487	0.6461	64.61	0.0901	0.5603	56.03	0.1328	0.4751	47.51	0.2151	0.4329	43.29
	400	0.0331	0.7594	75.94	0.0698	0.6593	65.93	0.1174	0.5359	53.59	0.1994	0.4743	47.43
	600	0.0318	0.7689	76.89	0.0679	0.6686	66.86	0.1134	0.5518	55.18	0.1783	0.5299	52.99
	700	0.0302	0.7805	78.05	0.0603	0.7057	70.57	0.1026	0.5945	59.45	0.1596	0.5792	57.92

Les données présentées dans le Tableau IV.1 et les Figures IV.2 et IV.3 illustrent une tendance claire : à mesure que la concentration d'inhibiteur augmente, la V_{corr} diminue tandis que l'efficacité d'inhibition (EI %) augmente. Nous avons observé une efficacité maximale d'inhibition de la corrosion de 84.52 % pour l'EHCN à 700 ppm. Les autres extraits testés, à savoir l'EDCN, l'EACN et l'EBCN, ont présenté des efficacités inhibitrices respectives de 74.63 %, 83.79 % et 78.05 % à des concentrations de 800 ppm, 700 ppm et 700 ppm. Cette amélioration de l'EI avec l'augmentation de la concentration des extraits est généralement expliquée par une adsorption plus importante des molécules inhibitrices à la surface métallique, formant ainsi une couche protectrice qui ralentit la dissolution du métal en réduisant le nombre de sites actifs de corrosion [97]. Par ailleurs, l'augmentation de la V_{corr} avec la température est couramment associée à une dissolution plus rapide du métal et peut également être liée à l'augmentation de la solubilité des films protecteurs du métal [51, 98, 99] .

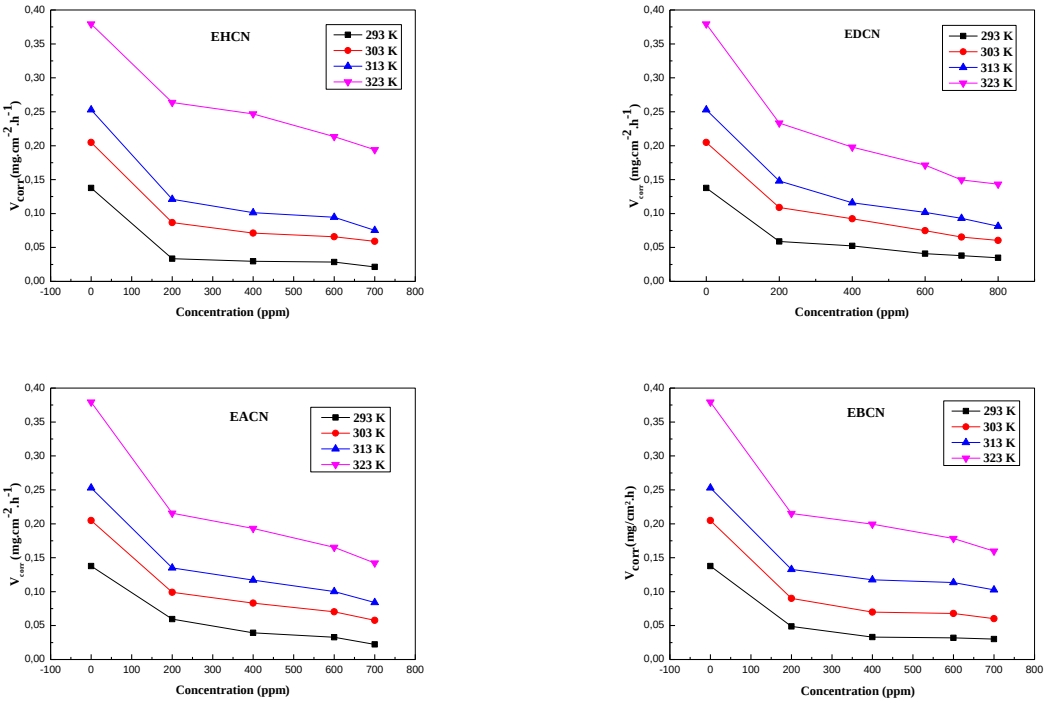


Figure IV.2: Variation de la vitesse de corrosion selon différentes concentrations de CN.

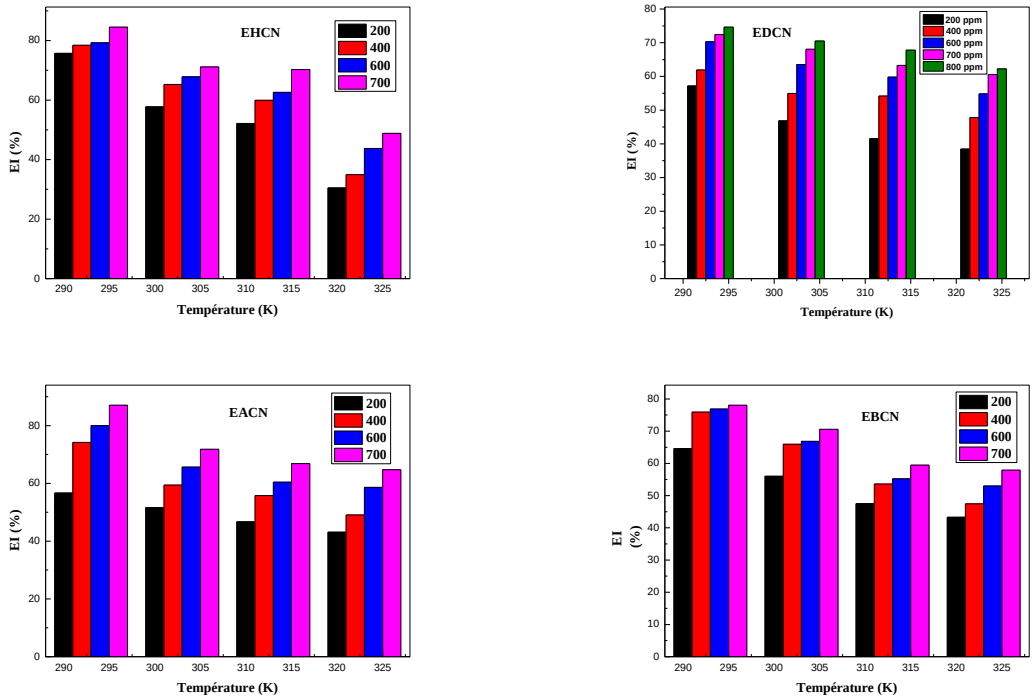


Figure IV.3: Effets de la température et de la concentration sur l'efficacité inhibitrice du CN.

IV.1.2. Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques

La protection contre la corrosion de l'acier au carbone par les extraits végétaux repose sur leur aptitude à s'adsorber sur la surface du métal. L'analyse des isothermes d'adsorption constitue ainsi un outil essentiel pour comprendre le mécanisme sous-jacent à cette fixation. Afin de déterminer le type d'adsorption, les modèles d'isothermes de Langmuir, Temkin et Freundlich ont été évalués. De nombreux chercheurs utilisent couramment ces modèles pour décrire la manière dont les molécules inhibitrices se fixent à la surface du métal [76, 100].

Le graphique correspondant à l'isotherme de Langmuir (Figure IV.4) sert à extraire la constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) à partir de l'ordonnée à l'origine.

D'après le Tableau IV.2 qui présente les paramètres thermodynamiques, les valeurs K_{ads} pour tous les extraits testés diminuent à mesure que la température augmente, ce qui peut être le signe que les inhibiteurs adsorbés sur la surface d'acier au carbone se désorbent [16].

Tableau IV.2: Paramètres thermodynamiques standards.

Extrait	Temperature (K)	r^2	K_{ads} (l.mg^{-1})	$\Delta G°_{ads}$ (KJ.mol^{-1})	$\Delta H°_{ads}$ (KJ.mol^{-1})	$\Delta S°_{ads}$ (J.mol^{-1}K^{-1})
EHCN	293	0.99155	0.02378	-24.54	-57.55	-112.66
	303	0.99704	0.01076	-23.38		-112.77
	313	0.97254	0.00691	-23.01		-110.35
	323	0.91165	0.00239	-20.89		-113.49
EDCN	293	0.99178	0.00729	-21.66	-19.81	6.3139
	303	0.98581	0.00441	-21.14		4.3894
	313	0.99055	0.00388	-21.50		5.3993
	323	0.98304	0.00331	-21.77		6.0681
EACN	293	0.98602	0.00627	-21.30	-10.47	36.96
	303	0.98004	0.00594	-21.89		37.68
	313	0.97089	0.00490	-22.11		37.18
	323	0.96200	0.00428	-22.45		37.08
EBCN	293	0.99833	0.01520	-23.46	-27.12	-12.49
	303	0.99554	0.01042	-23.31		-12.57
	313	0.99053	0.00831	-23.49		-11.59
	323	0.97358	0.00518	-22.97		-12.84

Le choix de l'isotherme le plus approprié est déterminé par le coefficient de régression (ou de corrélation) dont la valeur se rapproche le plus de 1 par rapport aux autres isothermes (voir Annexe I). Dans la gamme des concentrations et températures examinées, nous avons choisi l'isotherme de Langmuir. Cette sélection indique que tous les extraits testés s'adsorbent à la surface selon le modèle de Langmuir. Il est important de noter que ce modèle suppose une adsorption monocouche de l'inhibiteur sur la surface métallique, sans interactions entre les espèces adsorbées [101].

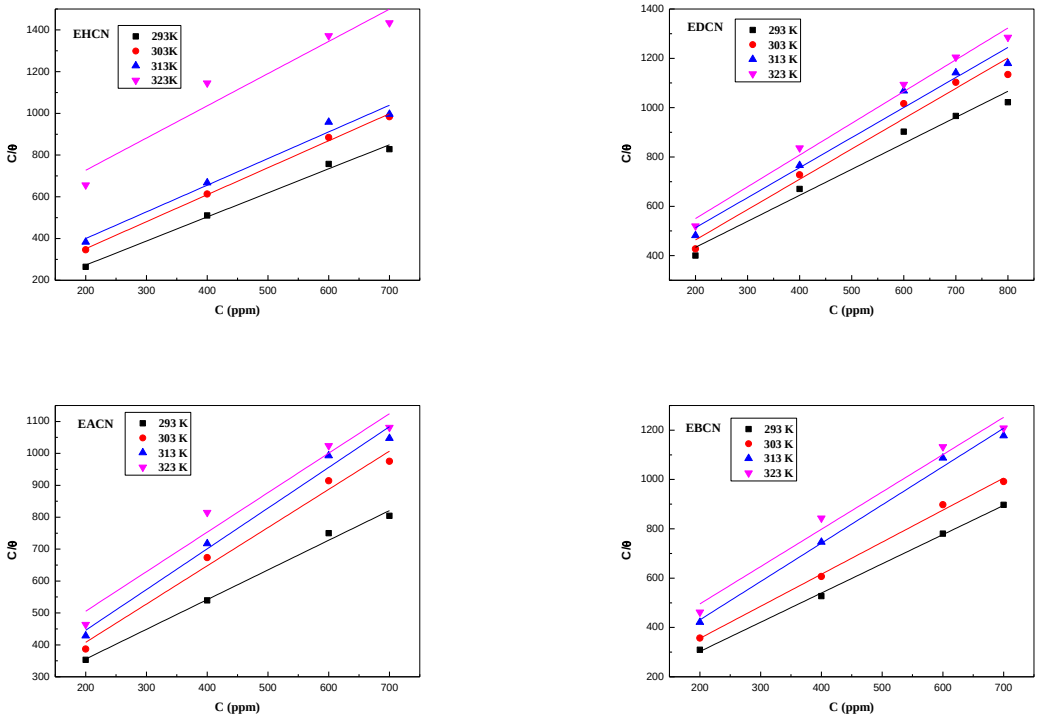


Figure IV.4: Isotherme d'adsorption de Langmuir des extraits de CN sur la surface d'acier au carbone.

La constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) de l'inhibiteur à différentes températures. est essentielle pour calculer l'énergie libre d'adsorption, notée $\Delta G°_{ads}$, en utilisant la relation (IV.1) [73, 98].

$$\Delta G°_{ads} = -RT \ln(C_{solvant} . K_{ads}) \qquad \textbf{IV. 1}$$

R : la constante des gaz parfaits = 8.314 $JK^{-1}mol^{-1}$.

T : la température en Kelvin.

$\boldsymbol{C_{solvant}}$: La concentration de l'eau dans la solution en $mg.l^{-1} = 10^6$.

D'après la relation de Van't Hoff IV.2, il est possible de calculer l'enthalpie standard d'adsorption ($\Delta H°_{ads}$) [98, 102]:

$$\frac{d \ln K_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H°_{ads}}{RT^2} \qquad \textbf{IV. 2}$$

Par intégration, l'équation devient :

$$\ln K_{ads} = -\frac{\Delta H°_{ads}}{RT} + A \qquad \textbf{IV. 3}$$

A : Constante d'intégration.

La relation entre la variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température (Figure IV.5) peut être représentée par une droite, où la pente correspond à $-\frac{\Delta H°_{ads}}{R}$. À partir de cette relation linéaire, il devient possible de calculer la valeur de $\Delta H°_{ads}$.

Les valeurs de l'entropie standard d'adsorption ($\Delta S°_{ads}$) sont dérivées de la relation de Gibbs-Helmholtz [98, 102].

$$\Delta G°_{ads} = \Delta H°_{ads} - T\Delta S°_{ads} \qquad \mathbf{IV.4}$$

Alors :

$$\Delta S°_{ads} = \frac{\Delta H°_{ads} - \Delta G°_{ads}}{T} \qquad \mathbf{IV.5}$$

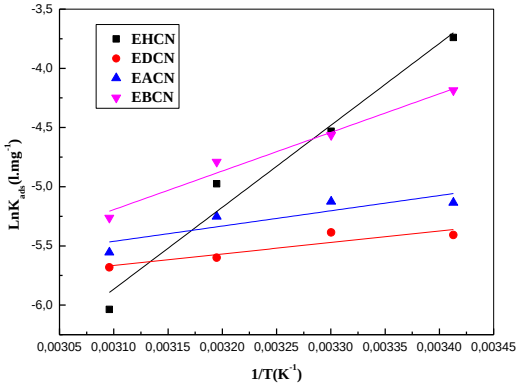


Figure IV.5: Evolution de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température.

Les données relatives aux énergies d'adsorption ($\Delta G°_{ads}$), à l'enthalpie ($\Delta H°_{ads}$) et à l'entropie ($\Delta S°_{ads}$) d'adsorption sont répertoriées dans le Tableau IV.2. Il est noté que toutes les valeurs de $\Delta G°_{ads}$ sont négatives, ce qui indique que le processus d'adsorption sur la surface de l'acier se déroule de manière spontanée [103]. En général, les valeurs de $\Delta G°_{ads}$ proches de -20 KJ.mol^{-1}ou moins négatives indiquent souvent que l'adsorption résulte principalement d'interactions électrostatiques entre les molécules chargées et la surface métallique [99]. Dans cette étude, les valeurs calculées de $\Delta G°_{ads}$ variaient entre -24.54KJ.mol^{-1} et -20.89KJ.mol^{-1}, ce qui indique que l'adsorption de tous les extraits sur la surface métallique est de nature physique, ce constat demeurant valable à différentes températures [104].

Les données relatives aux paramètres thermodynamiques d'adsorption sont cruciales pour évaluer l'inhibition de la corrosion. Un processus d'adsorption endothermique ($\Delta H°_{ads} >$

0) est souvent lié à la chimisorption, tandis qu'un phénomène exothermique ($\Delta H°_{ads} < 0$) peut refléter la présence de physisorption, de chimisorption, ou d'une combinaison des deux [104, 105]. Dans notre cas, les valeurs $\Delta H°_{ads}$ sont de -57.55 KJ.mol^{-1}, -19.81 KJ.mol^{-1}, -10.47 KJ.mol^{-1} et -27.12 KJ.mol^{-1} pour l'EHCN, l'EDCN, l'EACN et l'EBCN respectivement. Ces résultats indiquent un caractère exothermique de l'adsorption. Ils confirment ainsi les conclusions antérieures sur l'adsorption physique de tous les extraits sur la surface métallique.

L'entropie de l'EHCN et du l'EBCN présente un signe négatif, ce qui témoigne qu'elle diminue au cours du processus d'adsorption. Cette évolution s'explique par le fait qu'avant l'adsorption sur l'acier, les molécules de l'extrait présentaient un niveau élevé de désorganisation. Cependant, une fois adsorbées à la surface, ce désordre diminue [106, 107]. Le signe positif de l'entropie d'adsorption pour l'EDCN et l'EACN peut être expliqué par un mécanisme de quasi-substitution, où les molécules inhibitrices remplacent partiellement les molécules d'eau présentes à la surface de l'électrode en acier. Ce phénomène peut également être attribué à l'augmentation du désordre lors de la formation de réactifs à l'interface métal/solution, ce qui constitue la force motrice derrière l'adsorption des composés inhibiteurs sur la surface métallique [108, 109]. Les comportements entropiques différents de EHCN/EBCN et de EDCN/EACN lors de l'adsorption peuvent être attribués à leurs interactions moléculaires distinctes et à leur alignement à la surface. L'entropie de l'EHCN et l'EBCN présente un signe négatif, ce qui indique une diminution du désordre pendant l'adsorption. Cela résulte de leurs liaisons hydrogène fortes, qui favorisent une organisation moléculaire avant l'adsorption. Lors de leur fixation à la surface de l'acier, ces molécules s'alignent de manière uniforme, réduisant encore davantage le désordre. En revanche, l'EDCN et l'EACN affichent des valeurs d'entropie positives, traduisant une augmentation du désordre. Cela s'explique par un processus quasi-substitutif : les molécules inhibitrices déplacent les molécules d'eau à la surface de l'électrode, créant de nouvelles configurations à l'interface métal/solution et introduisant du désordre. Pour l'EHCN et l'EBCN, l'ordre moléculaire préexistant (lié aux liaisons hydrogène) contribue à une organisation plus structurée avant l'adsorption, et lors de l'adsorption, les molécules deviennent encore plus ordonnées en s'alignant avec la surface, réduisant ainsi le désordre global.

IV.1.4. Énergie d'activation apparente

De nombreux auteurs [98, 105, 107] utilisent couramment l'équation d'Arrhenius (IV.6) pour modéliser l'influence de la température sur la vitesse de corrosion.

$$\ln V_{corr} = -\frac{\Delta E_a}{RT} + \ln A \qquad \textbf{IV.6}$$

$\boldsymbol{E_a}$**:** Énergie d'activation apparente

A : Paramètre pré-exponentiel d'Arrhenius

La Figure IV.6 présente l'évolution du logarithme de la vitesse de corrosion ($\ln V_{corr}$) en fonction de l'inverse de la température ($\frac{1}{T}$). Les énergies d'activation apparentes correspondant à chaque concentration d'extraits sont déterminées à partir de la pente des droites tracées.

La comparaison entre l'énergie d'activation obtenue en présence de l'inhibiteur ($E°_a$) et en son absence (E_a^{inh}) permet d'anticiper la corrélation entre le pouvoir inhibiteur et la température.

Dans cette étude, les énergies d'activation mesurées en présence de diverses concentrations d'EHCN, d'EDCN, d'EACN et d'EBCN variaient de 32.79 KJ mol^{-1} à 54.06 KJ mol^{-1}, des valeurs supérieures à celle obtenue en l'absence d'inhibiteur, qui était de 25.57 KJ mol^{-1}. Selon plusieurs auteurs [110-112], cette augmentation de l'énergie d'activation s'explique par un renforcement de l'adsorption physique sur la surface métallique, accompagné d'une réduction progressive de l'adsorption de l'inhibiteur lorsque la température s'élève. En effet, à des températures plus élevées, on observe une désorption plus importante de l'inhibiteur, ce qui contribue à cette augmentation de l'énergie d'activation.

Une version alternative de la loi d'Arrhenius permet de déterminer l'enthalpie d'activation ($\Delta H°_a$) et l'entropie d'activation ($\Delta S°_a$) associées au processus de corrosion de l'acier en milieu acide. Ces paramètres sont calculés à l'aide de l'équation suivante [113, 114] :

$$V_{corr} = \frac{RT}{N_a h} \exp\frac{\Delta S°_a}{R} \exp\left(-\frac{\Delta H°_a}{RT}\right) \qquad \textbf{IV.7}$$

N_a: Nombre d'Avogadro $= 6{,}023.10^{23}$ atome/mol.

h: Constante de Planck $= 6{,}626.10^{-34}$ J/K.

$$\ln\frac{V_{corr}}{T} = \left[\ln\frac{R}{N_a h} + \frac{\Delta S°_a}{R}\right] - \frac{\Delta H°_a}{RT} \qquad \textbf{IV.8}$$

La variation de $\ln\frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de l'inverse de la température $\frac{1}{T}$ se présente comme une droite (la Figure IV.7), avec une pente de $-\frac{\Delta H°_a}{R}$ et une ordonnée à l'origine égale à $\ln\frac{R}{N_a h} + \frac{\Delta S°_a}{R}$.

Les données relatives aux paramètres d'activation de la dissolution de l'acier dans une solution de HCl 1M, en l'absence et en présence de différentes concentrations d'extraits de CN, à diverses températures, sont consignées dans le Tableau IV.3.

Tableau IV.3: Paramètres d'activation de l'acier dans un milieu HCl 1M sans et avecl'ajout dedifférentes concentrations de CN.

Extrait	C (ppm)	E_a (KJ mol^{-1})	ΔH_a (KJ mol^{-1})	$10^{-1}\Delta S_a$(J mol.$^{-1}$ K^{-1})
Blanc	0	25.57	23.02	-18.26
EHCN	200	51.47	48.91	27.19
	400	52.73	50.17	27.49
	600	50.27	47.71	26.62
	700	54.06	51.51	27.71
EDCN	200	34.96	32.40	-15.73
	400	33.15	30.60	-16.46
	600	36.25	33.70	-15.60
	700	35.18	32.63	-16.04
	800	35.64	33.08	-15.96
EACN	200	32.79	30.24	-16.49
	400	40.36	37.81	-14.20
	600	41.13	38.57	-14.09
	700	46.84	44.28	-12.42
EBCN	200	38.16	35.60	-14.81
	400	46.56	44.01	-12.25
	600	44.85	42.30	-12.85
	700	43.58	41.02	-13.34

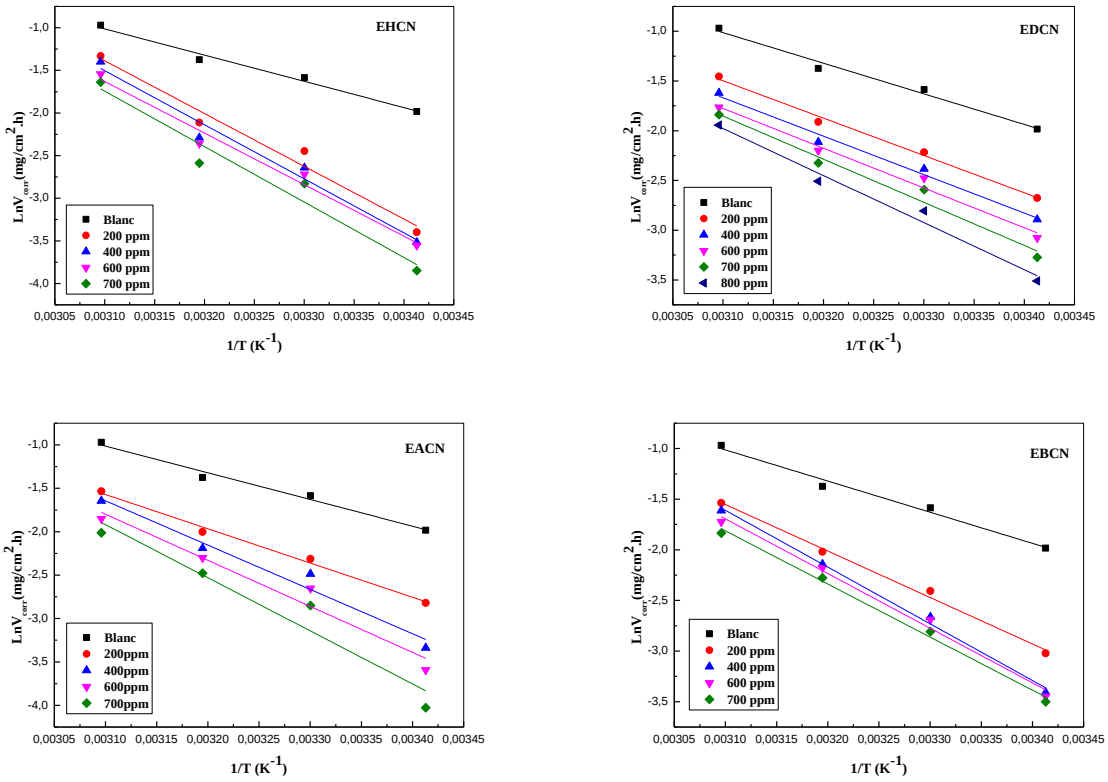


Figure IV.6: Variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température pour les différentes concentrations des extraits de CN.

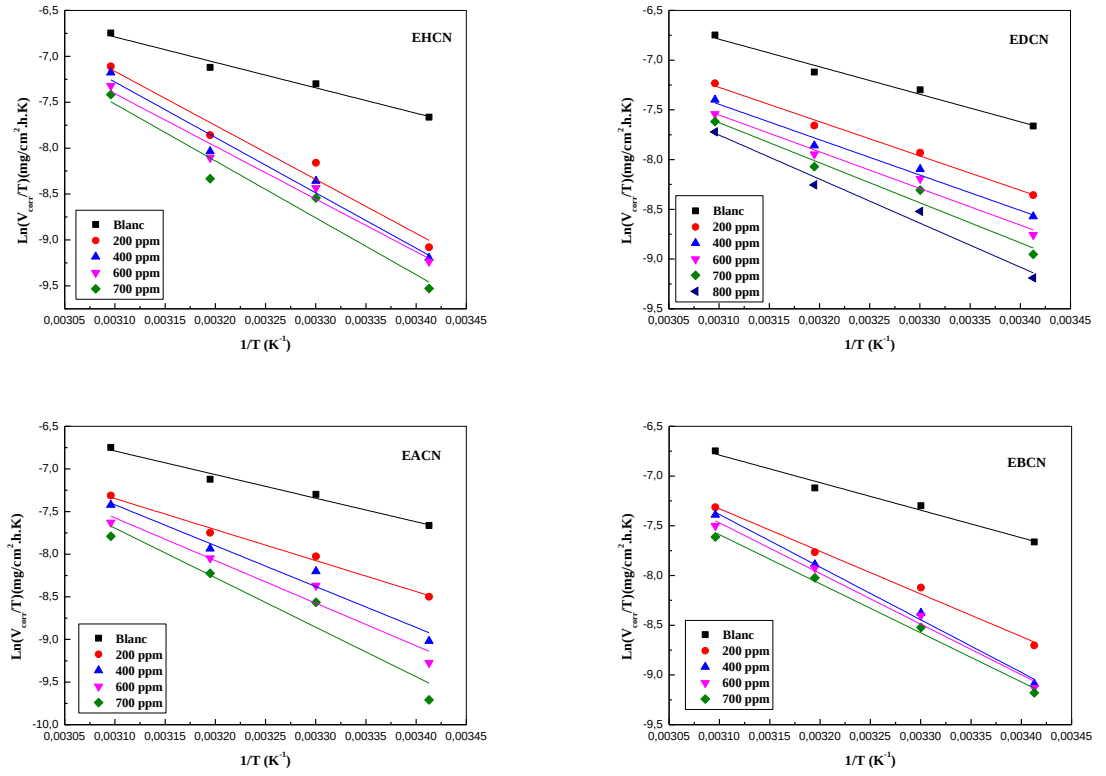


Figure IV.7: Variation de $\ln\frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour la corrosion d'acier au carbone dans HCl 1 M des extraits de CN.

Les valeurs positives de $\Delta H°_a$ indiquent que le processus de dissolution de l'acier au carbone est de nature endothermique. Les données concernant l'enthalpie et l'entropie d'activation sont présentées dans le Tableau IV.3. En ce qui concerne l'entropie d'activation ($\Delta S°_a$), les valeurs positives observées dans les solutions HCl 1M contenant différentes concentrations d'EHCN s'expliquent par le processus de remplacement des molécules d'eau lors de l'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique [115]. Cependant, les valeurs négatives relevées dans les extraits d'EDCN, d'EACN et d'EBCN révèlent que l'étape déterminant le taux d'activation représente une association plutôt qu'une dissociation, démontrant ainsi une réduction du désordre [16].

IV.1.5. Méthodes électrochimiques

IV.1.5.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Le suivi temporel du potentiel de corrosion poursuit deux objectifs principaux: d'une part, il permet une première évaluation du comportement de la surface exposée en milieu corrosif, en tenant compte du processus de corrosion et de la formation éventuelle d'une couche passive. Ensuite, le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, essentiel pour l'établissement ultérieur des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance électrochimique. À cette fin, l'électrode de travail est immergée dans la solution, sans et avec l'ajout de différentes concentrations des extraits,de la plante CN, sans agitation pendant une période de 30 minutes.

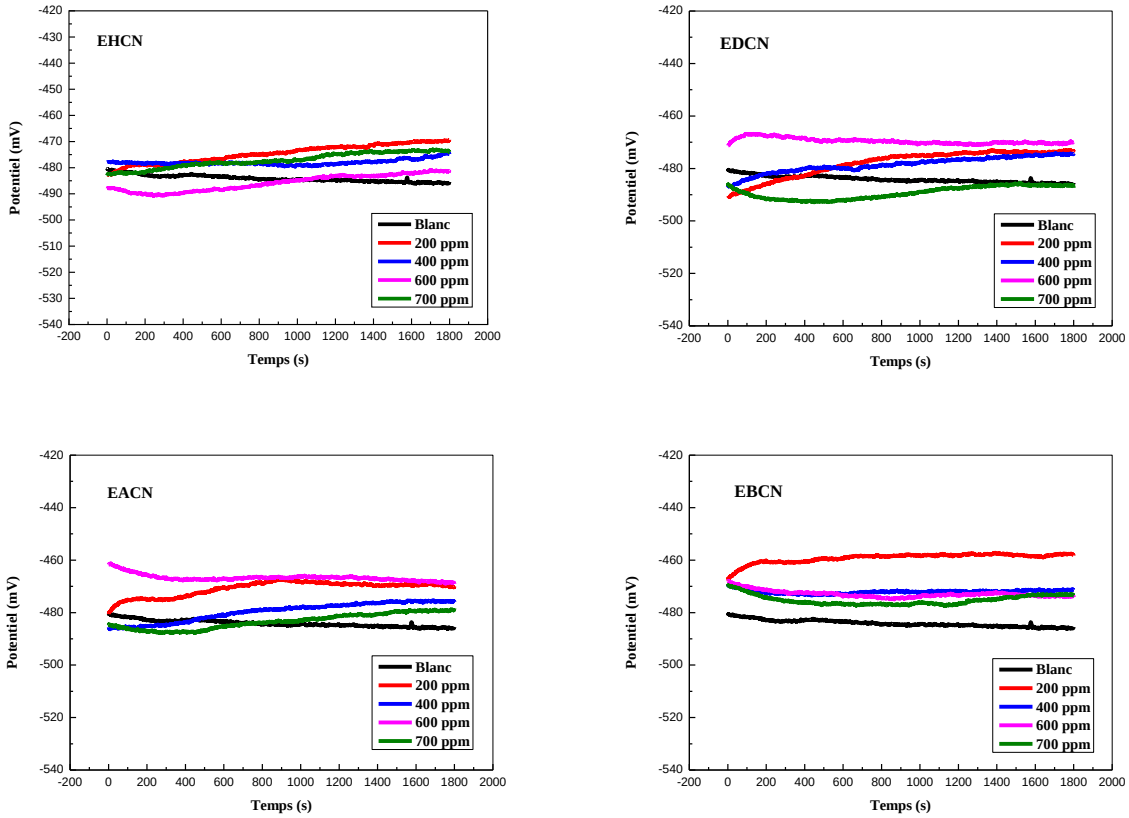


Figure IV.8: Évolution du potentiel de corrosion en présence de différentes concentrations de CN à 20 °C.

La Figure IV.8 illustre la variation du E_{OCP} en fonction du temps, après 30 minutes d'immersion, aussi bien en présence qu'en absence de différentes concentrations d'extraits de la plante CN. Une observation clé est que E_{OCP} reste pratiquement constant pour toutes les concentrations testées, suggérant ainsi que l'électrode de travail atteint un état stable.

IV.1.5.2. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation, enregistrées à température ambiante en l'absence et en présence de différentes concentrations d'extraits, sont présentées dans la Figure IV.9.

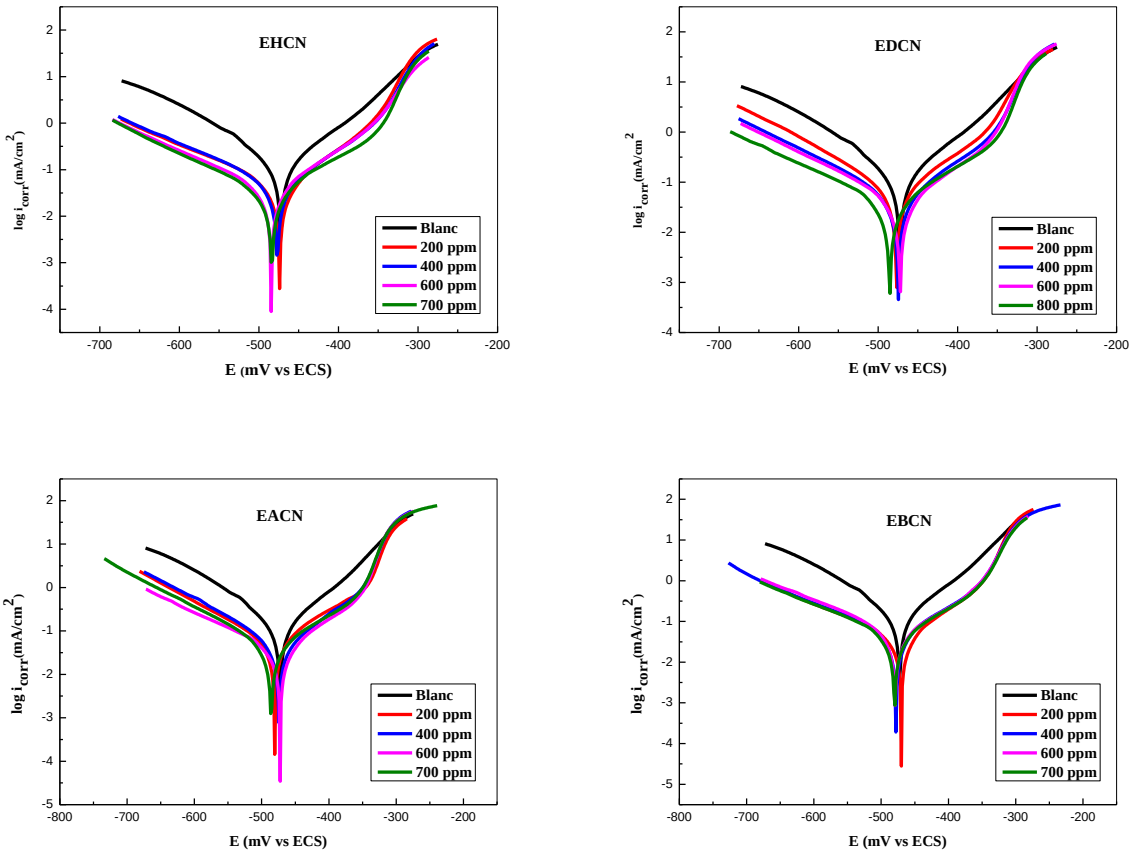


Figure IV.9: Courbes de polarisation de l'acier au carbone API 5L-X60 dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations des extraits de CN.

L'analyse de la Figure IV.9, révèle que l'introduction de diverses concentrations des extraits de CN dans une solution de HCl 1 M influe significativement sur les parties cathodiques et anodiques des courbes, ce qui se traduit par des densités de courant plus faibles. Cette observation suggère que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique pourrait être responsable des effets observés des extraits en solution acide sur les réactions cathodiques et anodiques [16, 106].

Tableau IV.4: Paramètres de polarisation pour la corrosion de API 5L-X60 dans HCl 1M en l'absence et en présence de diverses concentrations des extraits de CN.

Extrait	C (ppm)	$-E_{corr}$ (mV/ECS	i_{corr} (mA/cm²)	β_a(Mv/dec)	$-\beta_c$ (Mv/dec)	EI%
	0	472.5	0.1430	75.9	101.0	/
EHCN	200	473.8	0.0422	54.9	137.6	70.48
	400	476.8	0.0360	57.1	123	74.82
	600	484.4	0.0329	66.7	129.1	76.99
	700	483.8	0.0269	82.6	125.6	81.18
EDCN	200	476.8	0.0628	98.7	110.5	56.08
	400	474.8	0.0498	100.3	127.3	65.17
	600	472.4	0.0413	90.1	128.8	71.11
	800	485.3	0.0374	114	142.5	73.84
EACN	200	480.6	0.0505	106.5	122.6	64.68
	400	474.4	0.0376	53.2	108.0	73.70
	600	472.5	0.0332	96.9	139.1	76.78
	700	485.8	0.0257	93.8	110.4	82.02
EBCN	200	470.0	0.0413	60.2	160.6	71.11
	400	477.9	0.0411	56.4	145.3	71.25
	600	479.1	0.0375	104.8	137.3	73.77
	700	480.0	0.0313	98.2	135.8	78.11

Les données du Tableau IV.4 montrent de manière évidente que le pourcentage d'efficacité inhibitrice (EI %) croît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, atteignant des valeurs maximales à différentes concentrations : 700 ppm (81.18%), 800 ppm (73.84%), 700 ppm (82.02%) et 700 ppm (78.11%), pour l'EHCN, l'EDCN, l'EACN et l'EBCN respectivement. L'amélioration de l'efficacité inhibitrice s'accompagne d'une baisse de la densité de courant, indiquant que l'ajout d'inhibiteur limite la dissolution anodique de l'acier au carbone et ralentit le dégagement d'hydrogène en adhérant simplement à la surface du métal et en bloquant les sites actifs [116].

D'après des travaux scientifiques [117-119], un inhibiteur est catégorisé comme cathodique ou anodique si le potentiel de corrosion (E_{corr}) varie de plus de 85 mV/ECS en présence du composé, par rapport à son absence,en dessous de cette valeur, l'inhibiteur est considéré comme de type mixte. Dans le cadre de cette étude, le décalage de la valeur potentielle maximale est inférieur de 85 mV/ECS, suggérant ainsi que tous les extraits testés agissent en tant qu'inhibiteurs de type mixte.

IV.1.5.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

D'après la méthode de Nyquist, la Figure IV.10 illustre les diagrammes représentant la réponse électrochimique de l'acier au carbone en solution de HCl 1M, comparant les

conditions sans et avec les différents extraits de CN. Ces diagrammes mettent en évidence l'effet des extraits sur le comportement de corrosion du matériau.

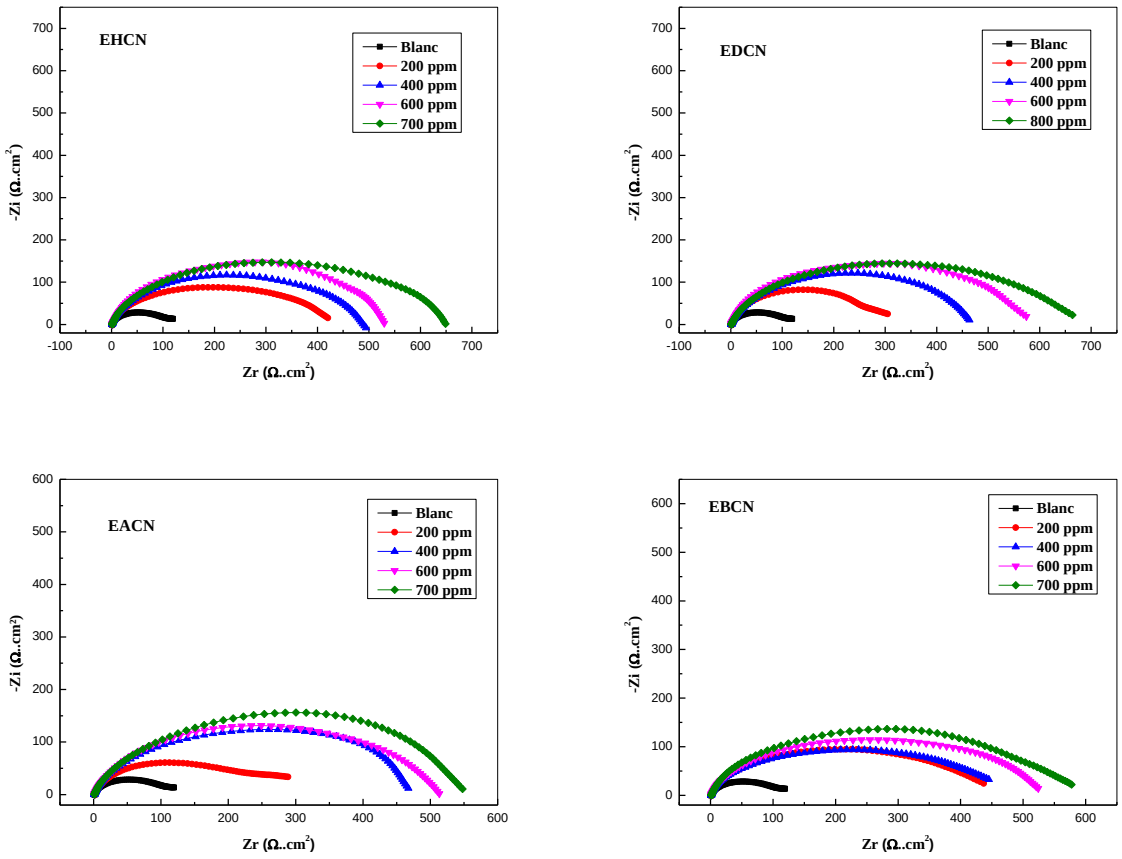


Figure IV.10: Diagrammes de Nyquist lors de l'application des extraits de CN comme inhibiteur de corrosion.

Comme constaté, les diagrammes présentent une forme caractéristique en demi-cercle, ce qui se vérifie pour toutes les concentrations testées. Ce schéma suggère que la corrosion et son inhibition sont régies par le mécanisme de transfert de charge, sans qu'il y ait eu de modification dans le mécanisme réactionnel suite à l'ajout de l'extrait [120, 121]. En présence de différentes concentrations de la plante CN, le diamètre de boucle capacitive est plus large par rapport à la solution sans ajout d'extraits. De plus, ce diamètre augmente proportionnellement à la concentration croissante de l'inhibiteur, ce qui suggère une résistance accrue au transfert de charge.

Il est à noter aussi que ces boucles capacitives ne présentent pas une forme de demi-cercle idéale, probablement en raison de la dispersion de fréquence induite par la rugosité et l'inhomogénéité de la surface de l'électrode [98].

La représentation de Nyquist a été adaptée au modèle de circuit électrique équivalent (Figure IV.11). La résistance de solution (R_s) et la résistance de transfert de charge (R_{tc}) sont identifiées par le circuit. Il est important de noter que les imperfections de surface influent sur la valeur de la capacité double couche (C_{dl}), laquelle est simulée au moyen d'un élément à phase constante (CPE) [106]. Les valeurs de capacité double couche sont calculées à l'aide de l'équation donnée [16, 19].

$$C_{dc} = R_{ct}^{\frac{1-n}{n}} \times Q^{\frac{1}{n}} \qquad \textbf{IV.9}$$

Où :**n** est le paramètre de déviation du CPE : $0 \leq n \leq 1$, et **Q** est l'amplitude du CPE identifiée avec la capacité.

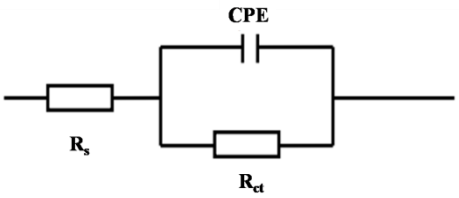


Figure IV.11: Circuit équivalent utilisé pour modéliser la boucle capacitive.

Les paramètres électrochimiques et EI (%) obtenus par SIE en utilisant les circuits équivalents pour différentes concentrations d'extraits sont donnés dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5: Paramètres de SIE de corrosion de l'acier dans HCl 1M en absence et présence de diverses concentrations d'extraits de CN.

Extrait	C (ppm)	$R_{ct}(\Omega.cm^2)$	10^{-5} Q ($S^n\Omega^{-1}cm^{-2}$)	n	$C_{dc}(\mu F cm^{-2})$	EI(%)
	0	119.2	77.8	0.572	132.3	/
EHCN	200	428	39.5	0.507	70.62	72.15
	400	492.8	24.8	0.605	63.57	75.81
	600	535.8	18.4	0.623	45.68	77.75
	700	640.5	17.9	0.609	45.00	81.39
EDCN	200	304.6	31.3	0.634	80.69	60.86
	400	468.6	23.7	0.656	75.33	74.56
	600	576.7	21.9	0.618	61.59	79.33
	800	660.7	19.4	0.547	35.66	81.96
EACN	200	299	48.8	0.536	92.53	60.13
	400	477.5	27.0	0.641	86.36	75.03
	600	510.5	18.7	0.653	54.27	76.65
	700	554.7	18.4	0.638	51.05	78.51
EBCN	200	440.3	38.3	0.526	77.62	72.93
	400	459.9	34.3	0.501	54.82	74.08
	600	544.3	21.5	0.551	37.59	78.10
	700	597.2	16.8	0.587	33.69	80.04

D'après les résultats présentés dans le Tableau IV.5, on observe que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne une diminution progressive de la capacité de la double couche électrique (C_{dc}), alors que la résistance au transfert de charge s'accroît simultanément. Cette tendance reflète l'efficacité croissante de l'inhibiteur à entraver les échanges électrochimiques à la surface métallique. Ces phénomènes s'expliquent par un épaississement de la double couche électrique, une baisse de la constante diélectrique du milieu, ainsi qu'une augmentation de la surface couverte par l'inhibiteur, renforçant ainsi la protection contre la corrosion[122]. Les niveaux d'efficacité d'inhibition les plus élevés ont été obtenus à des concentrations de 700 ppm (81.39 %), 800 ppm (81.96 %), 700 ppm (78.51 %) et 700 ppm (80.04 %), respectivement, pour l'EHCN, l'EDCN, l'EACN et l'EBCN.

IV.1.5.4. Microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS)

MEB et EDS ont été employées pour examiner la morphologie de surface des échantillons d'acier au carbone et pour identifier les éléments présents dans les surfaces métalliques corrodées et inhibées. La Figure IV.12 et le Tableau IV.6 présentent respectivement les images morphologiques, les spectres et la composition chimique obtenus avant et après une exposition de 2 heures à des solutions de HCl, avec et sans inhibiteur.

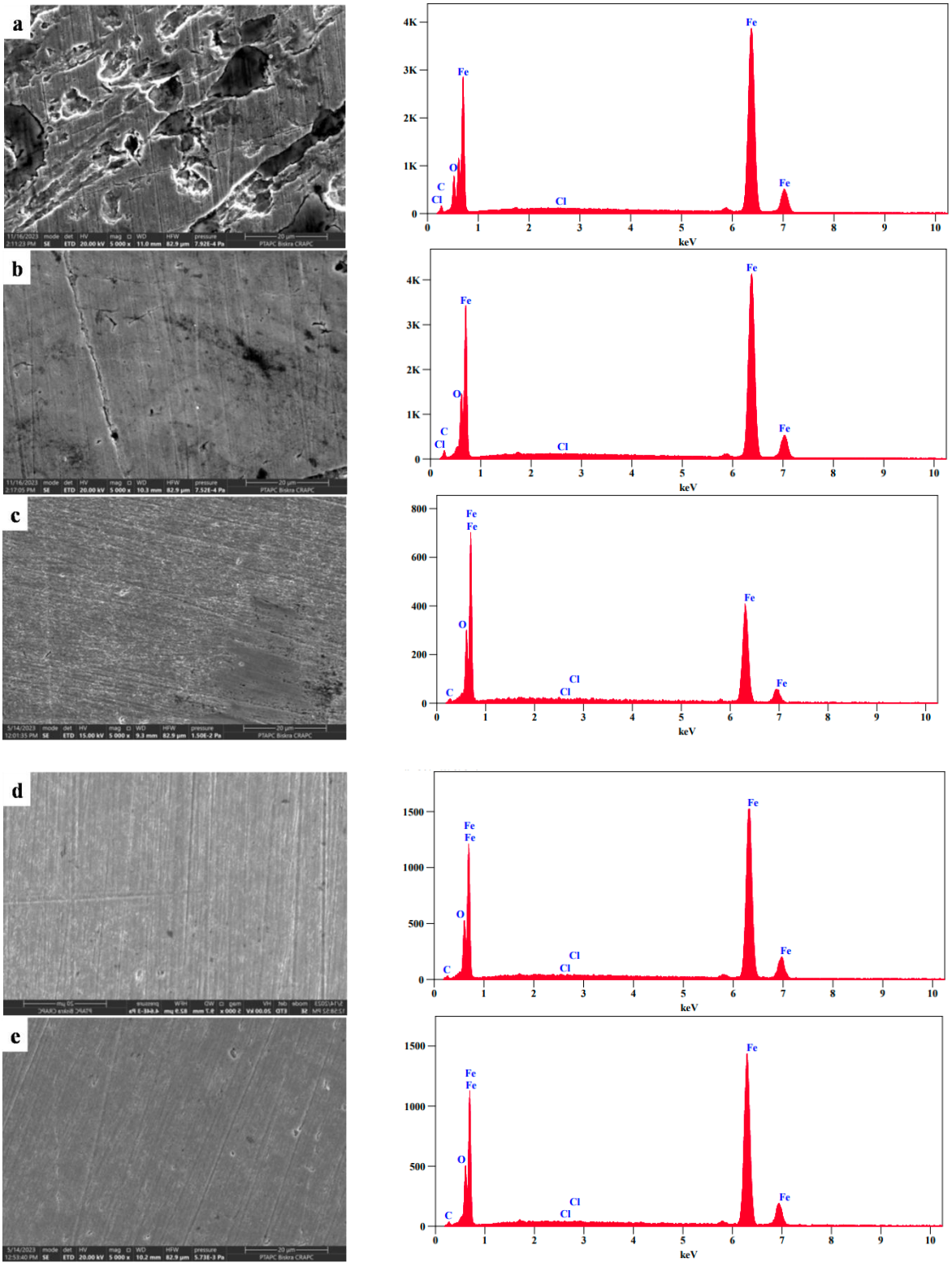


Figure IV.12: Images MEB/EDS d'acier au carbone immergé en HCl 1M : a) sans extrait ; et avec : b) 700 ppm d'EHCN, c) 800 ppm d'EDCN, d) 700 ppm d'EACN et e) 700 ppm d'EBCN.

Tableau IV.6: Composition chimique de l'acier au carbone immergé dans une solution de HCl 1 M sans et avec l'ajout de concentration optimale pour chaque extrait de CN.

		Fe	C	O	Cl
HCl 1M	**% en masse**	94.37	2.20	3.37	0.06
	% atomique	81.05	8.77	10.10	0.08
EHCN	**% en masse**	98.35	1.65	0.00	0.00
	% atomique	92.75	7.25	0.00	0.00
EDCN	**% en masse**	99.42	0.58	0.00	0.00
	% atomique	97.38	2.62	0.00	0.00
EACN	**% en masse**	99.31	0.69	0.00	0.00
	% atomique	96.89	3.11	0.00	0.00
EBCN	**% en masse**	98.91	1.05	0.00	0.04
	% atomique	95.23	4.71	0.00	0.06

La Figure IV.12 illustre l'impact de l'exposition de l'échantillon à une solution de HCl1M entraînant une détérioration significative de la morphologie de sa surface due à une corrosion acide. L'apparition du signal O dans le spectre EDS témoigne de la présence d'oxydes de fer, confirmant ainsi les dommages observés. Cette formation d'oxydes de fer est corroborée par l'apparition du signal O dans le spectre EDS [116, 123]. Cependant, suite à son immersion dans une solution acide contenant respectivement 700, 800, 700 et 700 ppm d'EHCN, d'EDCNE, d'EACN et d'EBCN, la surface des substrats était plus lisse, avec moins de fissures et de piqûres,cela peut être expliqué par la formation d'un film barrière résultant de l'adsorption des molécules inhibitrices [124].

Les spectres EDS correspondants ainsi que le Tableau IV.6 révèlent l'absence du pic O dans le spectre EDS pour tous les extraits testés. Ceci indique une efficacité notable des inhibiteurs dans la réduction de la corrosion, démontrant ainsi leur capacité à ralentir le processus corrosif [123] .

IV.2. Étude de l'efficacité inhibitrice des extraits de la plante *Glaucium flavum* Grantz. comme inhibiteurs de corrosion en milieu HCl 1M.

Partie 1

En reprenant les mêmes conditions expérimentales utilisées pour étudier l'effet inhibiteur des extraits de *Centaurea napifolia L.*, nous avons évalué l'efficacité des extraits de *Glaucium flavum Grantz.* , à savoir l'EHGF, l'EDGF, l'EAGF et l'EBGF, dans la protection contre la corrosion de l'acier API 5L-X60.

IV.2.1. Etude gravimétrique

Le Tableau IV.7 résume les valeurs de V_{corr} , du Ɵ et de l'EI (%), obtenues par gravimétrie, à différentes températures et concentrations des extraits de GF dans une solution de HCl 1M .

Tableau IV.7: Influence des concentrations de la plante GF sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures.

	C (ppm)	Temperature											
		293K			303K			313K			323K		
		V_{corr} (mg cm^{-2} h^{-1})	Θ	EI(%)	V_{corr} (mg cm^{-2} h^{-1})	Θ	EI (%)	V_{corr} (mg cm^{-2} h^{-1})	Θ	EI (%)	V_{corr} (mg cm^{-2} h^{-1})	Θ	EI (%)
	0	0.1376	-	-	0.2049	-	-	0.2530	-	-	0.3793	-	-
EHGF	200	0.0481	0.6504	65.04	0.0744	0.6368	63.68	0.1141	0.5490	54.90	0.2062	0.4563	45.63
	400	0.0411	0.7013	70.13	0.0665	0.6754	67.54	0.0968	0.6173	61.73	0.1595	0.5794	57.94
	600	0.0385	0.7202	72.02	0.0640	0.6876	68.76	0.0948	0.6252	62.52	0.1562	0.5881	58.81
	700	0.0310	0.7747	77.47	0.0501	0.7554	75.54	0.0848	0.6648	66.48	0.1394	0.6324	63.24
EDGF	200	0.0326	0.7631	76.31	0.0657	0.6794	67.94	0.0953	0.6233	62.33	0.1612	0.5750	57.50
	400	0.0239	0.8263	82.63	0.0503	0.7545	75.45	0.0798	0.6846	68.46	0.1362	0.6409	64.09
	600	0.0201	0.8539	85.39	0.0412	0.7989	79.89	0.0665	0.7371	73.71	0.1209	0.6786	67.86
	700	0.0188	0.8634	86.34	0.0384	0.8126	81.26	0.0579	0.7711	77.11	0.1099	71.02	71.02
EAGF	200	0.0324	0.7645	76.45	0.0561	0.7262	72.62	0.1022	0.5960	59.60	0.1889	0.5019	50.19
	400	0.0267	0.8059	80.59	0.0481	0.7652	76.52	0,0893	0,6470	64.70	0.1756	0.5370	53.7
	600	0.0229	0.8335	83.35	0.0421	0.7945	79.45	0.0725	0.7134	71.34	0.1509	0.6021	60.21
EBGF	200	0.0442	0.6787	67.87	0.0897	0.5622	56.22	0.1280	0.4940	49.40	0.2085	0.4503	45.03
	400	0.0288	0.7906	79.06	0.0663	0.6764	67.64	0.1063	0.5798	57.98	0.1751	0.5383	53.83
	600	0.021	0.8473	84.73	0.0560	0.7267	72.67	0.0967	0.6177	61.77	0.1655	0.5636	56.36

Les résultats présentés dans le Tableau IV.7 mettent en évidence l'impact de l'addition de différents extraits sur la vitesse de corrosion. Nous observons une diminution de cette vitesse à mesure que la concentration augmente, ce qui se traduit par une augmentation du taux de recouvrement et de l'efficacité inhibitrice.

L'influence de la température sur la vitesse de corrosion et l'efficacité en fonction de la concentration est présentée respectivement dans les Figures IV.13 et IV.14. Au sein de la plage de températures étudiée, ces figures mettent en évidence une diminution de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la concentration, tandis qu'elle s'accroît avec la hausse de la température.

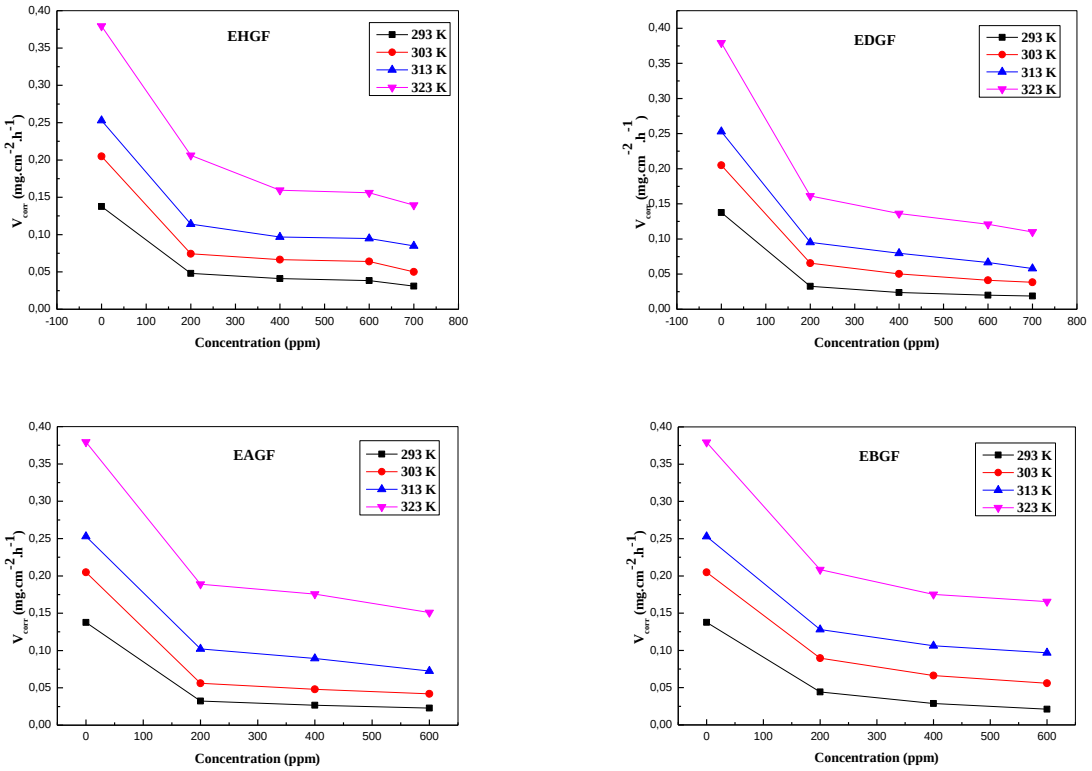


Figure IV.13: Variation de la vitesse de corrosion en fonction de différentes concentrations des extraits de GF dans une solution HCl 1M à différentes températures.

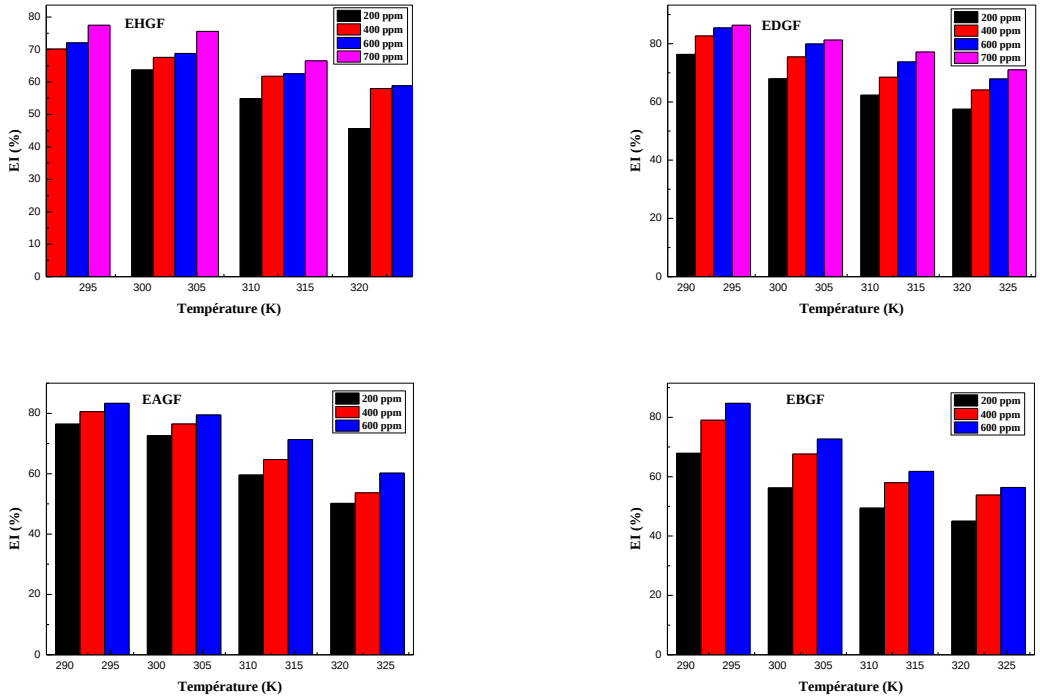


Figure IV.14: Effets de la température et de la concentration sur l'efficacité d'inhibition des extraits de GF dans une solution de HCl 1M.

Les résultats obtenus mettent en évidence une remarquable efficacité inhibitrice des extraits testés contre la corrosion. Cette efficacité notable semble découler de l'adsorption des molécules des extraits à la surface de l'acier API 5L-X60. Les pourcentages d'efficacité maximale enregistrés pour les extraits: EHGF, EDGF, EAGF et EBGF sont respectivement de 77.47 %, 86.34 %, 83.35 % et 84.73 %, à des concentrations de 700 ppm et 600 ppm. Par ailleurs, il est notable que la température favorise l'accélération du processus de dissolution de l'acier, ce qui indique qu'elle modifie l'interaction entre le métal et le milieu acide, qu'il y ait ou non présence d'inhibiteurs [125].

IV.2.2.Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques

Les courbes selon les isothermes de Langmuir, Temkin et Freundlich ont été tracées à différentes températures (Annexe I). Les coefficients de corrélation associés à l'isotherme de Langmuir se rapprochent davantage de l'unité (Tableau IV.8), ce qui suggère que l'adsorption de tous les extraits testés suit l'isotherme de Langmuir dans la gamme de concentrations et de températures considérée.

Tableau IV.8: Paramètres thermodynamiques standard.

Extrait	Température (K)	r^2	K_{ads}(l.mg^{-1})	$\Delta G°_{ads}$ (KJ.mol^{-1})	$\Delta H°_{ads}$ (KJ.mol^{-1})	$\Delta S°_{ads}$ (J.mol^{-1}K^{-1})
EHGF	293	0.9897	0.0135	-23.18		15.87
	303	0.9815	0.0133	-23.93	-18.53	17.82
	313	0.9939	0.0116	-24.35		18.59
	323	0.9902	0.0064	-23.53		15.48
EDGF	293	0.9999	0.0229	-24.46		8.7030
	303	0.9995	0.0139	-24.05	-21.91	7.0627
	313	0.9949	0.0103	-24.06		6.8690
	323	0.9966	0.0101	-24.76		8.8235
EAGF	293	0.9996	0.0291	-25,03		-37,72
	303	0.9993	0.0263	-25,64	-35,51	-37,83
	313	0.9907	0.0107	-24,16		-36,58
	323	0.9834	0.0086	-24,35		-33,29
EBGF	293	0.9996	0.0111	-22,70		46,22
	303	0.9999	0.0082	-22,72	-9,156	44,76
	313	0.9999	0.0081	-23,44		45,63
	323	0.9991	0.0076	-24,02		46,01

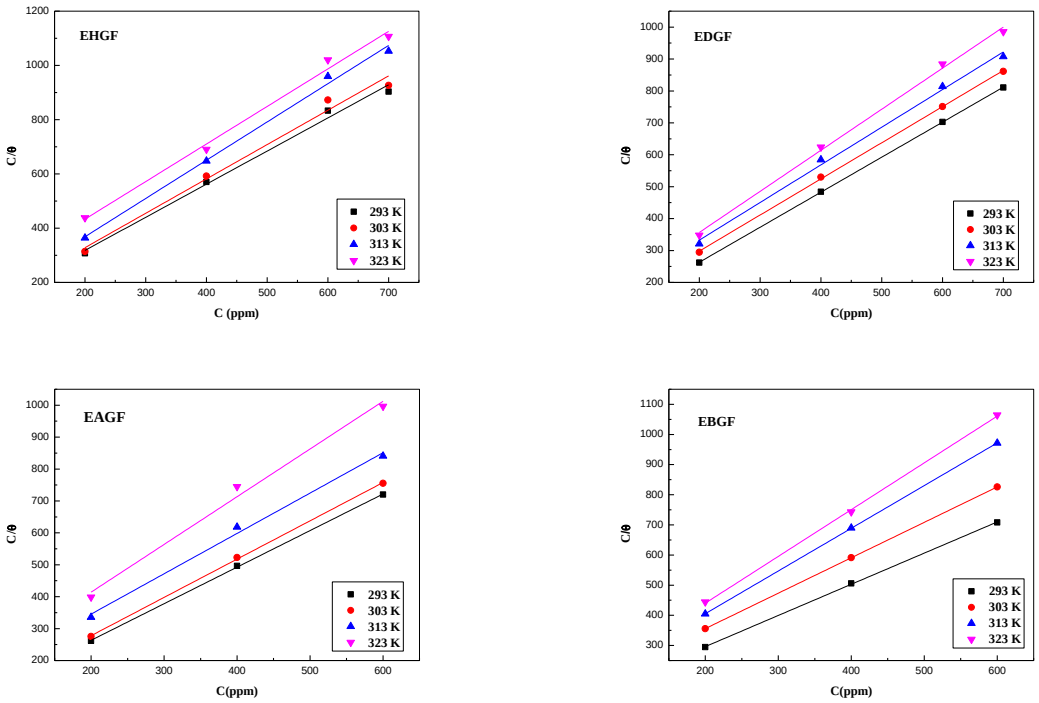


Figure IV.15: Isotherme d'adsorption de Langmuir des extraits EHGF, EDGF, EAGF et EBGF sur l'acier au carbone dans une solution de HCl 1 M à différentes températures.

D'après Les valeurs des énergies d'adsorption $\Delta G°_{ads}$, l'enthalpie $\Delta H°_{ads}$ et l'entropie $\Delta S°_{ads}$ sont illustrésdans le Tableau IV.8, les valeurs de $\Delta G°_{ads}$ se situent entre -22,70 et 25,03 KJ.mol^{-1}. Les valeurs négatives de $\Delta G°_{ads}$ indiquent que l'adsorption des molécules des extraits GF à la surface de l'acier s'est effectuée de manière spontanée pour tous les extraits testés. Selon des références antérieures [98, 126], ces valeurs corroborent un modèle d'adsorption physique, où les molécules d'inhibiteur chargées et les surfaces d'acier chargées interagissent principalement de manière électrostatique. En outre, l'observation d'une diminution de EI (%) avec l'augmentation de la température appuie également le mécanisme d'adsorption physique [73].

La valeur négative de $\Delta H°_{ads}$ indique une adsorption exothermique de l'inhibiteur, favorisant son attachement à des températures plus basses [21]. Les signes positifs d'entropie pour l'EHGF, l'EDGF et l'EBGF résultent du phénomène de substitution partielle entre les molécules d'inhibiteur et celles d'eau à la surface de l'électrode, ainsi que de l'augmentation du désordre qui accompagne la formation des réactifs à l'interface métal/solution,qui constitue la force motrice de l'adsorption des composés inhibiteurs sur la surface métallique [108, 109]. En revanche, l'entropie de l'EAGF présente un signe négatif, indiquant une diminution au cours du processus d'adsorption. Cela s'explique par le fait que les molécules d'extrait présentent un niveau élevé de désordre avant leur adsorption sur la surface de l'acier, mais qu'il diminue après leur attachement à la surface de l'acier [106, 107].

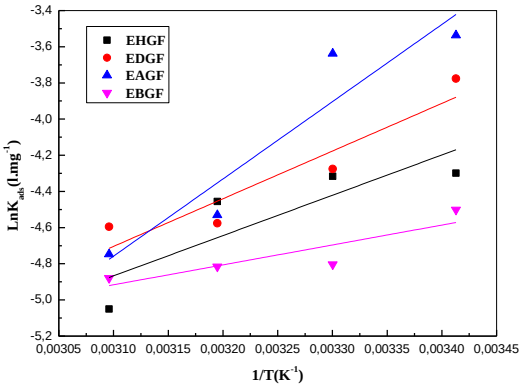


Figure IV.16: Variation de ln K_{ads} en fonction de l'inverse de la temperature.

IV.2.4. Paramètres d'activation du processus de corrosion

Figure IV.17illustre la variation de lnV_{corr} en fonction de l'inverse de la température dans la solution HCl 1M, avec ou sans extrait. L'énergie d'activation de la réaction est déterminée à partir des pentes de ces graphiques.

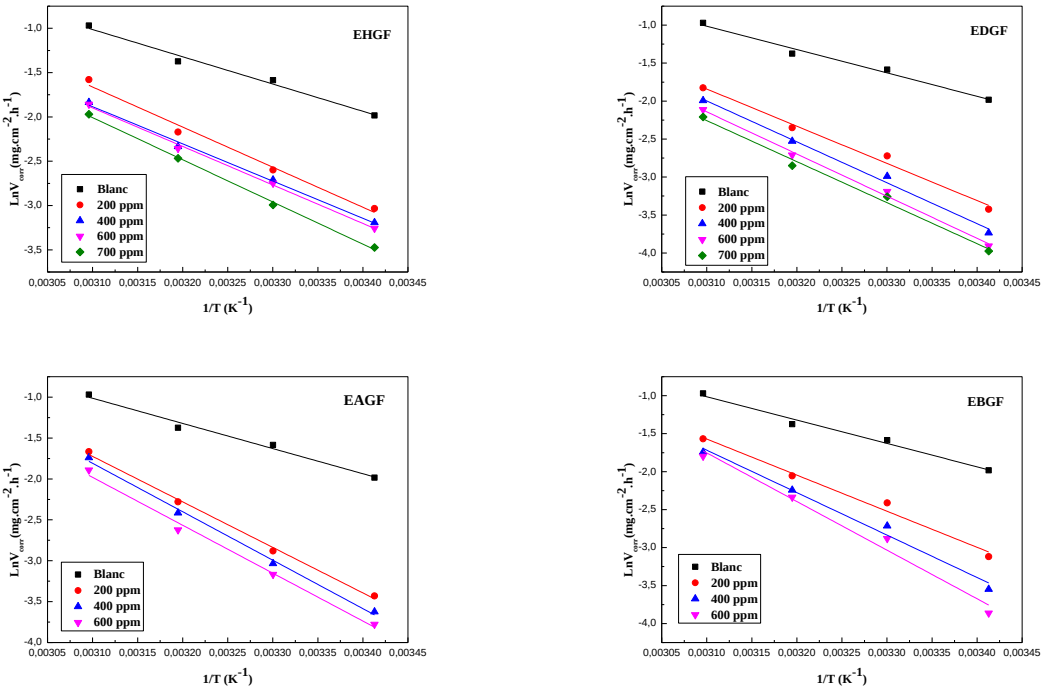


Figure IV.17: Variation de $\ln V_{corr}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour les différentes concentrations des extraits de GF.

La pente et de l'ordonnée à l'origine des tracés illustrés dans la Figure IV.18 permettent d'extraire les valeurs d'enthalpie et d'entropie d'activation.

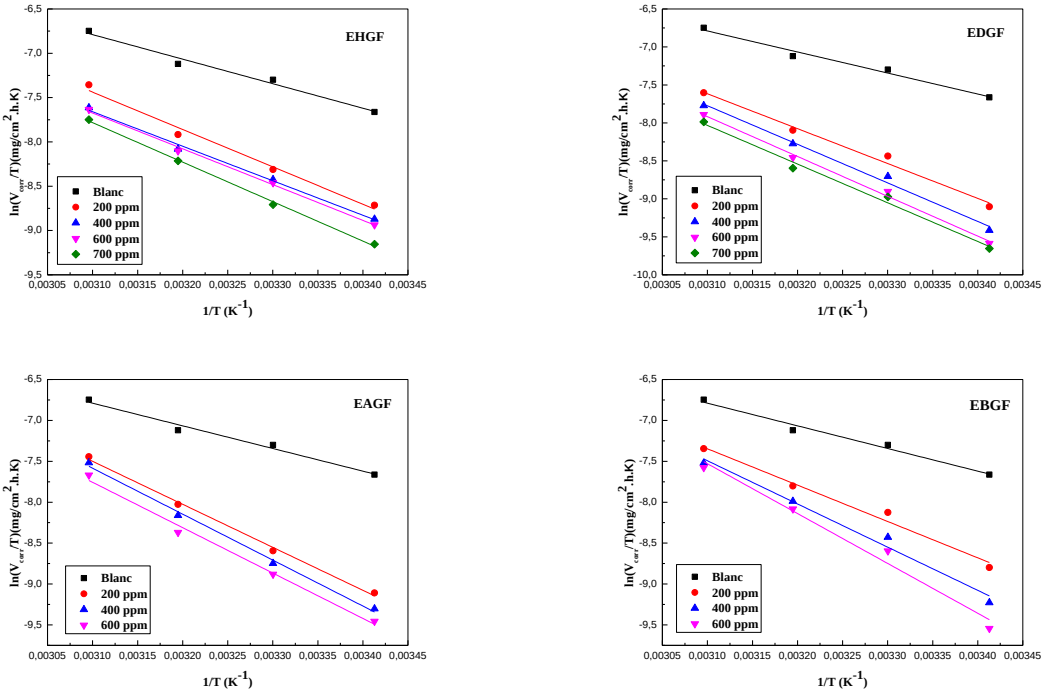


Figure IV.18: Variation de $\ln\frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour la corrosion d'acier au carbone dans HCl 1 M des extraits de GF.

Tableau IV.9: Valeurs d'activation énergétique, d'enthalpie et d'entropie d'activation.

Extrait	C (ppm)	E_a (KJ mol^{-1})	ΔH_a (KJ mol^{-1})	$10^{-1}\Delta S_a$(J mol.$^{-1}$ K^{-1})
	0	25.57	23.02	-18.26
EHGF	200	37.62	35.06	-15.06
	400	34.93	32.37	-16.08
	600	36.13	33.57	-15.72
	700	39.59	37.03	-14.74
EDGF	200	40.72	38.16	-14.25
	400	44.79	42.23	-13.12
	600	46.15	43.59	-12.82
	700	44.92	42.36	-13.29
EAGF	200	46.27	43.71	-12.43
	400	49.25	46.69	-11.58
	600	48.69	46.13	-11.90
EBGF	200	39.50	36.94	-14.40
	400	46.46	43.90	-12.37
	600	53.22	50.66	-10.30

L'analyse révèle une augmentation significative des énergies d'activation en présence d'extrait de GF, variant de 34.93 à 53.22 KJ mol^{-1} , par rapport à leur absence (25.57 KJ mol^{-1}), comme le met en évidence le Tableau IV.9. Cette constatation indique que l'énergie nécessaire pour initier la réaction de corrosion s'élève en fonction de la concentration de l'extrait de GF, indiquant ainsi une tendance à suivre le mécanisme d'adsorption physique (physisorption) [97]. Le processus de dissolution est endothermique, comme l'indiquent les signes d'enthalpie positive ΔH_a [73]. Les valeurs négatives de ΔS_a suggèrent que l'étape déterminante du taux implique une association ordonnée, plutôt qu'une dissociation, dans le complexe d'activation [113, 127].

IV.2.5. Méthodes électrochimiques

Les mêmes méthodes électrochimiques ont été appliquées afin d'évaluer l'effet inhibiteur de divers extraits de la plante GF sur la protection contre la corrosion de l'acier API 5L-X60 dans une solution d'acide chlorhydrique à 1M.

IV.2.5.1. Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps

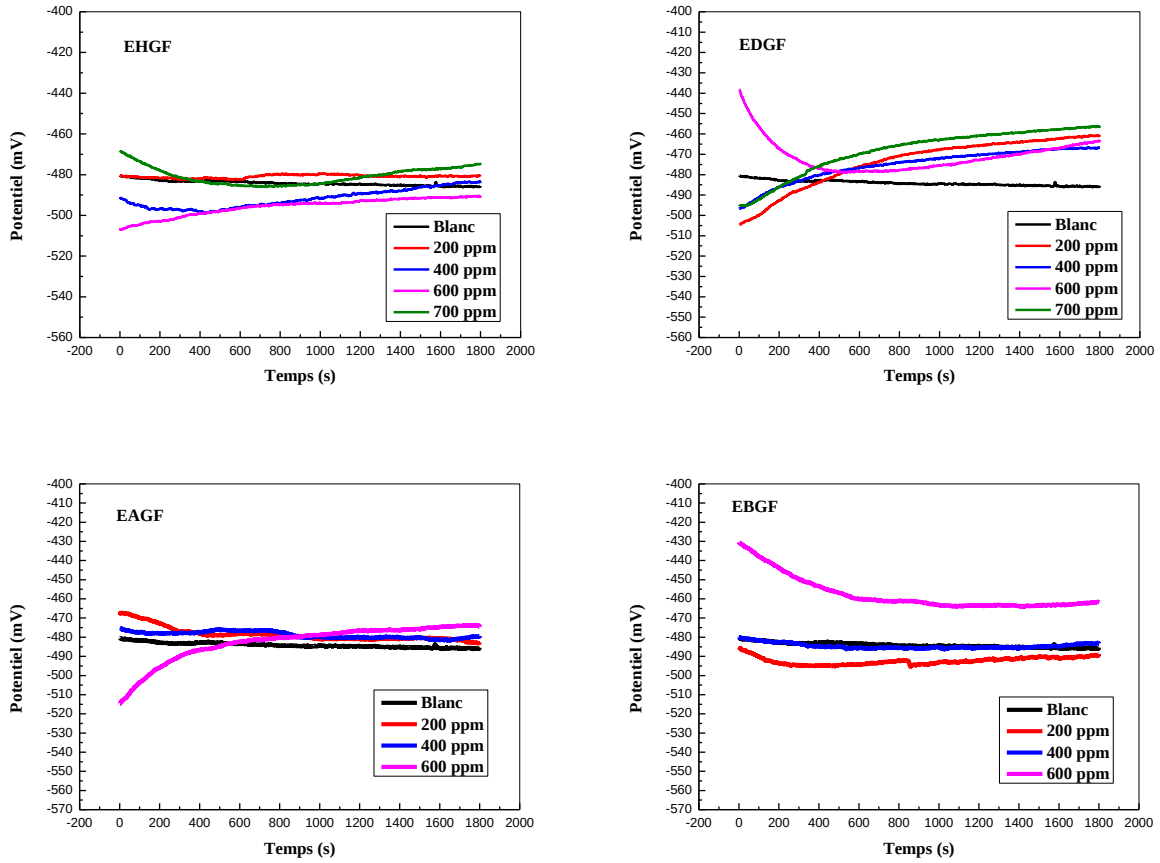


Figure IV.19: Variation du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps en absence et en présence des concentrations de la plante GF.

La Figure IV.19 illustre l'évolution l'E_{OCP} en fonction du temps, suite à une immersion de 30 minutes, tant en présence qu'en l'absence de différentes concentrations d'extraits de la plante GF. Il est remarquable de constater que l'E_{OCP} maintient une stabilité remarquablepour toutes les concentrations testées, ce qui suggère que l'électrode de travail parvient à atteindre un état stable.

IV.2.5. 2. Courbes de polarisation

La Figure IV.20 affiche les courbes de polarisation potentiodynamique del'acier au carbone dans une solution de HCl 1M, en l'absence et en présence de différentes concentrations des extraits de GF.

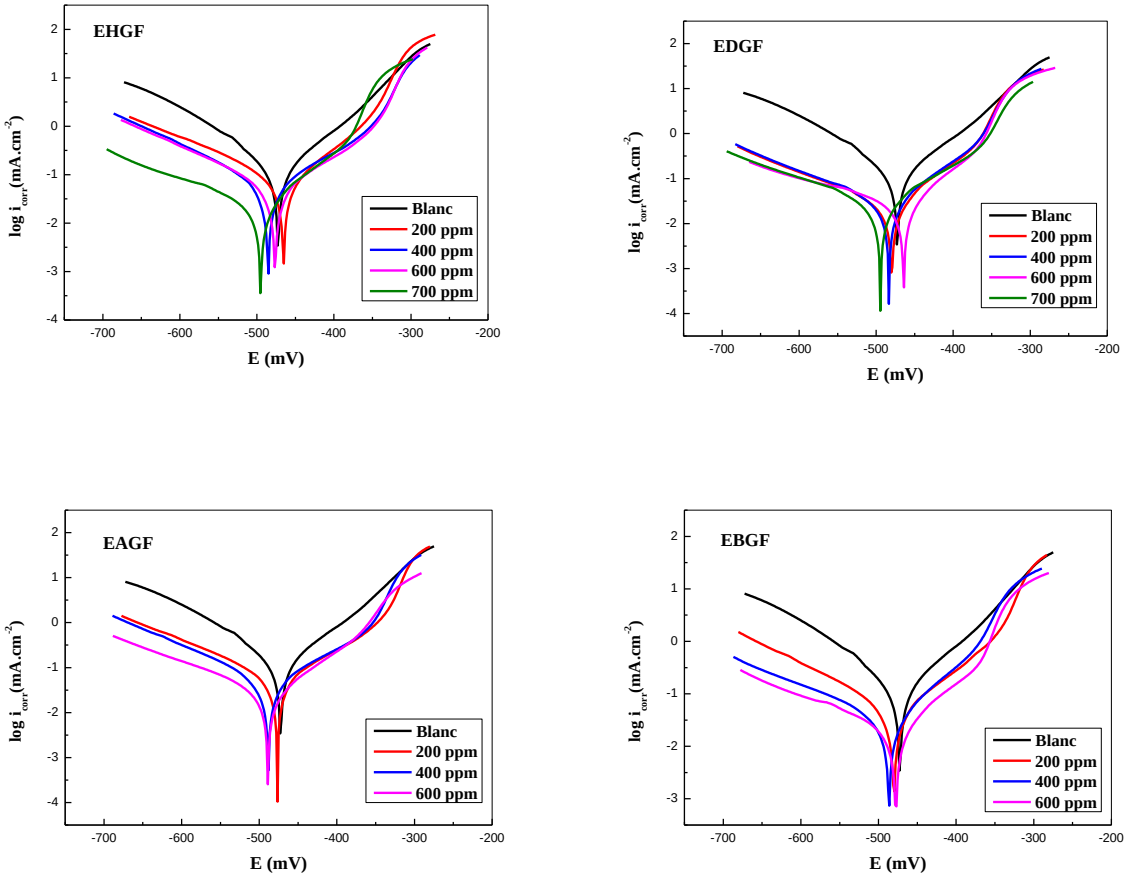


Figure IV.20: Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier API 5L-X60 dans HCl 1M sans et avec différentes concentrations des extraits de GF.

La variation des concentrations d'extrait de GF exerce un effet notable sur les courbes anodiques et cathodiques, provoquant un déplacement vers des densités de courant réduites. Ce déplacement est très probablement provoqué par l'absorption des composés organiques présents dans les extraits sur les sites actifs de la surface de l'acier, ce qui ralentit à la fois les réactions de dissolution métallique et de dégagement d'hydrogène, retardant ainsi le processus de corrosion [106]. Les paramètres de polarisation sont répertoriés dans le Tableau IV.10.

Tableau IV.10: Paramètres de polarisation de la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M, en absence et en présence de différentes concentrations d'extraits de GF.

Extrait	C (ppm)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm²)	β_a (mV/ dec)	$-\beta_c$ (mV / dec)	EI (%)
	0	472.5	0.1430	75.9	101.0	/
EHGF	200	465.4	0.0650	58.9	128.9	54.54
	400	485.5	0.0449	65.6	119.4	68.60
	600	476.5	0.0388	58.7	124.6	72.86
	700	495.1	0.0273	61.3	213.0	80.90
EDGF	200	479.8	0.0253	83.2	161.6	82.30
	400	483.4	0.0245	54.5	147.4	82.86
	600	464.3	0.0195	71.2	154.3	86.36
	700	494.4	0.0183	92.7	149.4	87.20
EAGF	200	476.6	0.0424	58.2	126.9	70.34
	400	488.2	0.0352	59.8	120.3	75.38
	600	488.8	0.0228	88.7	148.3	84.05
EBGF	200	480.2	0.0422	64.2	129.1	70.48
	400	486.5	0.0360	64.5	183.4	74.82
	600	477.8	0.0182	84.7	158.7	87.27

D'après les résultats présentés dans le Tableau IV.10, la présence de différentes concentrations d'extraits n'entraîne pas de modification significative du potentiel de corrosion, ce qui indique que les extraits de GF agissent comme des inhibiteurs de type mixte [106]. Il a été observé que la densité de courant de corrosion (icorr) diminue à mesure que la concentration des extraits augmente, ce qui s'explique par la formation d'une couche adsorbée de molécules inhibitrices à la surface de l'acier au carbone, bloquant ainsi le processus de corrosion [2]. Lorsque des concentrations d'inhibiteurs de 700 ppm d'extraits de l'EHGF et de l'EDGF et de 600 ppm d'extraits d'EAGF et de l'EBGF ont été utilisées, l'efficacité inhibitrice de ces extraits s'est avérée être respectivement de 80.90 %, 87.20 %, 84.05 % et 87.27 %.

IV.2.5. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La Figure IV.21 présente les diagrammes de Nyquist correspondant à l'acier immergé dans HCl 1M, en l'absence et en présence de différentes concentrations d'extraits, permettant d'évaluer l'effet inhibiteur de ces extraits sur le comportement électrochimique du matériau.

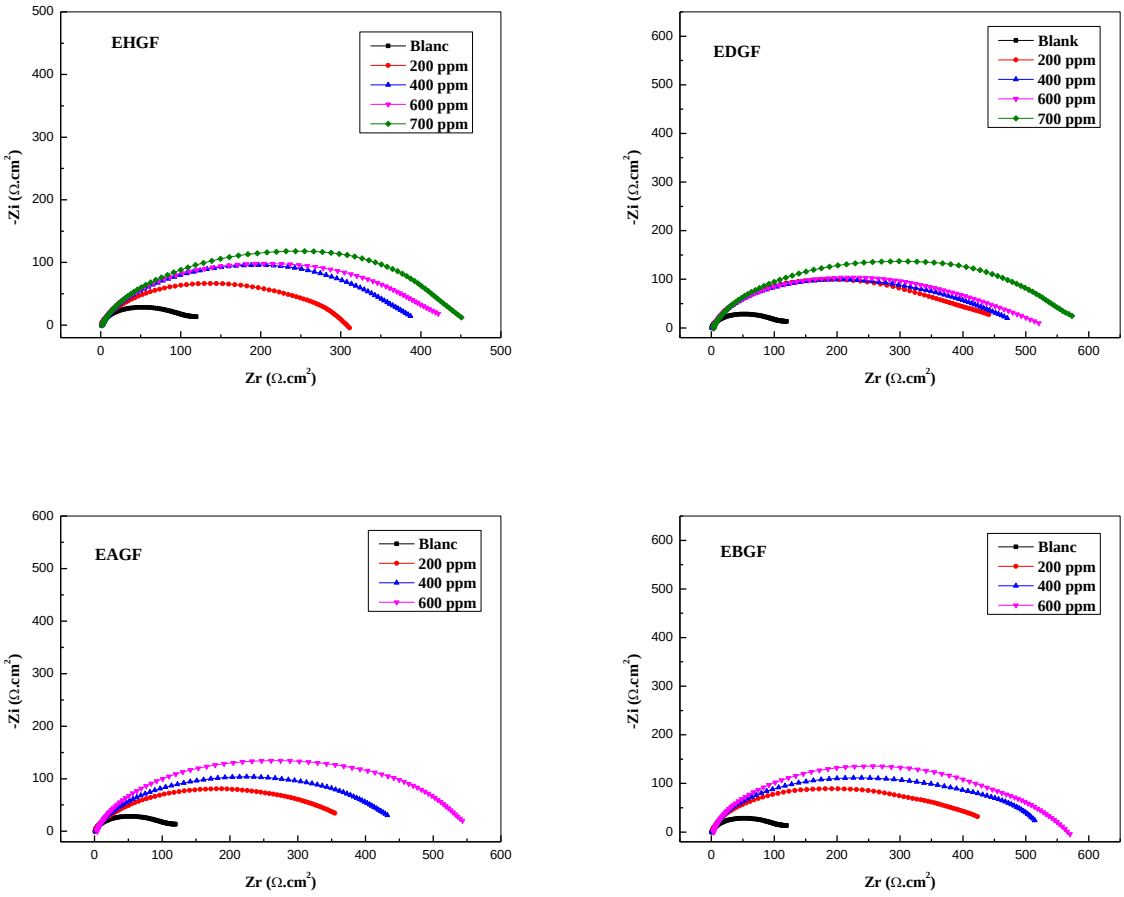


Figure IV.21: Diagrammes de Nyquist pour API 5L-X60 dans HCl 1M avec et sans ajout des extraits de GF à différentes concentrations.

Les tracés de Nyquist (Figure IV.21) obtenus dans l'étude ont une forme semi-circulaire pour toutes les concentrations testées, ce qui révèle que la corrosion est principalement contrôlée par des phénomènes de transfert de charge. Bien que la morphologie des courbes reste similaire, le diamètre des demi-cercles s'accroît avec l'augmentation des concentrations d'extraits de la plante GF dans la solution corrosive, indiquant une amélioration de la résistance à la corrosion. Cette augmentation devient plus prononcée avec l'accroissement de la concentration des inhibiteurs, suggérant que les molécules inhibitrices s'adsorbent sur la surface du métal [128]. Toutefois, les boucles obtenues ne correspondent pas à des demi-cercles parfaits, en raison de la rugosité et de l'inhomogénéité de la surface métallique, qui entraînent un phénomène de dispersion en fréquence [17]. Par conséquent, la capacité est généralement remplacée par un élément à phase constante (CPE) en raison de la réponse en fréquence non idéale [76].

Le circuit équivalent adapté, présenté en Figure IV.22, comprend trois composants principaux:"la résistance de la solution" (R_s), "la résistance de la solution" (R_{ct}) et "un élément à phase constante" (CPE) qui modélise la capacité de la double couche électrique.

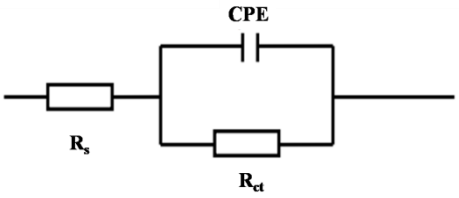


Figure IV.22 : CEE pour la modélisation de boucle capacitive.

EI (%)et les paramètres électrochimiques obtenus par SIE pour diverses concentrations d'extrait sont présentés dans le Tableau IV.11.

Tableau IV.11: Paramètres d'impédance pour la corrosion de l'acier au carbone dans 1M HCl en absence et en présence de diverses concentrations d'extraits de GF.

Extrait	C (ppm)	$R_{ct}(\Omega.cm^2)$	$10^{-5}Q\ (S^n\Omega^{-1}cm^{-2})$	n	$C_{dc}(\mu Fcm^{-2})$	EI %
	0	119.2	77.8	0.572	132.30	/
EHGF	200	301.5	43.0	0.541	76.30	60.46
	400	396.9	31.3	0.581	70.17	69.96
	600	433.2	27.8	0.559	52.48	72.48
	700	463.1	22.1	0.608	51.13	74.26
EDGF	200	429.2	37.4	0.552	85.23	72.22
	400	462.5	36.1	0.518	68.40	74.22
	600	506.9	34.2	0.467	46.70	76.48
	700	599.3	18.9	0.564	35.27	80.11
EAGF	200	393.8	43.2	0.492	69.83	69.73
	400	454.1	29.3	0.579	68.20	73.75
	600	559.1	17.3	0.586	33.38	78.68
EBGF	200	436.7	35.9	0.516	63.59	72.70
	400	532.2	27.5	0.543	55.14	77.60
	600	561.0	14.9	0.606	29.90	78.75

Tableau IV.11 montre qu'à mesure que les concentrations d'extraits de plante augmentent, la R_{ct} augmente également, ce qui indique une amélioration de l'efficacité des propriétés anticorrosives. Cela est dû au processus d'adsorption, au cours duquel les molécules d'extraits de plantes adhèrent à la surface de l'électrode, créant ainsi une couche protectrice qui l'isole de l'environnement corrosif. Cette couche isole l'électrode de l'environnement corrosif, offrant une protection contre la corrosion [129].

Selon les données fournies dans le Tableau IV.11, il est évident aussi que les valeurs de C_{dc} diminuent à mesure que les concentrations d'extraits de plante augmentent. Cette observation s'appuie sur le modèle de Helmholtz, qui considère que la double couche électrique est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche, c'est-à-dire aux variations de surface (Eq. IV.10) [101, 130].

$$C_{dc} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{d} S \qquad \textbf{IV.10}$$

Où : **d** est "l'épaisseur du film", **S** est "la surface de l'électrode", $\boldsymbol{\varepsilon_0}$ est "la permittivité de l'air" et $\boldsymbol{\varepsilon}$ est "la constante diélectrique locale".

La réduction de la valeur de C_{dc} est essentiellement due au remplacement des molécules d'eau adsorbées à la surface du métal par des molécules inhibitrices. Cette diminution est notamment due à la constante diélectrique plus faible des molécules inhibitrices en comparaison avec celle de l'eau. Ces observations suggèrent un rôle crucial des molécules inhibitrices une fois qu'elles sont adsorbées à l'interface entre la solution et le métal[101].

IV.2.6. Microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS)

La Figure IV.23 et le Tableau IV.12 illustrent respectivement les morphologies observées par MEB, ainsi que les spectres EDS, les spectres et la composition chimique des échantillons avant et après une immersion de 2 heures dans des solutions de HCl, avec et sans inhibiteur.

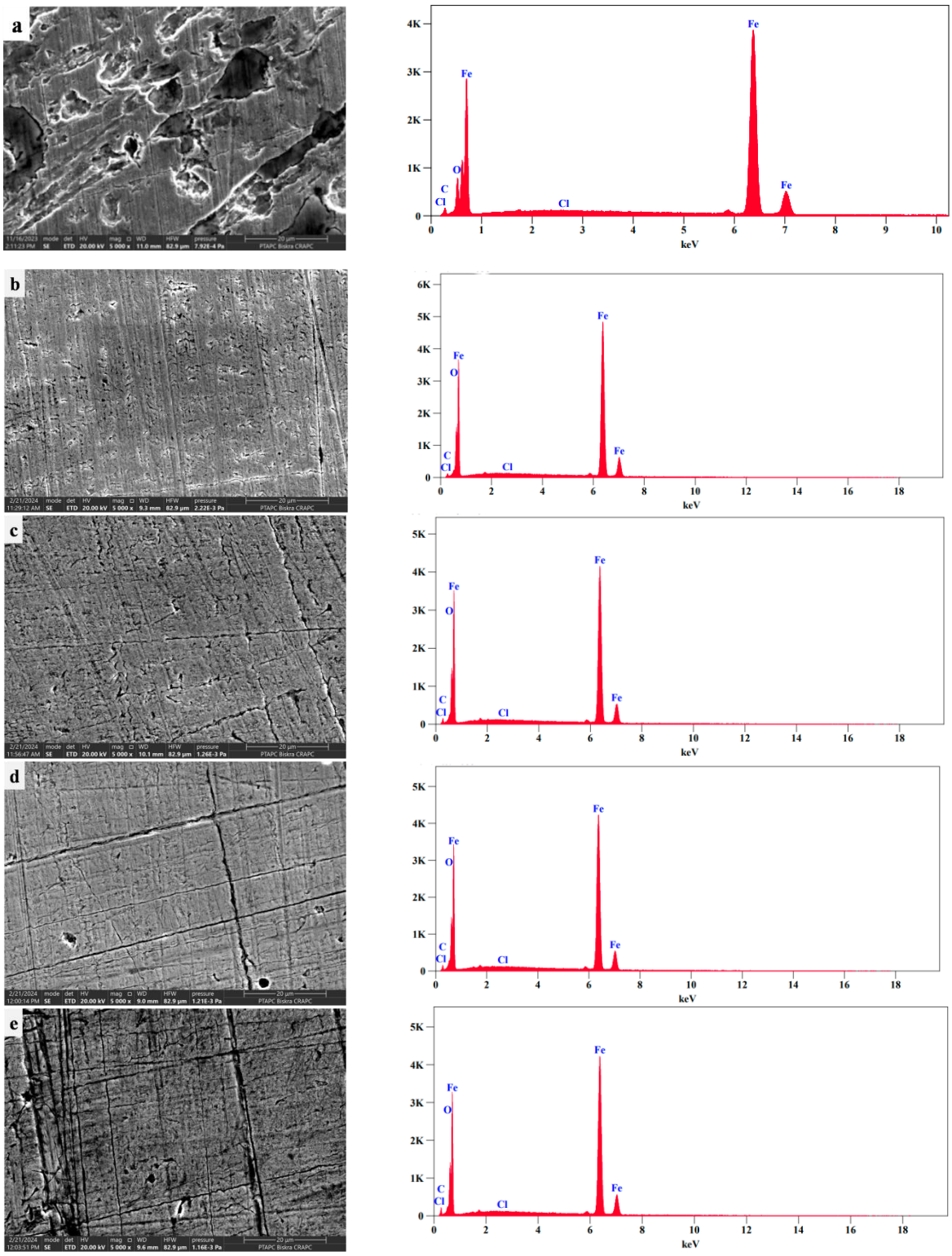


Figure IV.23: MEB/EDS d'acier au carbone immergé dans HCl 1M : a) sans extrait ; avec : b) 700 ppm d'EHGF, c) 700 ppm d'EDGF, d) 600 ppm d'EAGF, et e) 600 ppm d'EBGF.

D'après la Figure IV.23, il est évident que les micrographies MEB de l'échantillon d'acier qui a été plongé dans la solution de HCl 1M sans inhibiteur avaient une surface rugueuse, cela révèle des dommages de la surface dus à l'attaque corrosive. Cependant, les

échantillons d'aciers immergés dans des solutions comportant des concentrations optimales de chaque extrait présentaient moins de dommages en surface, montrant un effet positif de l'inhibiteur sur la réduction de la corrosion [131].

Tableau IV.12: Composition chimique de l'acier au carbone immergé dans une solution de HCl 1M sans et avec l'ajout de la concentration optimale pour chaque extrait de GF.

		Fe	C	O	Cl
HCl 1M	**% en masse**	94.37	2.20	3.37	0.06
	% atomique	81.05	8.77	10.10	0.08
EHGF	**% en masse**	98.85	1.09	0.00	0.07
	% atomique	95.04	4.86	0.00	0.10
EDGF	**% en masse**	98.54	1.43	0.00	0.03
	% atomique	93.65	6.30	0.00	0.05
EAGF	**% en masse**	98.57	1.43	0.00	0.00
	% atomique	93.68	6.32	0.00	0.00
EBGF	**% en masse**	98.31	1.69	0.00	0.00
	% atomique	92.60	7.40	0.00	0.00

En se basant sur l'analyse de la Figure IV.23 et du Tableau IV.12, il est clair que les spectres des échantillons traités avec des inhibiteurs révèlent une diminution significative des pics de fer par rapport à ceux de l'échantillon d'acier au carbone non traité. Cette réduction de la concentration en fer peut être attribuée à la dissolution du fer en l'absence des divers extraits végétaux, ce qui entraîne la formation d'oxydes et d'hydroxydes de fer à la surface du métal [132]. Cette observation est corroborée par la présence d'oxygène dans le cas de l'échantillon d'acier au carbone non traité, qui est absente lorsque des extraits de plantes sont ajoutés. Ceci peut être expliqué par la formation d'un film barrière résultant de l'adsorption de molécules inhibitrices [124].

Partie 2

Les alcaloïdes, composés organiques contenant au moins un atome d'azote. Ils se sont révélés avoir un certain potentiel en tant qu'inhibiteurs de corrosion grâce à leur structure et à leurs propriétés chimiques.

Dans cette section, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de l'effet inhibiteur de l'extrait alcaloïde de la plante *Glaucium flavum* (EALGF) sous des conditions identiques.

IV.2.7. Étude de l'effet inhibiteur de l'extrait d'alcaloïde de la plante GF

IV.2.7.1. Potentiel en circuit ouvert

La Figure IV.24 présente l'évolution de Eocp de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1M, en l'absence et en présence de diverses concentrations d'EALGF à 298 K.Avec l'ajout d'EALGF, le potentiel en circuit ouvert semble augmenter au fil du temps puis se stabiliser progressivement, se déplaçant dans une direction plus noble, ce qui indique que l'EALGF contrôle principalement les réactions anodiques de dissolution du métal [133].

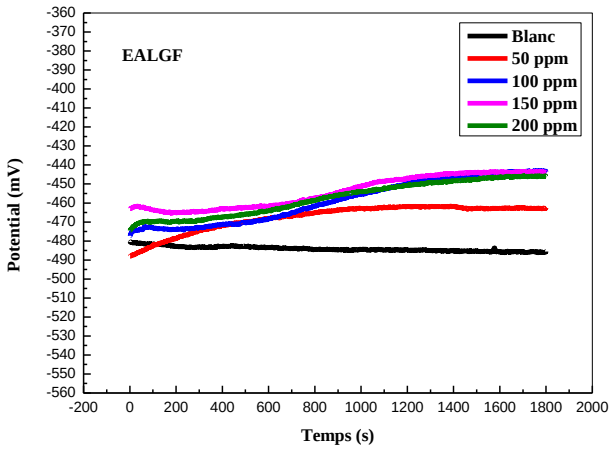


Figure IV.24: Variation du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps d'immersion dans une solution de HCl 1M avec et sans différentes concentrations d'EALGF.

IV.2.7.2. Mesures de polarisation potentiodynamique

La Figure IV.25 présente le profil de polarisation potentiodynamique enregistré lors de l'application de l'EALGF en tant qu'inhibiteur de corrosion.

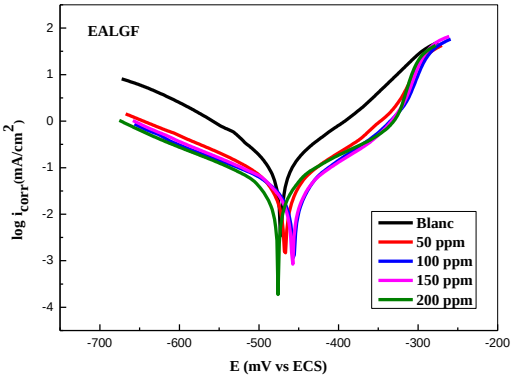


Figure IV.25: Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1 M, avec et sans différentes concentrations d'EALGF.

En examinant la Figure IV.25, il apparaît que l'ajout de diverses concentrations d'AEGF dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M modifie simultanément les segments cathodiques et anodiques des courbes de polarisation, entraînant une réduction des densités de courant. Ce phénomène indique que l'adsorption des inhibiteurs sur la surface de l'acier forme une couche protectrice qui freine les réactions électrochimiques tant au niveau cathodique qu'anodique en milieu acide, expliquant ainsi l'effet inhibiteur des extraits sur la corrosion [16, 106].

Tableau IV.13: Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations d'EALGF.

C (ppm)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm²)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV /dec)	EI(%)
0	472.5	0.1430	75.9	101.0	/
50	467.3	0.0423	59.4	126.8	70.42
100	456.3	0.0357	86.1	154.8	75.03
150	458.0	0.0337	97.7	136.4	76.03
200	475.9	0.0314	105.1	133.2	78.04

D'après les données du Tableau IV.13, la densité de courant de corrosion (i_{corr}) décroît à mesure que la concentration d'inhibiteur augmente, atteignant une valeur minimale de 0.0314 mA/cm² à une concentration de 200 ppm, avec une efficacité inhibitrice de 78.04 %. Cette augmentation indique que les molécules d'inhibiteur issues de l'extrait forment une couche adsorbée à la surface de l'acier au carbone, inhibant ainsi le processus de corrosion [2].

Il convient également de souligner que le déplacement de Ecorr est inférieur à 85 mV, ce qui démontre la nature mixte de l'inhibiteur [119]. De plus, les valeurs de β_a et β_c ne suivent pas un schéma cohérent d'augmentation ou de diminution, ce qui reflète le mode d'inhibition mixte [134].

IV.2.7.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La Figure IV.26 présente les diagrammes de Nyquist de l'électrode enregistrés lors de l'utilisation de l'EALGF en tant qu'inhibiteur de corrosion.

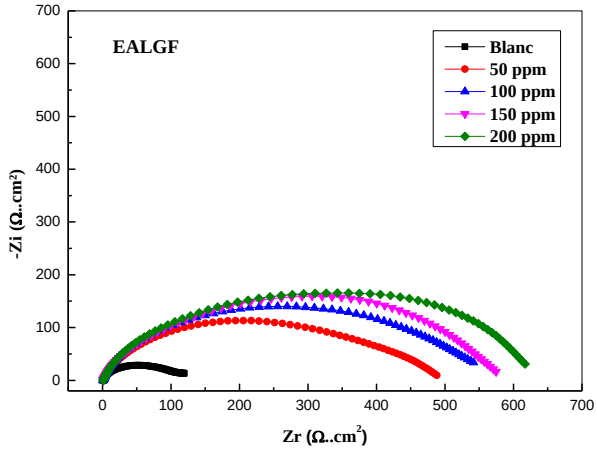


Figure IV.26: Diagrammes de Nyquist lors de l'utilisation de l'EALGF en tant qu'inhibiteur de corrosion.

Comme on le voit dans la Figure IV.26, les spectres d'impédance présentent une unique boucle capacitive, ce qui indique que la corrosion de l'acier est principalement régie par un mécanisme de transfert de charge [73]. De plus, la déviation des diagrammes de Nyquist par rapport à un demi-cercle parfait s'explique généralement par la dispersion en fréquence et les inhomogénéités de surface [135]. L'ajout d'EALGF à la solution corrosive n'affecte pas l'apparence du diagramme d'impédance, suggérant que l'acier au carbone subit un processus de corrosion similaire [136]. Cependant, lorsque différentes concentrations d'EALGF sont ajoutées à la solution agressive, le diamètre du diagramme de Nyquist augmente, indiquant une résistance à la corrosion améliorée du métal, probablement liée à l'adsorption des molécules inhibitrices à sa surface [135, 136].

Le Tableau IV.14 regroupe les paramètres électrochimiques ainsi que l'efficacité inhibitrice (EI%) obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique, en se basant sur le circuit équivalent utilisé, pour différentes concentrations d'EALGF.

Tableau IV.14: Paramètres d'impédance pour la corrosion de l'acier au carbone lors de l'application de l'EALGF en tant qu'inhibiteur de corrosion.

C (ppm)	$R_{tc}(\Omega.cm^2)$	10^{-5} Q ($S^n\Omega^{-1}cm^{-2}$)	n	$C_{dc}(\mu F cm^{-2})$	EI %
0	119.2	77.8	0.572	132.30	/
50	484.3	25.9	0.0586	60.27	75.39
100	544.0	20.1	0.6080	48.60	78.09
150	579.9	15.7	0.6500	43.53	79.44
200	628.9	15.0	0.6500	42.32	81.05

Selon les paramètres de Tableau IV.14, les valeurs de la résistance au transfert de charge (R_{tc}) augmentent avec la concentration d'inhibiteur, atteignant un maximum de 81.05 % à 200 ppm, ce qui indique que les molécules d'inhibiteur assurent une couverture significative de la surface grâce à une liaison forte avec la surface métallique [137]. Simultanément, une élévation de la concentration d'inhibiteur entraîne une réduction des valeurs de la capacité de la double couche (C_{dc}). Ce comportement s'explique par l'adsorption des molécules d'inhibiteur à la surface de l'acier au carbone, conduisant à la formation d'une couche protectrice qui limite le nombre de sites actifs susceptibles de subir la corrosion[2, 15].

IV.2.7.4. Petre de poids

Le Tableau IV.15 rassemble les paramètres de corrosion obtenus à partir des mesures de perte de poids pour différentes concentrations d'inhibiteur et à diverses températures.

Selon le Tableau IV.15 et les Figures IV.27 et IV.28, la concentration croissante d'inhibiteur diminue le V_{corr} et augmente EI(%). L'efficacité d'inhibition de la corrosion la plus élevée était de 85.39 % , obtenue à 200 ppm.

D'après la littérature [51, 98], l'augmentation de l'efficacité inhibitrice avec la concentration d'inhibiteur s'explique par l'adsorption progressive des molécules d'inhibiteur à la surface métallique, ce qui ralentit le processus de dissolution. D'autre part, l'augmentation du V_{corr} avec la température est généralement attribuée au taux de dissolution plus élevé du métal, ce qui augmenterait la susceptibilité du métal à la corrosion.

Tableau IV.15: Les paramètres de corrosion obtenus par gravimétrielors de l'utilisation de l'EALGF comme inhibiteur de corrosion.

	293 K			303 K			313 K			323 K		
C_{ppm}	V_{corr}	θ	EI %	V_{corr}	θ	EI %	V_{corr}	θ	EI %	V_{corr}	θ	EI %
0	0.1376	-	-	0.2049	-	-	0.2530	-	-	0.3793	-	-
50	0.0464	0.6628	66.28	0.0843	0.5886	58.86	0.1182	0.5328	53.28	0.1958	0.4838	48.38
100	0.0378	0.7252	72.52	0.0716	0.6505	65.05	0.1019	0.5972	59.72	0.1698	0.5523	55.23
150	0.0307	0.7769	77.69	0.0607	0.7037	70.37	0.0886	0.6498	64.98	0.1553	0.5907	59.07
200	0.0201	0.8539	85.39	0.0490	0.7608	76.08	0.0808	0.6806	68.06	0.1410	0.6282	62.82

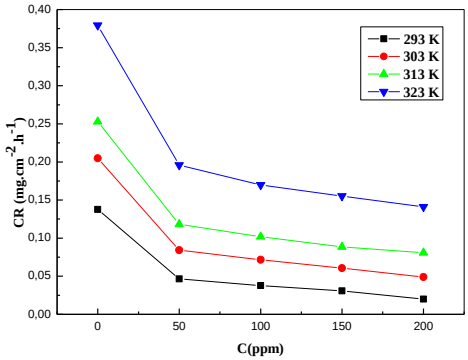


Figure IV.27: Variation du taux de corrosion en fonction de différentes concentrations d'EALGF.

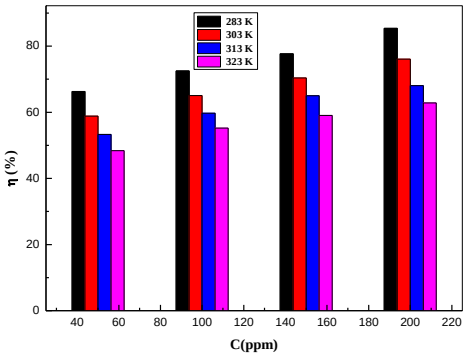


Figure IV.28: Influence de la température et de la concentration sur EI% de l'EALGF.

IV.2.7.5. Isotherme d'adsorption et paramètres thermodynamiques

Les isothermes de Langmuir, Temkin et Freundlich ont été testés pour déterminer le type d'adsorption correspondant à l'étude actuelle ; le meilleur ajustement graphique a été trouvé avec Langmuir.

La constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) a été déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de l'isotherme de Langmuir (Figure IV.30). Comme le montre le Tableau IV.16 qui regroupe les paramètres thermodynamiques, cela révèle que les valeurs de K_{ads} diminuent lorsque la température augmente, suggérant ainsi un phénomène de désorption des inhibiteurs adsorbés à la surface du métal [16].

Tableau IV.16: Paramètres thermodynamiques.

Température (K)	r^2	K_{ads} (l.mg^{-1})	$\Delta G°_{ads}$ (KJ.mol^{-1})	$\Delta H°_{ads}$ (KJ.mol^{-1})	$\Delta S°_{ads}$ (J.mol^{-1}K^{-1})
293	0.9878	0.03666	-25.60		67.78
303	0.9923	0.03292	-26.20	-5.738	67.53
313	0.9977	0.03263	-27.04		68.05
323	0.9974	0.02882	-27.57		67.59

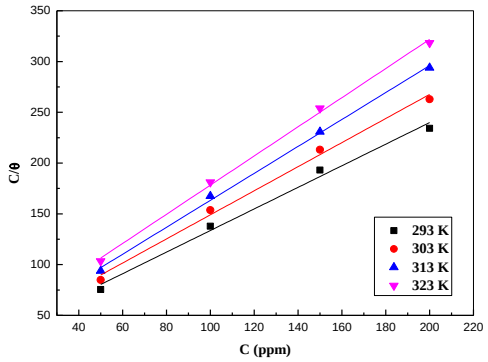


Figure IV.29: Isotherme d'adsorption de Langmuir de l'EALGF sur l'acier au carbone dans une solution de HCl 1M à différentes températures.

D'après le Tableau IV.16, les valeurs de $\Delta G°_{ads}$ sont négatives, indiquant que le processus d'adsorption sur la surface de l'acier au carbone est spontané[2]. Les valeurs calculées de $\Delta G°_{ads}$ dans cette étude allaient entre -25.60 KJ.mol-1 et -27.57 KJ.mol^{-1}, indiquant que l'extrait s'adsorbe physiquement sur la surface métallique à différentes températures [104].

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption offrent des informations précieuses sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Dans cette étude, la valeur de $\Delta H°_{ads}$ est, égale à -5.738KJ.mol^{-1}, indique une adsorption exothermique, ce qui corrobore l'hypothèse d'une adsorption physique de l'extrait à la surface de l'acier [104, 105].

Le signe positif de l'entropie d'adsorption pour l'EALGF peut s'expliquer par un mécanisme de quasi-substitution, où les molécules d'inhibiteur remplacent partiellement les molécules d'eau adsorbées à la surface de l'acier. De plus, cela peut être attribué à une augmentation du désordre provoqué par la formation de réactifs à l'interface métal/solution, responsable de l'adsorption des composés inhibiteurs sur les surfaces métalliques [108, 109].

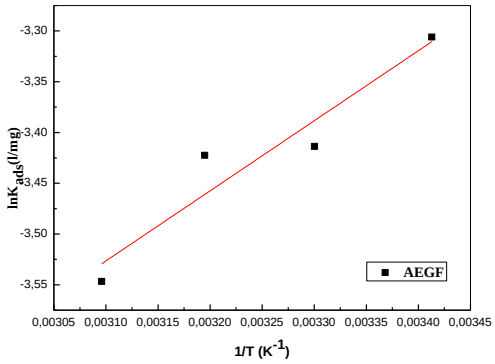


Figure IV.30: Variation de ln K_{ads} en fonction de l'inverse de la température.

IV.2.7.6. Paramètres d'activation du processus de corrosion

La Figure IV.31illustre comment la température de la solution HCl 1M évolue en fonction du logarithme du taux de corrosion (lnV_{corr}), avec et sans extrait ajouté. Pour les différentes concentrations d'inhibiteurs, les pentes des droites $-\frac{E_a}{R}$ sont utilisées pour calculer les énergies apparentes d'activation.

Les valeurs d'énergie d'activation obtenues dans la présente étude, répertoriées dans le Tableau IV.17, vont de 36.67 KJ mol^{-1} à 50.05 KJ mol^{-1} en présence d'EALGF à différentes concentrations, des valeurs supérieures à celle mesurée sans inhibiteur (25.57KJ mol^{-1}). Cette augmentation de l'énergie d'activation s'explique par l'adsorption physique de l'inhibiteur à la surface de l'acier, tandis que la diminution de l'adsorption avec l'élévation de la température résulte d'une désorption accrue de l'inhibiteur à des températures plus élevées [110-112].

La variation du $\ln\frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de l'inverse de la température $\frac{1}{T}$ C'est une droite (FigureIV.32) de pente $-\frac{\Delta H°_a}{R}$ et l'ordonnée à l'origine est égale à $\ln\frac{R}{N_a h}+\frac{\Delta S°_a}{R}$.

Les valeurs des enthalpies et des entropies d'activation sont présentées dans le Tableau IV.17. Les enthalpies d'activation positives ($\Delta H°_a$) indiquent que le processus de dissolution de l'acier est de nature endothermique [138]. En revanche, l'entropie d'activation $\Delta S°_a$ de l'EALGF a révélé que l'étape d'activation déterminant le taux représente une association plutôt qu'une dissociation, indiquant que le trouble est réduit [16].

Tableau IV.17: Paramètres d'activation pour l'acier au carbone dans HCl 1M pour différentes concentrations de l'EALGF.

C (ppm)	E_a (KJ mol^{-1})	ΔH_a (KJ mol^{-1})	$10^{-1}\Delta S_a$(J mol.$^{-1}$ K^{-1})
0	25.57	23.02	-18.26
50	36.67	34.11	-15.36
100	38.28	35.72	-14.97
150	41.27	38.72	-14.12
200	50.05	47.50	-11.44

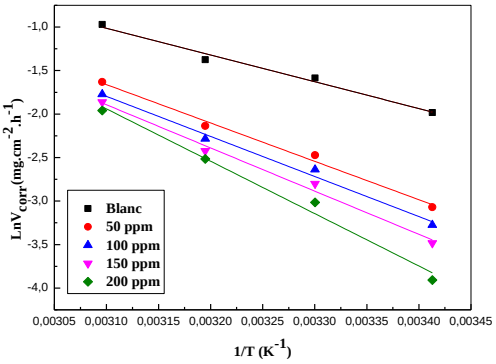


Figure IV.31: Tracés d'Arrhenius de LnV_{corr} versus $\frac{1}{T}$ pour la corrosion de l'acier dans HCl 1M de différentes concentrations d'EALGF.

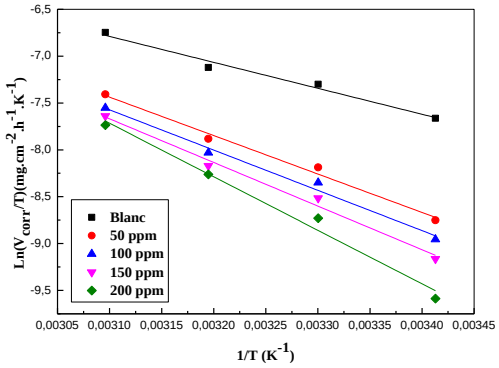


Figure IV.32: Courbes d'Arrhenius de $\ln\frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$pour la corrosion de l'acier dans HCl 1 M de différentes concentrations d'EALGF.

IV.2.7.7. Microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un système de spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS)

La morphologie de surface des échantillons d'acier au carbone a été examinée à l'aide d'analyses MEB et EDS pour identifier les éléments présents dans les surfaces métalliques corrodées et inhibées. La Figure IV.33 et le Tableau IV.18 décrivent les morphologies, les spectres et la composition chimique résultants avant et après 2 heures d'immersion dans des solutions de HCl avec et sans inhibition.

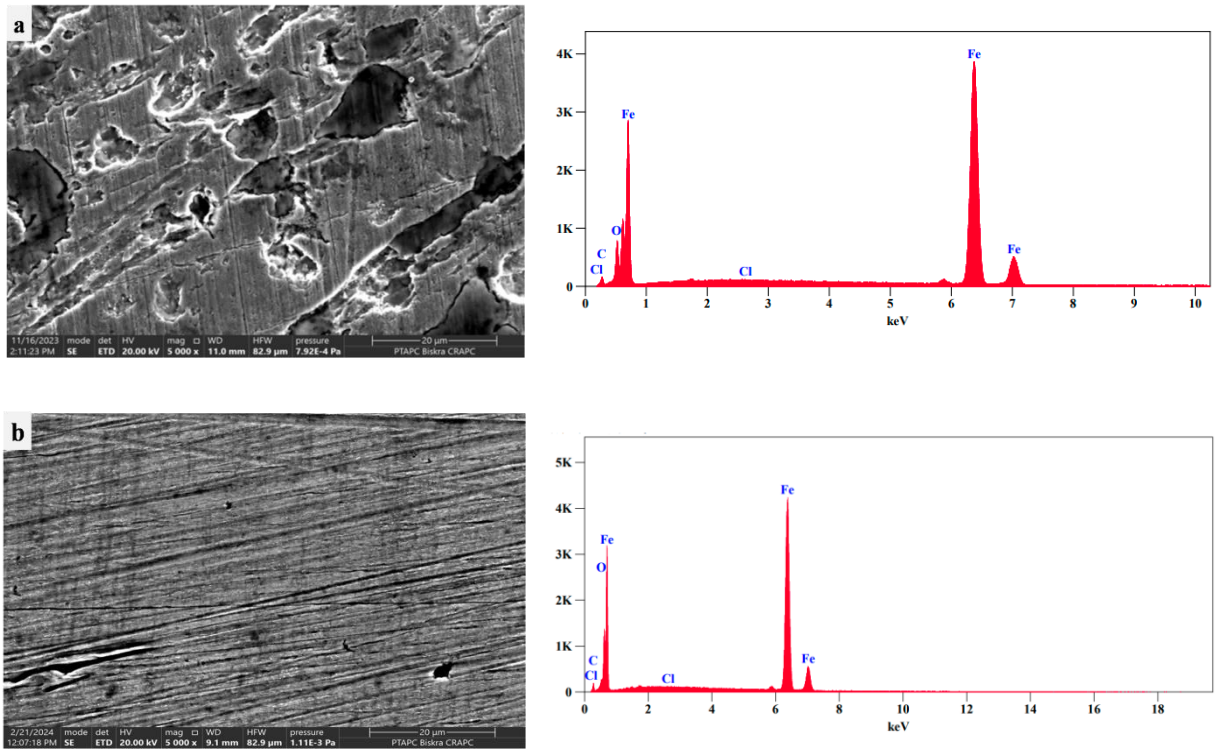


Figure IV.33: Images MEB/EDS de l'acier au carbone immergé dans : a) une solution de HCl 1 M ; et dans une solution de HCl 1M contenant : b) 200 ppm d'EALGF.

Tableau IV.18: Composition chimique du API 5L-X60 en HCl 1M sans et avec l'ajout de 200 ppm d'EAGF.

		Fe	C	O	Cl
HCl 1M	**% en masse**	94.37	2.20	3.37	0.06
	% atomique	81.05	8.77	10.10	0.08
EALGF	**% en masse**	98.28	1.64	0.00	0.07
	% atomique	92.69	7.19	0.00	0.11

Les images MEB des échantillons sont affichées dans la Figure IV.33, avant et après immersion dans des solutions inhibées et non inhibées. D'après la Figure IV.33. a, la surface de l'acier au carbone est fortement endommagée et rugueuse, avec des piqûres causées par la corrosion dans le milieu acide. Cependant, La Figure IV.32.b illustre clairement une diminution notable du taux de corrosion ainsi que des dommages superficiels, attribuable à la formation d'un film inhibiteur protecteur à la surface de l'acier [7].

Dans la Figure IV. 33, les spectres EDS sont présentés, et dans le Tableau IV.18, le pourcentage atomique des différents éléments trouvés sur la surface de l'acier doux, inhibé et non inhibé, est fourni. Comme indiqué dans la Figure IV.33, le spectre de l'échantillon inhibé montre que les pics de Fe sont considérablement plus intenses par rapport à l'échantillon

d'acier non inhibé. Cette réduction de la teneur en Fe se produit en raison de la dissolution du Fe en l'absence d'inhibiteur, conduisant à la formation d'oxydes et d'hydroxydes de fer sur la surface métallique. L'apparition du pic d'oxygène dans le cas de l'acier doux non inhibé confirme cela, ce qui est absent lorsque l'inhibiteur est ajouté [7, 123].

IV.2.7.8. Effet de l'EALGF sur la rugosité de la surface d'acier en utilisant le Profilomètre

Pour évaluer l'effet inhibiteur de l'EALGF sur la surface de l'acier, notamment en termes de rugosité, un profilomètre est utilisé. Les Figures IV.34 et le Tableau IV.19 présentent respectivement la morphologie 3D et 2D des surfaces des substrats d'acier au carbone, ainsi que leurs paramètres de rugosité, avant et après immersion dans une solution acide de HCl 1M, sans et avec l'ajout de 200 ppm d'EALGF, pendant un temps d'immersion de 2 heures.

Avant immersion, la surface de l'acier est initialement lisse, c'est-à-dire qu'il y a peu d'aspérités ou d'irrégularités. L'immersion dans HCl 1M entraîne une corrosion significative, créant des aspérités et des cavités, ce qui augmente la rugosité de la surface. Cet accroissement de la rugosité est dû à la corrosion causée par l'acide chlorhydrique, comme l'indique la valeur de Sa qui a considérablement augmenté, signalant que la surface est devenue très rugueuse. Lorsqu'on ajoute l'EALGF à la solution de HCl 1M, la valeur de Sa est plus faible comparée à l'immersion dans HCl seul. La rugosité de la surface est réduite de manière significative, ce qui indique que l'extrait de plante agit comme un inhibiteur de corrosion, l'EALGF forme probablement une couche protectrice sur la surface de l'acier, empêchant le contact direct de l'acide avec le métal et réduisant ainsi la corrosion [139].

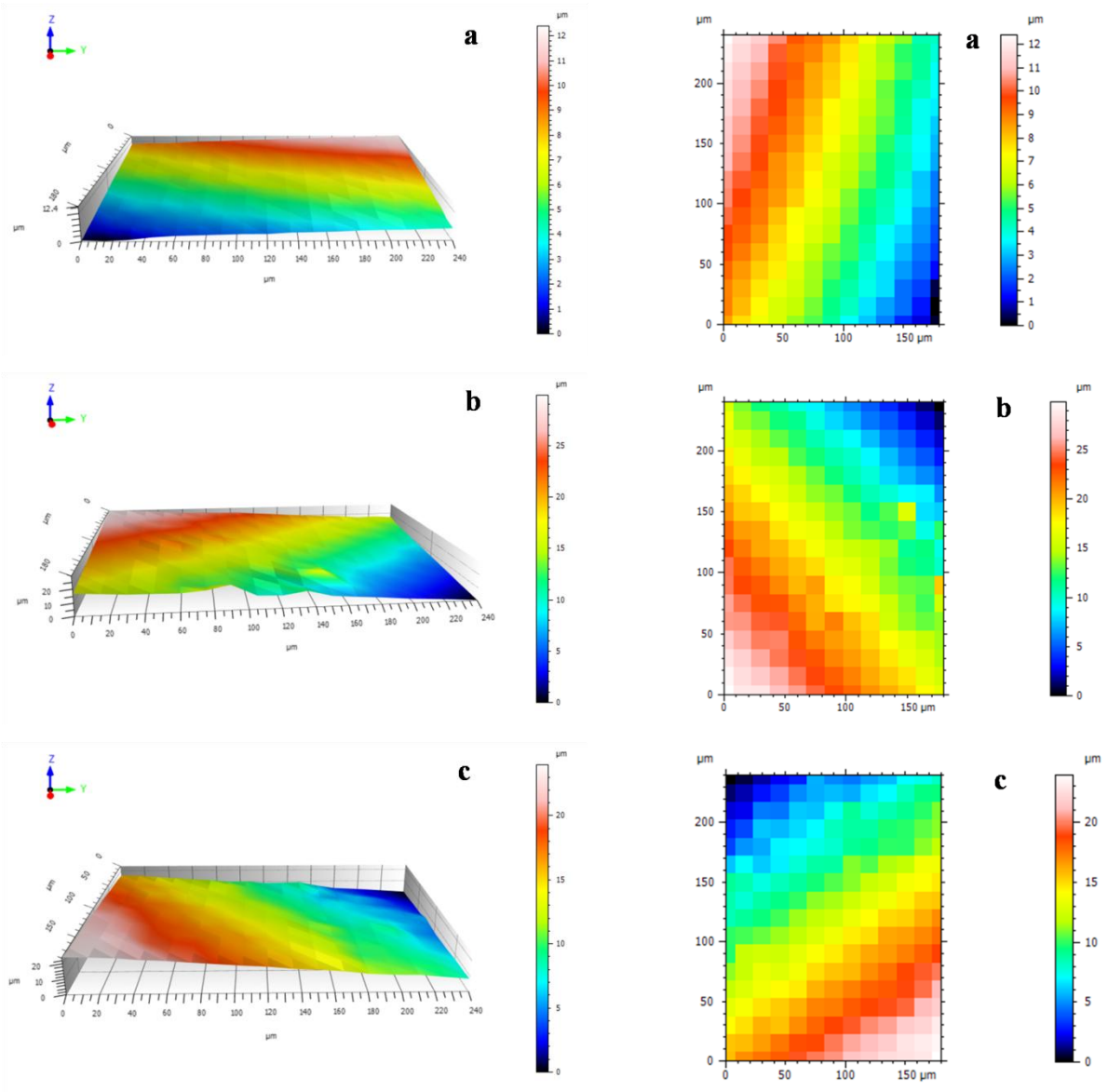


Figure IV.34: Images 3D et 2D du profilomètre des surfaces de l'acier au carbone a) sans immersion ;dans une solution de HCl 1M b) sans extrait ; c) contenant 200 ppm d'EALGF.

Tableau IV.19: Paramètres de rugosité de surface.

	ISO 25178		
	Acier sans immersion	**HCl 1M**	**EAlGF**
Sa (µm)	2.34	5.24	4.64

Conclusion



Conclusion

Dans cette thèse, nous avons exploré l'utilisation des extraits de plantes,notamment ceux de *Centaurea napifolia* et *Glaucium flavum*, en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone API 5L-X60dans un milieu acide HCl 1M et en tant qu'additifs dans le bain d'électrodéposition de zincage d'un acier doux E24-2.

À l'issue de cette étude, les extraits des deux plantes ont été évalués, et les résultats obtenus ont permis de formuler les conclusions suivantes :

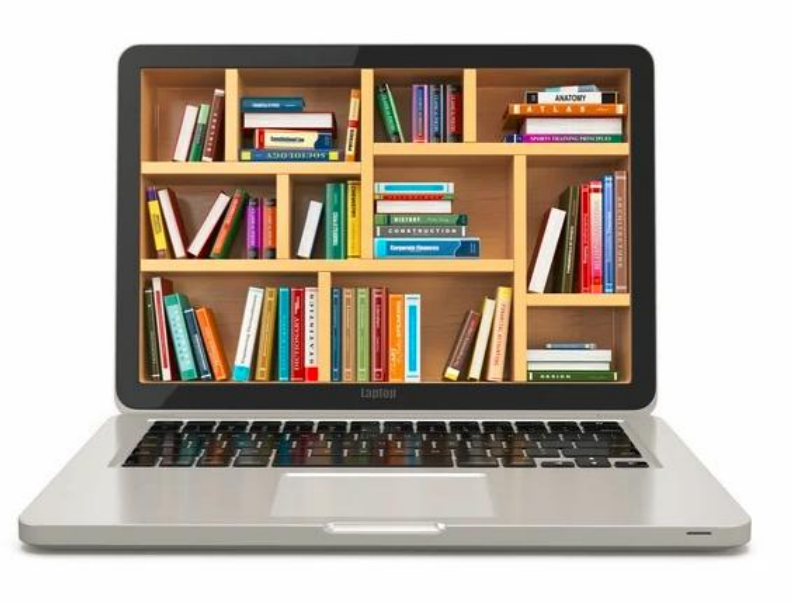
- En recourant à des techniques gravimétriques ainsi qu'à des méthodes électrochimiques telles que l'SIE et les courbes de polarisation, qui ont donné des résultats cohérents, tous les extraits de plantes ont montré une bonne efficacité d'inhibition de la corrosion, en particulier dans un environnement acide HCl 1M, en suivant un processus d'adsorption physique spontanée conformément au modèle de Langmuir.
- Le MEB et l'EDS, montrent clairement une réduction significative des dommages de surface.
- Les extraits de plantes, à l'exception des l'extraits dichlorométhane, ont eu un impact significatif sur la morphologie du revêtement électrolytique, améliorant potentiellement les propriétés de résistance à la corrosion et conduisant à des revêtements électrolytiques plus brillants, plus lisses et plus adhérents.
- La morphologie et la rugosité des revêtements évaluées à l'aide du MEB/EDS et du profilomètre indiquent un revêtement uniforme et lisse pour les échantillons plaqués en présence d'extraits de plantes.

En conclusion, les extraits de plantes *Centaurea napifolia L.* et *Glaucium flavum Grantz.* se révèlent être des inhibiteurs de corrosion et des additifs prometteurs (à l'exception des extraits de dichlorométhane pour les deux plantes) pour le bain d'électrodéposition de zinc, offrant une alternative écologique. Ils permettent non seulement de réduire l'impact environnemental, mais aussi d'améliorer les performances des dépôts métalliques.

Les perspectives de ce travail seront :

- Étudier la durabilité à long terme des revêtements de zinc incorporant des extraits de plantes comme additifs, en comparaison avec les méthodes traditionnelles.
- Évaluer la synergie des extraits des deux plantes pour améliorer leur efficacité inhibitrice.
- Les recherches futures devraient explorer davantage les mécanismes d'action de ces extraits et leur application dans divers contextes industriels.

Références



bibliographiques

Références

[1] Clarkson, T., Health effects of metals: a role for evolution? Environmental health perspectives, 1995. 103. (suppl 1): p. 9-12. http://dx.doi.org/10.1289/ehp.95103s19.

[2] Elqars, E., Guennoun, M., Sqalli Houssini, N., Thoume, A., Mechnou, I., Essadki, A., & Nbigui, T, The adsorption performance of chicken excrement extract as corrosion inhibition of carbon steel in a 1 M HCl medium. Journal of Bio-and Tribo-Corrosion, 2021. 7(2): p. 1-12. http://dx.doi.org/10.1007/s40735-021-00520-9

[3] Alrefaee, S.H., Rhee, K. Y., Verma, C., Quraishi, M. A., & Ebenso, E. E, Challenges and advantages of using plant extract as inhibitors in modern corrosion inhibition systems: Recent advancements. Journal of Molecular Liquids, 2021. 321: p. 114666. http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114666.

[4] Kamaruzzaman, W.M.I.W.M., Nasir, N. A. M., Hamidi, N. A. S. M., Yusof, N., Shaifudin, M. S., Suhaimi, A. M. A. A. M., & Ghazali, M. S. M, 25 years of progress on plants as corrosion inhibitors through a bibliometric analysis using the Scopus database (1995–2020). Arabian Journal of Chemistry, 2022. 15(4): p. 103655. http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103655.

[5] Thomas, A., Prajila, M., Shainy, K. M., & Joseph, A, A green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid using fruit rind extract of *Garcinia indica* (Binda). Journal of Molecular Liquids, 2020. 312: p. 113369. http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113369.

[6] Chaubey, N., Qurashi, A., Chauhan, D. S., & Quraishi, M. A, Frontiers and advances in green and sustainable inhibitors for corrosion applications: A critical review. Journal of Molecular Liquids, 2021. 321: p. 114385. http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114385.

[7] Bouoidina, A., Ech-Chihbi, E., El-Hajjaji, F., El Ibrahimi, B., Kaya, S., & Taleb, M, Anisole derivatives as sustainable-green inhibitors for mild steel corrosion in 1 M HCl: DFT and molecular dynamic simulations approach. Journal of Molecular Liquids, 2021. 324: p. 115088. http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115088.

[8] Ong, G., Kasi, R., & Subramaniam, R, A review on plant extracts as natural additives in coating applications. Progress in Organic Coatings, 2021. 151: p. 106091. http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106091.

[9] Ajayi-Majebi, J., Abioye, O. P., Fayomi, O. S. I., & Inegbenebor, A. O. Review of electrodeposition perspectives towards anticorrosion mitigation of mild steel. in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2021. IOP Publishing.

[10] Mahapatro, A., & Suggu, S. K, Modeling and simulation of electrodeposition: effect of electrolyte current density and conductivity on electroplating thickness. Adv. Mater. Sci, 2018. 3(2): p. 1. http://dx.doi.org/10.15761/AMS.1000143.

[11] Fayomi, O.S.I., Olusanyan, D., Loto, C. A., & Udoye, N. E. Insight on the Electrodeposition Technology and Parameter for Corrosion Control of Structural Steel. in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2021. IOP Publishing. http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/1036/1/012056.

[12] Zaabar, A., Rocca, E., Veys-Renaux, D., Aitout, R., Hammache, H., Makhloufi, L., & Belhamel, K, Influence of nettle extract on zinc electrodeposition in an acidic bath: Electrochemical effect and coating morphology. Hydrometallurgy, 2020. 191: p. 105186. http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105186.

[13] Yang, Y., Liu, S., Yu, X., Huang, C., Chen, S., Chen, G., & Wu, Q. H, Effect of additive on zinc electrodeposition in acidic bath. Surface Engineering, 2015. 31(6): p. 446-451. http://dx.doi.org/10.1179/1743294415Y.0000000006.

[14] Shivakumara, S., Manohar, U., Arthoba Naik, Y., & Venkatesha, T. V, Effect of condensation product on electrodeposition of zinc on mild steel. Bulletin of Materials Science, 2007. 30(5): p. 463-468. http://dx.doi.org/10.1007/s12034-007-0073-y.

[15] Hanini, K., Benahmed, M., Boudiba, S., Selatnia, I., Akkal, S., & Laouer, H, Experimental and Theoretical Studies of *Taxus Baccata* Alkaloid Extract as Eco-Friendly Anticorrosion for Carbon Steel in Acidic Solution. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2021. 57: p. 222-233. http://dx.doi.org/10.1134/S2070205120060118.

[16] Hanini, K., Benahmed, M., Boudiba, S., Selatnia, I., Laouer, H., & Akkal, S, Influence of different polyphenol extracts of *Taxus baccata* on the corrosion process and their effect as additives in electrodeposition. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2019. 14: p. 100189. http://dx.doi.org/10.1016/j.scp.2019.100189.

[17] Selatnia, I., Sid, A., Benahmed, M., Dammene debbih, O., Ozturk, T., & Gherraf, N, Synthesis and characterization of a bis-pyrazoline derivative as corrosion inhibitor for A283 carbon steel in 1M HCl: electrochemical, surface, DFT and MD simulation studies. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018. 54(6): p. 1182-1193. http://dx.doi.org/10.1134/S2070205118060229.

[18] Loto, C.A., & Akinyele, M, Effect of *ginger*, *pomegranate* and *celery* extracts on zinc electrodeposition, surface morphology and corrosion inhibition of mild steel. Alexandria Engineering Journal, 2020. 59(2): p. 933-941. http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2020.03.014.

[19] Boudiba, S., Hanini, K., Selatnia, I., Saouane, A., Hioun, S., & Benahmed, M, Experimental, theoretical and mathematical studies of *Echium italicum L.* extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium. Materials Research Express, 2019. 6(8): p. 086546. http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab194f.

[20] Odewunmi, N.A., Umoren, S. A., & Gasem, Z. M, Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015. 3(1): p. 286-296. http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.10.014.

[21] Mahfoud, H., Rouag, N., Boudiba, S., Benahmed, M., Morakchi, K., & Akkal, S, Mathematical and Electrochemical Investigation of *Lamium flexuosum* Extract as Effective Corrosion Inhibitor for CS in Acidic Solution Using Multidimensional Minimization Program System. Arabian Journal for Science and Engineering, 2022. 47(5): p. 6605-6616. http://dx.doi.org/10.1007/s13369-021-06546-y.

[22] Chung, I.M., Malathy, R., Priyadharshini, R., Hemapriya, V., Kim, S. H., & Prabakaran, M, Inhibition of mild steel corrosion using *Magnolia kobus* extract in sulphuric acid medium. Materials Today Communications, 2020. 25: p. 101687. http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101687.

[23] Hanini, K., Boudiba, S., Berka, B., Boudiba, L., Hioun, S., Beddiar, H., & Benahmed, M, Corrosion inhibition impact of *Pyracantha coccinea M.* Roem extracts and their use as additives in zinc electroplating: Coating morphology, electrochemical and weight loss investigations. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2021. 121: p. 337-348. http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2021.04.007.

[24] Loto, C.A., Loto, R. T., & Popoola, A. P, Plant Extracts as Effective Additives in Zinc Electroplating on Mild Steel. Journal of Bio-and Tribo-Corrosion, 2020. 6(1): p. 1-13. http://dx.doi.org/10.1007/s40735-019-0303-z.

[25] Loto, C.A., & Loto, R. T, Effect of dextrin and thiourea additives on the zinc electroplated mild steel in acid chloride solution. Int. J. Electrochem. Sci., 2013. 8: p. 12434-12450. http://dx.doi.org/10.1016/S1452-3981(23)13278-0.

[26] P. Quezel and S. Santa, N.F.d.l.A.e.d.R.D.M., " éditions du Centre National de la Recherche Scientifique. Tome 2, Paris, 1963.

[27] Akkal, S., Benayache, F., Bentamene, A., Medjroubi, K., Seguin, E., & Tillequin, F, Flavonoid aglycones from *Centaurea napifolia*. Chemistry of natural compounds, 2003. 39(2): p. 219-220. http://dx.doi.org/10.1023/A:1024834518756.

[28] Bruno, M., Fazio, C., Paternostro, M. P., Díaz, J. G., & Herz, W, Sesquiterpene lactones and other constituents of Centaurea napifolia. Planta medica, 1995. 61(04): p. 374-375. http://dx.doi.org/10.1055/s-2006-958108.

[29] Boulaaba, M., Kalai, F. Z., Dakhlaoui, S., Ezzine, Y., Selmi, S., Bourgou, S., & Ksouri, R, Antioxidant, antiproliferative and anti-inflammatory effects of *Glaucium flavum* fractions enriched in phenolic compounds. Medicinal Chemistry Research, 2019. 28(11): p. 1995-2001. http://dx.doi.org/10.1007/s00044-019-02429-y.

[30] Arafa, A.M., Mohamed, M. E. S., & Eldahmy, S. I, The aerial parts of yellow horn poppy (*Glaucium flavum Cr.*) growing in Egypt: isoquinoline alkaloids and biological activities. Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 2016. 8(5): p. 323.

[31] Akaberi, T., Shourgashti, K., Emami, S. A., & Akaberi, M, Phytochemistry and pharmacology of alkaloids from *Glaucium* spp. Phytochemistry, 2021. 191: p. 112923. http://dx.doi.org/10.1016/j.phytochem.2021.112923.

[32] Norman, E.H., NACE glossary of corrosion terms. Materials Protection, 1965. 4(1): p. 79.

[33] Karima, H., Inhibition de la Corrosion D'un Acier Au Carbone Par Les Plantes *Taxus Baccata* Et *Cedrus Atlantica* Et Leurs Utilisations Comme Additives Dans Les Bains D'électrodéposition. Thèse de doctorat, Université de Tébessa, 2020.

[34] Darsouni, L., Etude de l'adhérence par indentation interfaciale et du comportement électrochimique des couches galvanisées Fer-Zinc de l'acier de type A9. Thèse de doctorat, Université Badji Mokthar- Annaba, 2017.

[35] Belbah, H., Étude de l'effet des polyphénols du *Daphne gnidium L.* sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel, 2018, Thèse de doctorat, Université de Guelma.

[36] Mentar, L., Effets des additifs organiques sur les propriétés de films minces granulaires de Co-Cu, 2013, Thèse de doctorat, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas.

[37] Aidaoui, E., L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés, 2020, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider–Biskra.

[38] Hamada, A., Optimisation de la procédure d'électrodéposition des revêtements anti-corrosifs nickel-alumine réalisés sur des substrats en acier, 2017, Thèse de doctorat, Université de Batna 2.

[39] Faid, H., Etude de l'électrodéposition et de la corrosion des alliages Zn-Ni, 2018, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1.

[40] Djaghout, I., Eude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépots élctrolytiques de nickel, 2016, Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma.

[41] Loto, C.A., & Loto, R. T, Effects of *Nicotiana tobaccum* extract additive on the quality of electroplating of zinc on mild steel. 2013. 15(1).

[42] Loto, C.A., Synergism of *Saccharum officinarum* and Ananas comosus extract additives on the quality of electroplated zinc on mild steel. Research on Chemical Intermediates, 2014. 40(5): p. 1799-1813. http://dx.doi.org/10.1007/s11164-013-1083-6.

[43] Loto, C.A., Olofinjana, A., Oniso, J. E., & Popoola, A. P. I, Effect of *Allium Cepa* (onion) extract additive on the morphology of zinc electroplated mild steel in acid chloride solution. Can. J. Pure Appl. Sci, 2015. 9(1): p. 3267-3277.

[44] Rani, B.A., & Basu, B. B. J. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: an overview. International Journal of corrosion, 2012. 2012(1), 380217. http://dx.doi.org/10.1155/2012/380217.

[45] Hughes, A.E., Mol, J. M., Zheludkevich, M. L., & Buchheit, R. G, Active protective coatings. Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals, Springer Series in Materials Science, 2016. 233.

[46] Faustin, M., Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosoion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M: application à Aspidosperma album et Geissospermum laeve (Apocynacées), 2013: Thèse de doctorat, Université d'Antilles-Guyane.

[47] BENGHALIA, M.A., Etude de l'effet des flavonoids sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique 1M: Application Ruta Chalepensis., 2018, Université Hassiba Benbouali de Chlef, Thèse de Doctorat.

[48] Djeddi, N., Propriétés Inhibitrice Des Extraits De Deux Plantes De La Famille Des *Apiaceae* Vis-A-Vis De La Corrosion De L'acier A283 Gr-C Destiné Pour La Fabrication Des Réservoirs De Stockage Des Hydrocarbures. Thèse de doctorat, Université de Tébessa, 2017.

[49] Landolt, D., Traité de matériau, corrosion et chimie de surface des métaux. Presses polytechniques et universitaire romandes, Lausane, 1993.

[50] He, X., Jiang, Y., Li, C., Wang, W., Hou, B., & Wu, L, Inhibition properties and adsorption behavior of imidazole and 2-phenyl-2-imidazoline on AA5052 in 1.0 M HCl solution. Corrosion Science, 2014. 83: p. 124-136, http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.004.

[51] Akinbulumo, O.A., Odejobi, O. J., & Odekanle, E. L, Thermodynamics and adsorption study of the corrosion inhibition of mild steel by Euphorbia heterophylla L. extract in 1.5 M HCl. Results in Materials, 2020. 5: p. 100074. http://dx.doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100074.

[52] Manh, T.D., Huynh, T. L., Thi, B. V., Lee, S., Yi, J., & Nguyen Dang, N, Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid environments containing Sonneratia caseolaris leaf extract. ACS omega, 2022. 7(10): p. 8874-8886, http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.1c07237.

[53] Hynes, N.R.J., Selvaraj, R. M., Mohamed, T., Mukesh, A. M., Olfa, K., & Nikolova, M. P, *Aerva lanata* flowers extract as green corrosion inhibitor of low-carbon steel in HCl solution: an in vitro study. Chemical Papers, 2021. 75: p. 1165-1174. http://dx.doi.org/10.1007/s11696-020-01361-5.

[54] Elgyar, O.A., Ouf, A. M., El-Hossiany, A., & Fouda, A. S, The inhibition action of *viscum album* extract on the corrosion of carbon steel in hydrochloric acid solution. Biointerface Res. Appl. Chem, 2021. 11(6): p. 14344-14358. http://dx.doi.org/10.33263/BRIAC116.1434414358.

[55] Haldhar, R., Prasad, D., Bahadur, I., Dagdag, O., & Berisha, A, Evaluation of Gloriosa superba seeds extract as corrosion inhibition for low carbon steel in sulfuric acidic medium: A combined experimental and computational studies. Journal of Molecular Liquids, 2021. 323: p. 114958. http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114958.

[56] Zhang, H., Ni, Z., Wu, H., Xu, P., Li, Z., Zhang, W., & Li, X, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid by *Chrysanthemum indicum* extract. International Journal of Electrochemical Science, 2020. 15(6): p. 5487-5499. http://dx.doi.org/10.20964/2020.06.22.

[57] da Silva, M.V.L., de Britto Policarpi, E., & Spinelli, A, *Syzygium cumini* leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2021. 129: p. 342-349, http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2021.09.026.

[58] Beddiar, H., Boudiba, S., Benahmed, M., Hanini, K., Tamfu, A. N., Boudiba, L., ... & Akkal, S, Evaluation of the Potential of *Daucus crinitus* Extracts and Their Synthesized ZnO Nanoparticles in Inhibiting the Corrosion of Carbon Steel. Journal of Chemistry, 2024. 2024. http://dx.doi.org/10.1155/2024/7703829.

[59] Alimohammadi, M., Ghaderi, M., Ramazani SA, A., & Mahdavian, M, *Falcaria vulgaris* leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid media. Scientific Reports, 2023. 13(1): p. 3737, http://dx.doi.org/10.1038/s41598-023-30571-6.

[60] Li, B., Wang, W., Chen, L., Zheng, X., Gong, M., Fan, J., & Zhu, G, Corrosion inhibition effect of *Magnolia grandiflora* leaves extract on mild steel in acid solution. International Journal of Electrochemical Science, 2023. 18(4): p. 100082. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100082.

[61] Hjouji, K., Ech-chihbi, E., Atemni, I., Ouakki, M., Ainane, T., Taleb, M., & Rais, Z, *Datura stramonium* plant seed extracts as a new green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: Experimental and surface characterization studies. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2023. 34: p. 101170, http://dx.doi.org/10.1016/j.scp.2023.101170.

[62] Nesane, T., Madala, N. E., Kabanda, M. M., Murulana, L. C., & Bahadur, I, *Lippia javanica* leaf extract as an effective anti-corrosion agent against mild steel corrosion in 1 M HCl and its characterization by UHPLC/Q-TOF-MS spectroscopy and quantum chemical evaluation of its adsorption process on Fe (110). Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023. 667: p. 131405, http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131405.

[63] Haldhar, R., Vanaraj, R., Dagdag, O., Berisha, A., & Kim, S. C, *Convolvulus microphyllus* extract as a green, effective, and affordable corrosion inhibitor: theoretical calculations and experimental studies. Coatings, 2023. 13(5): p. 860. http://dx.doi.org/10.3390/coatings13050860.

[64] McCafferty, E., Introduction to corrosion science, 2010: Springer Science & Business Media.

[65] Schweitzer, P., Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods, 2010: CRC press.

[66] Eddy, N.O., Green corrosion chemistry and engineering: opportunities and challenges. 2011.

[67] Site-web, https://www.tela-botanica.org/bdtfx-nn-15313-synthese. 03/04/2024.

[68] Site-web, https://www.gbif.org/species/3128601. 30/03/2024.

[69] Site-web, https://www.tela-botanica.org/bdtfx-nn-30228-synthese. 03/04/2024.

[70] Site-web, https://www.gardenia.net/plant/glaucium-flavum. 09/03/2024.

[71] Moujir, L., Callies, O., Sousa, P. M., Sharopov, F., & Seca, A. M, Applications of sesquiterpene lactones: a review of some potential success cases. Applied Sciences, 2020. 10(9): p. 3001, http://dx.doi.org/10.3390/app10093001.

[72] Bournine, L., Bensalem, S., Peixoto, P., Gonzalez, A., Maiza-Benabdesselam, F., Bedjou, F., & Bellahcene, A, Revealing the anti-tumoral effect of Algerian *Glaucium flavum* roots against human cancer cells. Phytomedicine, 2013. 20(13): p. 1211-1218. http://dx.doi.org/10.1016/j.phymed.2013.06.007.

[73] Benahmed, M., Djeddi, N., Akkal, S., & Laouar, H, *Saccocalyx* satureioides as corrosion inhibitor for carbon steel in acid solution. International Journal of Industrial Chemistry, 2016. 7(2): p. 109-120. http://dx.doi.org/10.1007/s40090-016-0082-z.

[74] Djilani, A., Legseir, B., Soulimani, R., Dicko, A., & Younos, C, New extraction technique for alkaloids. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2006. 17: p. 518-520. http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532006000300013

[75] Heydari, M., & Javidi, M, Corrosion inhibition and adsorption behaviour of an amido-imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO_2-saturated solution and synergistic effect of iodide ions. Corrosion Science, 2012. 61: p. 148-155. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.034.

[76] Kalla, A., Benahmed, M., Djeddi, N., Akkal, S., & Laouer, H, Corrosion inhibition of carbon steel in 1 MH 2 SO 4 solution by *Thapsia villosa* extracts. International Journal of Industrial Chemistry, 2016. 7(4): p. 419-429, http://dx.doi.org/10.1007/s40090-016-0094-8.

[77] Mechbal, N., Belghiti, M. E., Benzbiria, N., Lai, C. H., Kaddouri, Y., Karzazi, Y., & Zertoubi, M, Correlation between corrosion inhibition efficiency in sulfuric acid medium and the molecular structures of two newly eco-friendly pyrazole derivatives on iron oxide surface. Journal of Molecular Liquids, 2021. 331: p. 115656. http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115656.

[78] Note, G.I.A., Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Gamry Association Inc, 2006.

[79] Brock, J., Electrochemical Impedance Spectroscopy, 2017: Nova Science Publishers, Incorporated.

[80] Rahmouni, K., Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine: étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce, 2005, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6); Université Ibn Tofail, Kénitra ….

[81] Abderrahim, K., Etude du pouvoir filmant et de l 'efficacité inhibitrice de l 'ASCOTEC-FU et de la tetrathiafulvalene sur la corrosion du cuivre en milieu salin aqueux. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2017.

[82] Metikoš-Huković, M., Babić, R., & Grubač, Z, The study of aluminium corrosion in acidic solution with nontoxic inhibitors. Journal of applied electrochemistry, 2002. 32(1): p. 35-41. http://dx.doi.org/10.1023/A:1014265407060.

[83] Aghzzaf, A.A., Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy, 2014.

[84] Landolt, D., Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Vol. 12. 2003: PPUR presses polytechniques.

[85] Narayan, R.E., Monitoring biomineralization of biomaterials in vivo, in Monitoring and Evaluation of Biomaterials and their Performance In Vivo2017, Elsevier. p. 81-110.

[86] Anchors, G.E., Anchor bolt and sleeve assembly of material indicated below with capability to sustain, without failure, a load equal to 6 times the load imposed when installed in unit masonry assemblies and equal to 4 times the load imposed when installed in concrete as determined by testing per ASTM E 488 conducted by a qualified independent testing and inspecting agency. 1. Material: Carbon-steel components, zinc plated to comply with ASTM B, 2010. 633: p. 061053-6.

[87] ASTM D. A879-Steel Sheet. Zinc Coated by the Electrolytic Process for Applications Requiring Designation of the Coating Mass on Each Surface. IHS Markit Standards Store 2012.

[88] Nath, P., Sahu, D. K., & Mallik, A, Physicochemical and corrosion properties of sono-electrodeposited Cu-Ni thin films. Surface and Coatings Technology, 2016. 307: p. 772-780, http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.09.085.

[89] Omar, I.M., & Al-Fakih, A. M. , Effect of red clover (*Trifolium pratense L.*) aqueous extract as an additive on nickel electrodeposition: Experimental and theoretical study.

Arabian Journal of Chemistry, 2024: p. 105680. http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2024.105680.

[90] Fabricius, G., & Sundholm, G, The effect of additives on the electrodeposition of copper studied by the impedance technique. Journal of applied Electrochemistry, 1984. 14(6): p. 797-801.http://dx.doi.org/10.1007/BF00615270

[91] Shervedani, R.K., & Madram, A. R, Kinetics of hydrogen evolution reaction on nanocrystalline electrodeposited Ni62Fe35C3 cathode in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy. Electrochimica Acta, 2007. 53(2): p. 426-433, http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.006.

[92] Yurt, A.Y.S.E.L., Ulutas, S., & Dal, H, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases. Applied Surface Science, 2006. 253(2): p. 919-925. http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.01.026.

[93] Rout, T.K., Electrochemical impedance spectroscopy study on multi-layered coated steel sheets. Corrosion Science, 2007. 49(2): p. 794-817. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.008.

[94] Loto, C.A., Olofinjana, A., & Loto, R. T, Effect of *Manihot esculenta c.* leaf extract additive on the zinc electroplating on mild steel in acid chloride solution. International Journal of Electrochemical Science, 2014. 9: p. 3746-3759. http://dx.doi.org/10.1016/S1452-3981(23)08047-1.

[95] Beddiar, H., Boudiba, S., Benahmed, M., Tamfu, A. N., Ceylan, Ö., Hanini, K., ... & Dinica, R. M, Chemical composition, anti-quorum sensing, enzyme inhibitory, and antioxidant properties of phenolic extracts of *Clinopodium nepeta L.* Kuntze. Plants, 2021. 10(9): p. 1955, http://dx.doi.org/10.3390/plants10091955.

[96] Ishak, A., Adams, F. V., Madu, J. O., Joseph, I. V., & Olubambi, P. A, Corrosion inhibition of mild steel in 1M hydrochloric acid using *Haematostaphis barteri* leaves extract. Procedia Manufacturing, 2019. 35: p. 1279-1285, http://dx.doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.088.

[97] Hussin, M.H., & Kassim, M. J, The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mild steel in 1 M HCl. Materials Chemistry and Physics, 2011. 125(3): p. 461-468. http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.10.032.

[98] Djeddi, N., Benahmed, M., Akkal, S., Laouer, H., Makhloufi, E., & Gherraf, N, Study on methylene dichloride and butanolic extracts of *Reutera lutea* (Desf.) Maire (Apiaceae) as effective corrosion inhibitions for carbon steel in HCl solution. Research on Chemical Intermediates, 2015. 41(7): p. 4595-4616, http://dx.doi.org/10.1007/s11164-014-1555-3.

[99] Kumar, C.P., & Mohana, K. N, Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014. 45(3): p. 1031-1042, http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.08.017.

[100] Faustin, M., Maciuk, A., Salvin, P., Roos, C., & Lebrini, M, Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum* laeve in 1 M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies. Corrosion Science, 2015. 92: p. 287-300. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.12.005.

[101] Kosari, A., Moayed, M. H., Davoodi, A., Parvizi, R., Momeni, M., Eshghi, H., & Moradi, H, Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow. Corrosion Science, 2014. 78: p. 138-150, http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.09.009.

[102] Muthukrishnan, P., Jeyaprabha, B., & Prakash, P, Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion. Arabian Journal of Chemistry, 2017. 10: p. S2343-S2354. http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.08.011.

[103] Li, L., Zhang, X., Lei, J., He, J., Zhang, S., & Pan, F, Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel. Corrosion Science, 2012. 63: p. 82-90. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.026.

[104] Umoren, S.A., Eduok, U. M., Solomon, M. M., & Udoh, A. P, Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H_2SO_4 solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques. Arabian journal of chemistry, 2016. 9: p. S209-S224. http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.03.008.

[105] Tebbji, K., Faska, N., Tounsi, A., Oudda, H., Benkaddour, M., & Hammouti, B, The effect of some lactones as inhibitors for the corrosion of mild steel in 1 M hydrochloric acid. Materials Chemistry and Physics, 2007. 106(2-3): p. 260-267. http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.05.046.

[106] Li, X., Deng, S., & Fu, H, Adsorption and inhibition effect of vanillin on cold rolled steel in 3.0 M H_3PO_4. Progress in Organic Coatings, 2010. 67(4): p. 420-426. http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.12.006.

[107] Li, X., Deng, S., & Fu, H, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H_2SO_4 solutions by bamboo leaf extract. Corrosion Science, 2012. 62: p. 163-175. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.008.

[108] Li, X., Deng, S., Fu, H., & Li, T, Adsorption and inhibition effect of 6-benzylaminopurine on cold rolled steel in 1.0 M HCl. Electrochimica Acta, 2009. 54(16): p. 4089-4098. http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.084.

[109] Li, X., Deng, S., Fu, H., & Mu, G, Synergistic inhibition effect of rare earth cerium (IV) ion and anionic surfactant on the corrosion of cold rolled steel in H_2SO_4 solution. corrosion science, 2008. 50(9): p. 2635-2645. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.026.

[110] El-Haddad, M.N., Hydroxyethylcellulose used as an eco-friendly inhibitor for 1018 c-steel corrosion in 3.5% NaCl solution. Carbohydrate polymers, 2014. 112: p. 595-602. http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.carbpol.2014.06.032.

[111] El Ouadi, Y., Bouyanzer, A., Majidi, L., Paolini, J., Desjobert, J. M., Costa, J., ... & Ben Hadda, T, Evaluation of *Pelargonium* extract and oil as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in acidic chloride solutions and pharmacological properties. Research on Chemical Intermediates, 2015. 41(10): p. 7125-7149. http://dx.doi.org/10.1007/s11164-014-1802-7.

[112] Martinez, S., & Stern, I, Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system. Applied surface science, 2002. 199(1-4): p. 83-89. http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00546-9.

[113] Uwah, I.E., Okafor, P. C., & Ebiekpe, V. E, Inhibitive action of ethanol extracts from *Nauclea latifolia* on the corrosion of mild steel in H_2SO_4 solutions and their adsorption characteristics. Arabian journal of chemistry, 2013. 6(3): p. 285-293. http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.10.008.

[114] Patel, N., & Šnita, D, Ethanol extracts of *Hemidesmus indicus* leaves as eco-friendly inhibitor of mild steel corrosion in H_2SO_4 medium. Chemical Papers, 2014. 68(12): p. 1747-1754. http://dx.doi.org/10.2478/s11696-014-0625-8.

[115] Zarrok, H., Zarrouk, A., Hammouti, B., Salghi, R., Jama, C., & Bentiss, F. J. C. S, Corrosion control of carbon steel in phosphoric acid by purpald–weight loss,

electrochemical and XPS studies. Corrosion Science, 2012. 64: p. 243-252. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.07.018.

[116] Lavanya, D.K., Frank, V. P., Vijaya, D. P., & Bangera, S, Inhibition effect of thiourea derivative for mild steel corrosion in acid medium: experimental and theoretical studies. Journal of Bio-and Tribo-Corrosion, 2021. 7(2): p. 47. http://dx.doi.org/10.1007/s40735-021-00487-7.

[117] Zarrouk, A., Hammouti, B., Lakhlifi, T., Traisnel, M., Vezin, H., & Bentiss, F, New 1H-pyrrole-2, 5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: electrochemical, XPS and DFT studies. Corrosion Science, 2015. 90: p. 572-584. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.052.

[118] Verma, C.B., Quraishi, M. A., & Singh, A, 2-Aminobenzene-1, 3-dicarbonitriles as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl: Electrochemical, thermodynamic, surface and quantum chemical investigation. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015. 49: p. 229-239. http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.11.029.

[119] Saravanamoorthy, S., & Velmathi, S, Physiochemical interactions of chiral Schiff bases on high carbon steel surface: Corrosion inhibition in acidic media. Progress in Organic Coatings, 2013. 76(11): p. 1527-1535. http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.06.003.

[120] Li, X., Deng, S., Fu, H., & Xie, X, Synergistic inhibition effects of *bamboo* leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H_3PO_4 solution. Corrosion Science, 2014. 78: p. 29-42. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.025.

[121] Berdimurodov, E., Kholikov, A., Akbarov, K., Obot, I. B., & Guo, L, Thioglycoluril derivative as a new and effective corrosion inhibitor for low carbon steel in a 1 M HCl medium: Experimental and theoretical investigation. Journal of Molecular Structure, 2021. 1234: p. 130165. http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130165.

[122] James, A.O., & Iroha, N. B, New green inhibitor of *Olax subscorpioidea* root for J55 carbon steel corrosion in 15% HCl: theoretical, electrochemical, and surface morphological investigation. Emergent Materials, 2022. 5(4): p. 1119-1131. http://dx.doi.org/10.1007/s42247-021-00161-1.

[123] Caldona, E.B., Zhang, M., Liang, G., Hollis, T. K., Webster, C. E., Smith Jr, D. W., & Wipf, D. O, Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by simple azole-based aromatic compounds. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021. 880: p. 114858. http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114858.

[124] Ech-Chihbi, E., Nahlé, A., Salim, R., Benhiba, F., Moussaif, A., El-Hajjaji, F., ... & Zarrouk, A, Computational, MD simulation, SEM/EDX and experimental studies for understanding adsorption of benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors in 1.0 M HCl solution. Journal of Alloys and Compounds, 2020. 844: p. 155842. http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155842.

[125] Daoud, D., Douadi, T., Hamani, H., Chafaa, S., & Al-Noaimi, M, Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: experimental and computational study. Corrosion Science, 2015. 94: p. 21-37. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.025.

[126] Mobtaker, H., Azadi, M., Hassani, N., Neek-Amal, M., Rassouli, M., & Bidi, M. A, The inhibition performance of quinoa seed on corrosion behavior of carbon steel in the HCl solution; theoretical and experimental evaluations. Journal of Molecular Liquids, 2021. 335: p. 116183. http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116183.

[127] Ech-chihbi, E., Nahlé, A., Salim, R., Oudda, H., El Hajjaji, F., El Kalai, F., & Taleb, M, An investigation into quantum chemistry and experimental evaluation of

imidazopyridine derivatives as corrosion inhibitors for C-steel in acidic media. Journal of Bio-and Tribo-Corrosion, 2019. 5(1): p. 24. http://dx.doi.org/10.1007/s40735-019-0217-9.

[128] Muthukrishnan, P., Saravana Kumar, K., Jeyaprabha, B., & Prakash, P, Anticorrosive activity of *Kigelia pinnata* leaves extract on mild steel in acidic media. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014. 45(10): p. 4510-4524. http://dx.doi.org/10.1007/s11661-014-2366-2.

[129] Maizia, R., Zaabar, A., Djermoune, A., Amoura, D., Martemianov, S., Thomas, A., & Ko, Y. G, Experimental assessment and molecular-level exploration of the mechanism of action of Nettle (*Urtica dioica L.*) plant extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for X38 mild steel in sulfuric acidic medium. Arabian Journal of Chemistry, 2023. 16(8): p. 104988. http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104988.

[130] Tan, J., Guo, L., Yang, H., Zhang, F., & El Bakri, Y, Synergistic effect of potassium iodide and sodium dodecyl sulfonate on the corrosion inhibition of carbon steel in HCl medium: a combined experimental and theoretical investigation. RSC advances, 2020. 10(26): p. 15163-15170. http://dx.doi.org/10.1039/d0ra02011g.

[131] Sanaei, Z., Ramezanzadeh, M., Bahlakeh, G., & Ramezanzadeh, B, Use of *Rosa canina* fruit extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: A complementary experimental, molecular dynamics and quantum mechanics investigation. Journal of industrial and engineering chemistry, 2019. 69: p. 18-31. http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2018.09.013.

[132] Ouchenane, S., Jalgham, R. T., Rezgoun, S., Saifi, H., & Bououdina, M, Experimental and theoretical studies of the corrosion inhibition properties of 2 amino, 4–6-dimethylpyrimidine for mild steel in 0.5 M H_2SO_4. Chemistry Africa, 2021. 4(3): p. 621-633. http://dx.doi.org/10.1007/s42250-021-00239-7.

[133] Benahmed, M., Selatnia, I., Djeddi, N., Akkal, S., & Laouer, H, Adsorption and corrosion inhibition properties of butanolic extract of Elaeoselinum thapsioides and its synergistic effect with *Reutera lutea* (Desf.) Maires (Apiaceae) on A283 carbon steel in hydrochloric acid solution. Chemistry Africa, 2020. 3(1): p. 251-261. http://dx.doi.org/10.1007/s42250-019-00093-8.

[134] Kumar, K.V., Pillai, M. S. N., & Thusnavis, G. R., Seed extract of *Psidium guajava* as ecofriendly corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid medium. Journal of Materials Science & Technology, 2011. 27(12): p. 1143-1149. http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60010-3.

[135] Döner, A., Solmaz, R., Özcan, M., & Kardaş, G., Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution. Corrosion Science, 2011. 53(9): p. 2902-2913. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.027.

[136] Solmaz, R., Investigation of adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene) rhodanine. Corrosion Science, 2014. 79: p. 169-176. http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.001.

[137] Muthukumarasamy, K., Pitchai, S., Devarayan, K., & Nallathambi, L, Adsorption and corrosion inhibition performance of *Tunbergia fragrans* extract on mild steel in acid medium. Materials Today: Proceedings, 2020. 33: p. 4054-4058. http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.533.

[138] Behpour, M., Ghoreishi, S. M., Khayatkashani, M., & Soltani, N. J. M. C, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents. Materials Chemistry and Physics, 2012. 131(3): p. 621-633. http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.027.

[139] El-Haddad, M.A., Bahgat Radwan, A., Sliem, M. H., Hassan, W. M., & Abdullah, A. M, Highly efficient eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in 5 M HCl at

elevated temperatures: experimental & molecular dynamics study. Scientific reports, 2019. 9(1): p. 3695. http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-40149-w.

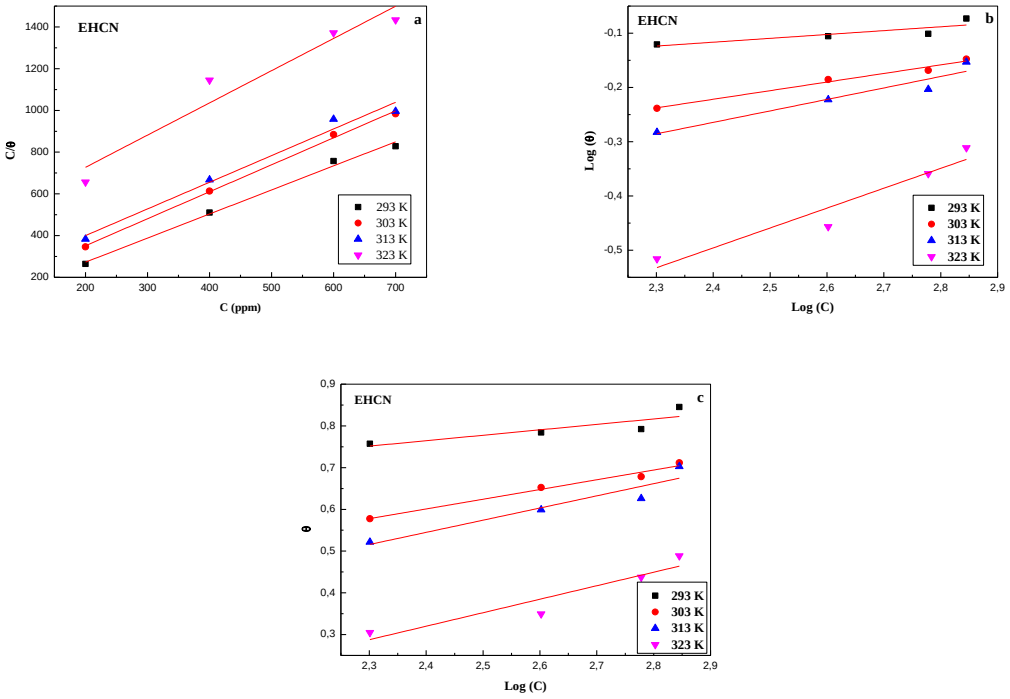
Annexe I



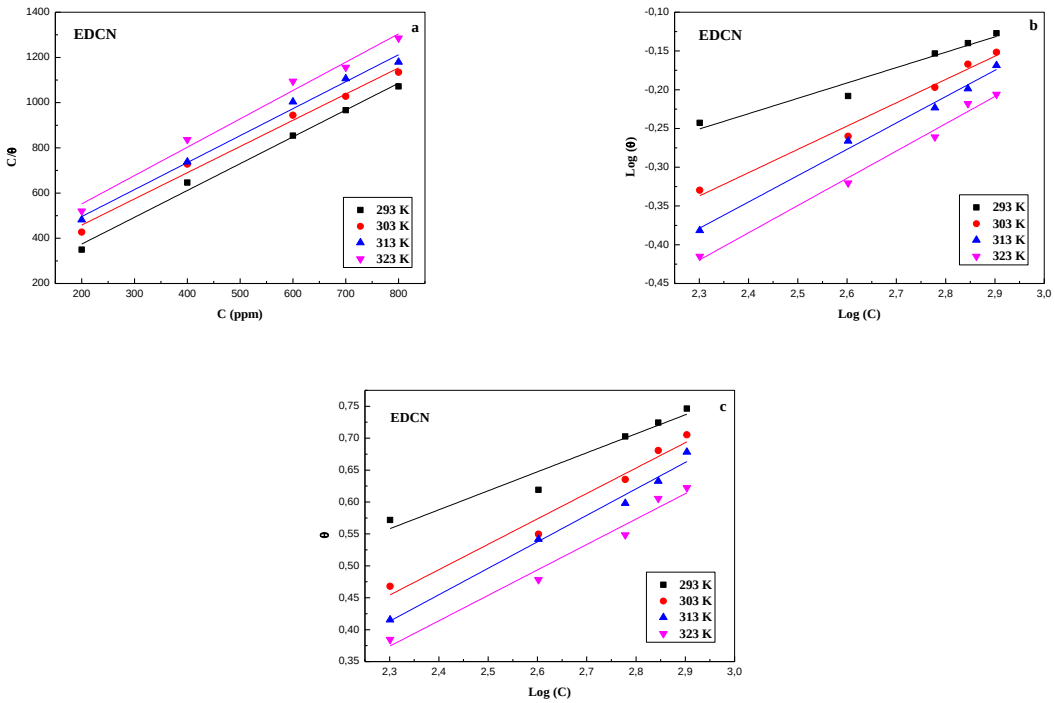
1. Isothermes d'adsorption pour la plante *Centaurea napifolia*

Tableau 1: Coefficient de corrélation de chaque modèle d'isotherme à différentes températures pour les extraits de la plante CN.

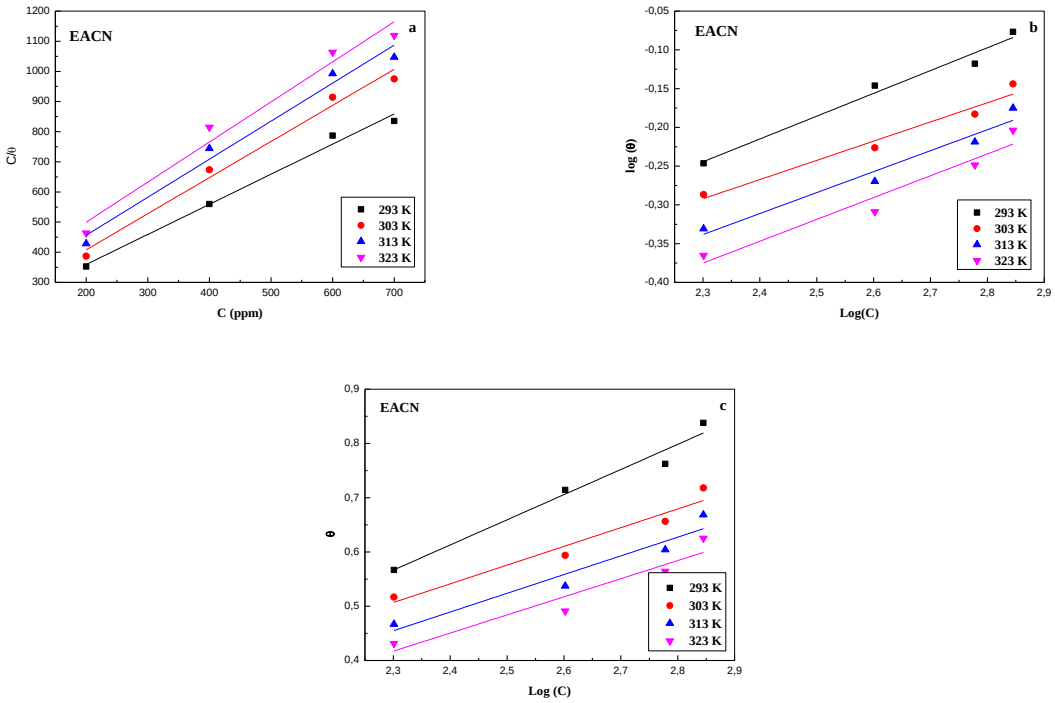
Extrait	Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation			
		293 K	303 K	313 K	323 K
EHCN	Langmuir	0.99155	0.99704	0.97254	0.91165
	Temkin	0.60993	0.97208	0.84888	0.84087
	Freundlich	0.63080	0.97465	0.88481	0.88654
EDCN	Langmuir	0.99178	0.98581	0.99055	0.98304
	Temkin	0.93249	0.96204	0.98507	0.96879
	Freundlich	0.94554	0.98109	0.98972	0.98820
EACN	Langmuir	0.98602	0.98004	0.97089	0.96200
	Temkin	0.95867	0.92224	0.90096	0.87645
	Freundlich	0.96682	0.95137	0.93688	0.91605
EBCN	Langmuir	0.99833	0.99554	0.99053	0.97358
	Temkin	0.86390	0.91585	0.90853	0.85043
	Freundlich	0.85507	0.91238	0.92416	0.88475



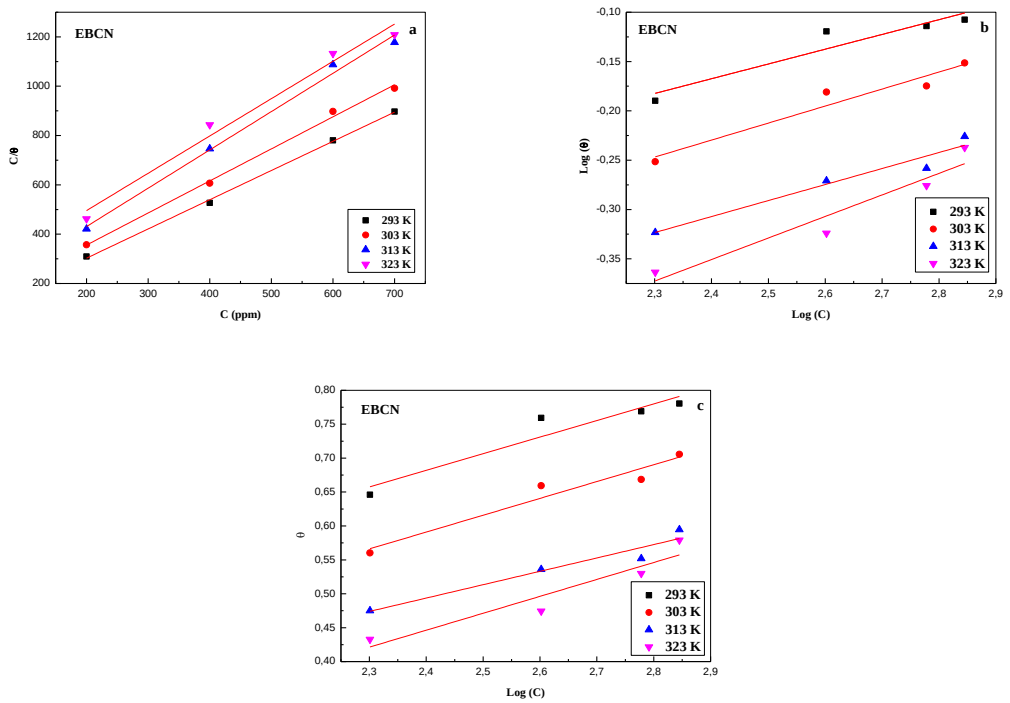
1. Isothermes d'adsorption pour l'EHCN de : a) Langmuir, b) Freundlich et c) Temkin



2. Isothermes d'adsorption pour l'EDCN de : a) Langmuir, b) Freundlich et c) Temkin



3. Isothermes d'adsorption pour l'EACN de : a) Langmuir, b) Freundlich et c) Temkin

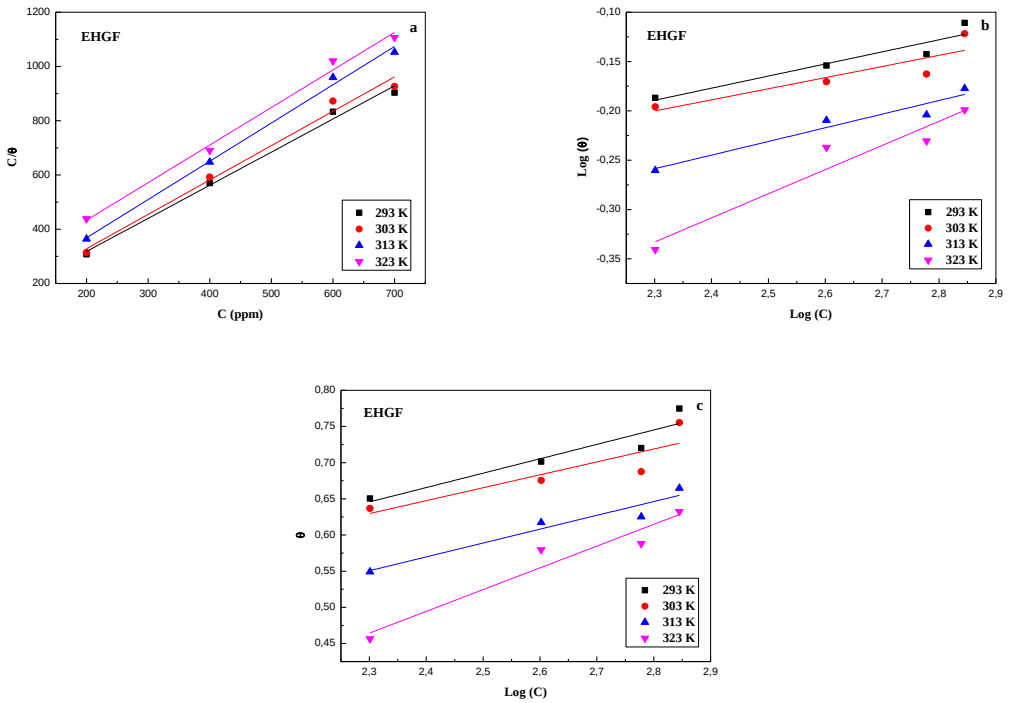


4. Isothermes d'adsorption pour l'EBCN de : a) Langmuir, b) Freundlich et c) Temkin

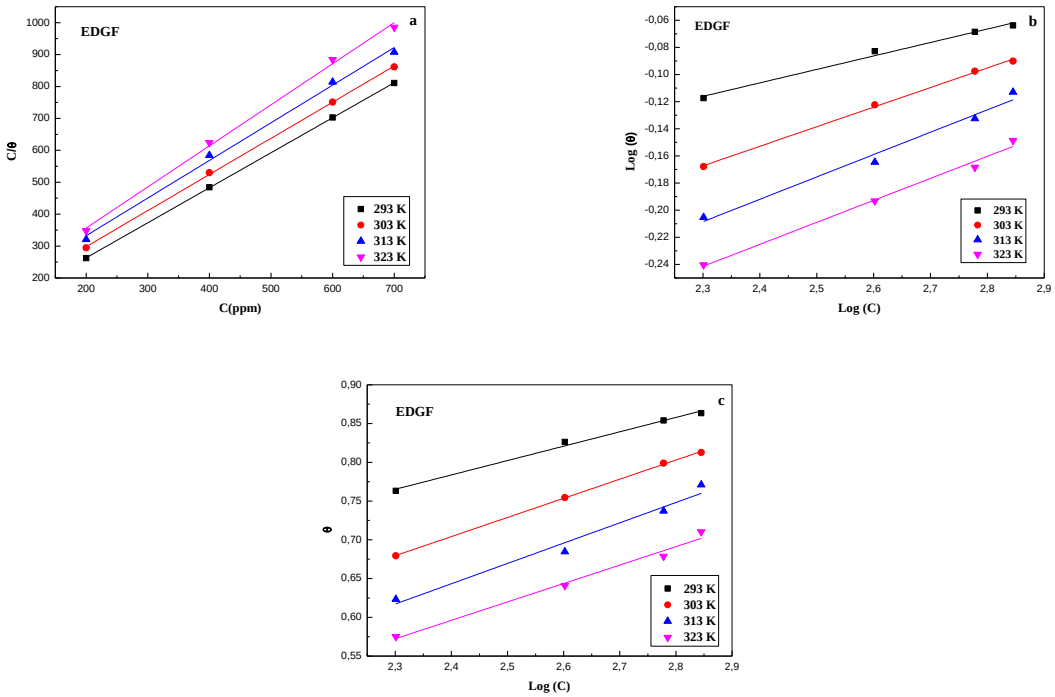
2. Isothermes d'adsorption pour la plante *Glaucium flavum*

Tableau 2: Coefficient de corrélation de chaque modèle d'isotherme à différentes températures pour les extraits de la plante GF.

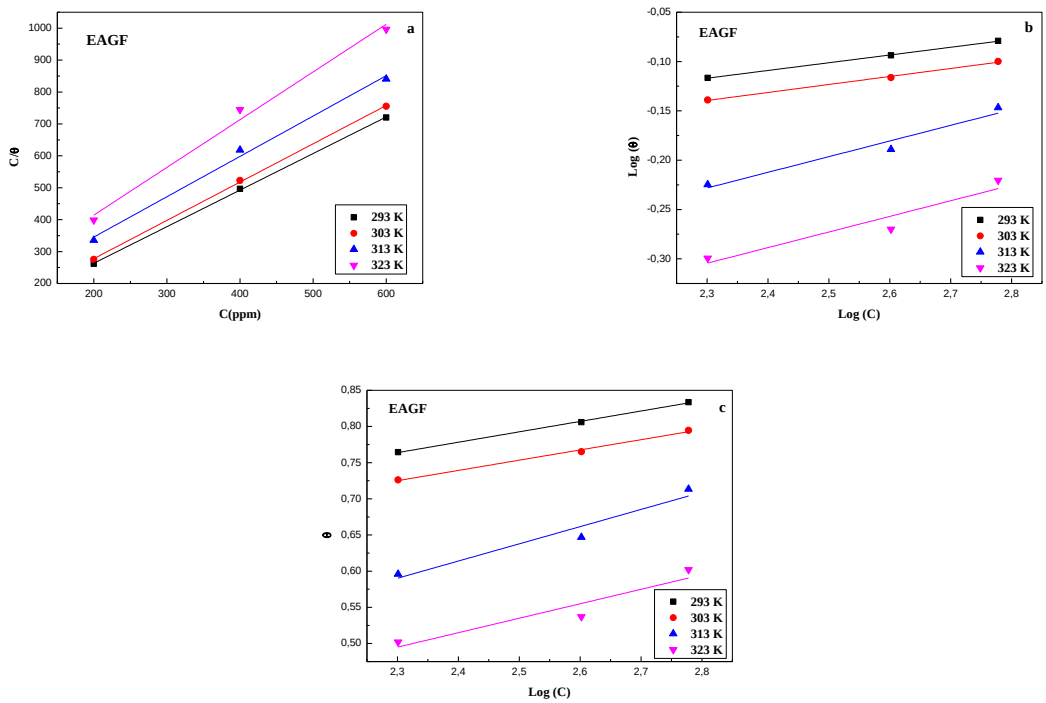
Extrait	Modèle d'isotherme	Coefficient de corrélation			
		293 K	303 K	313 K	323 K
EHGF	Langmuir	0.98976	0.98150	0.99397	0.99018
	Temkin	0.83148	0.65671	0.89935	0.90569
	Freundlich	0.85546	0.68860	0.90677	0.89933
EDGF	Langmuir	0.99996	0.99958	0.99497	0.99662
	Temkin	0.99036	0.99940	0.96113	0.97933
	Freundlich	0.98651	0.99788	0.97416	0.98687
EAGF	Langmuir	0.99960	0.99936	0.99069	0.98340
	Temkin	0.99754	0.99070	0.89989	0.80064
	Freundlich	0.99891	0.99381	0.92101	0.82815
EBGF	Langmuir	0.99968	0.99999	0.99997	0.99912
	Temkin	0.99730	0.99006	0.99024	0.94973
	Freundlich	0.99194	0.98035	0.98197	0.93686
EALGF	Langmuir	0.98780	0.99230	0.99776	0.99740
	Temkin	0.90899	0.95310	0.99210	0.99533
	Freundlich	0.93542	0.97133	0.99649	0.99823



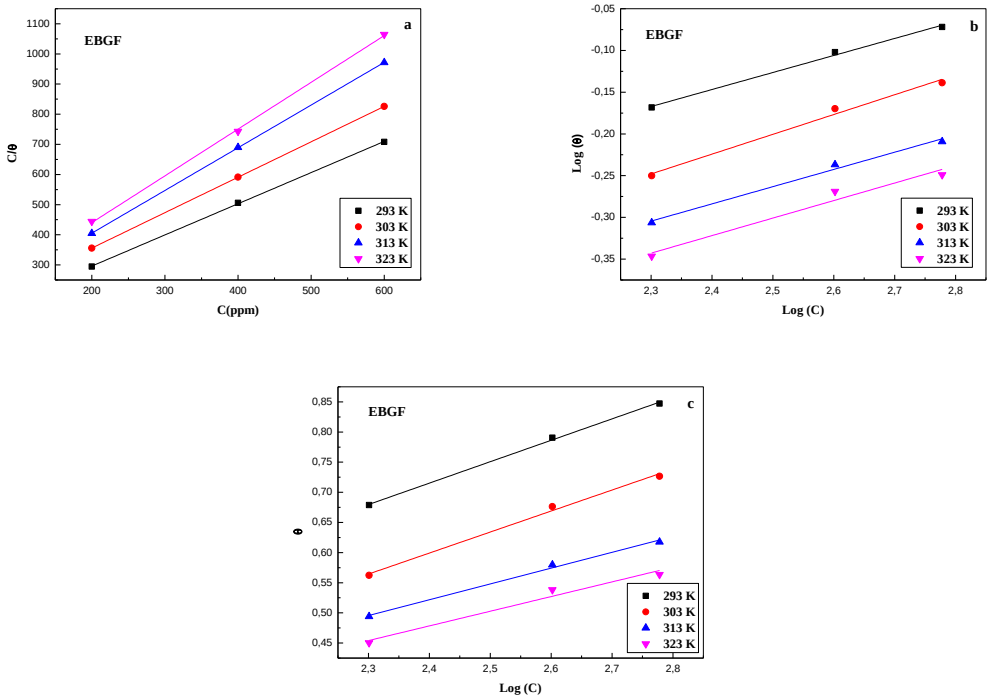
5. Isothermes d'adsorption pour l'EHGF de : a) Langmuir, b) Freundlich et c) Temkin



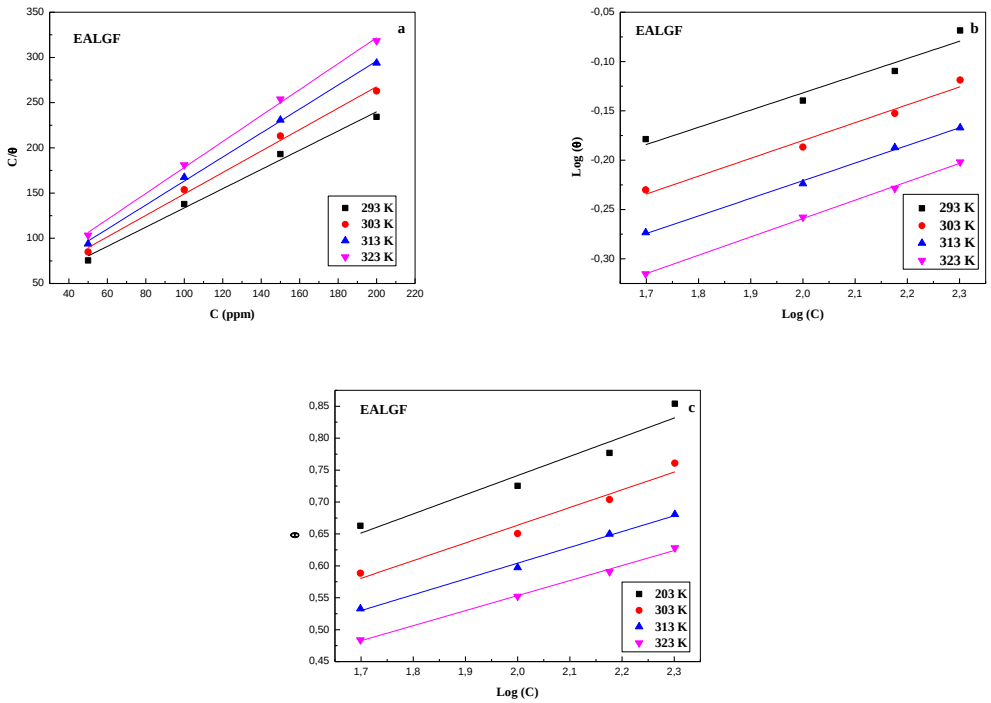
6. Isothermes d'adsorption pour l'EDGF de : a) Langmuir, b) Freundlich et c) Temkin



7. Isothermes d'adsorption pour l'EAGF de : a) Langmuir, b) Freundlich et c) Temkin



8. Isothermes d'adsorption pour l'EBGF de : a) Langmuir, b) Freundlich et c) Temkin

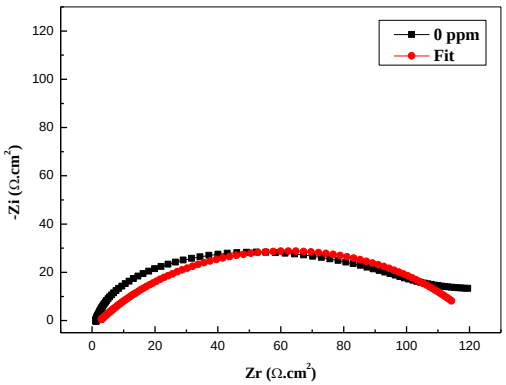


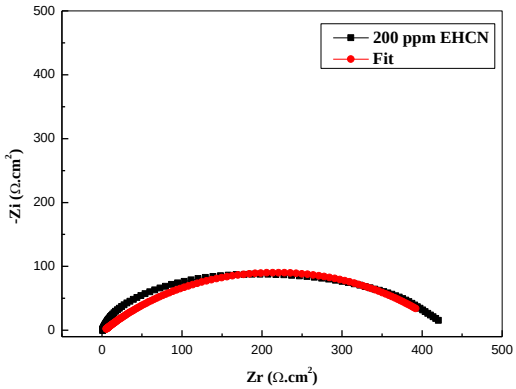
9. Isothermes d'adsorption pour l'EAlGF de : a) Langmuir, b) Freundlich et c) Temkin

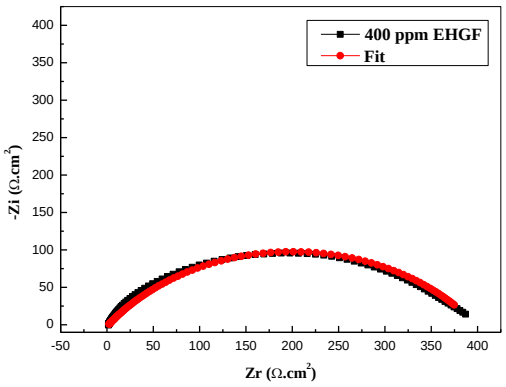
Annexe II

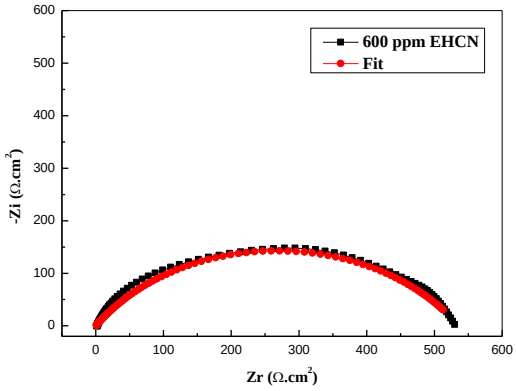


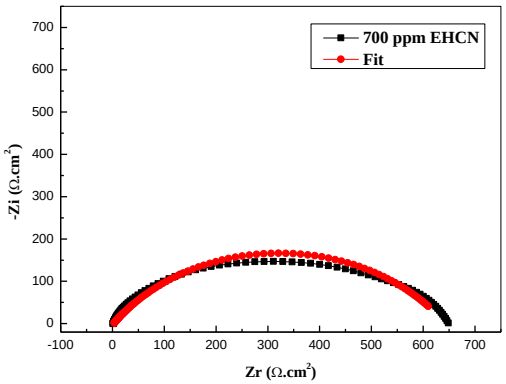
Représentation de Nyquist ajustée pour HCl 1 M avec et sans des extraits de CN

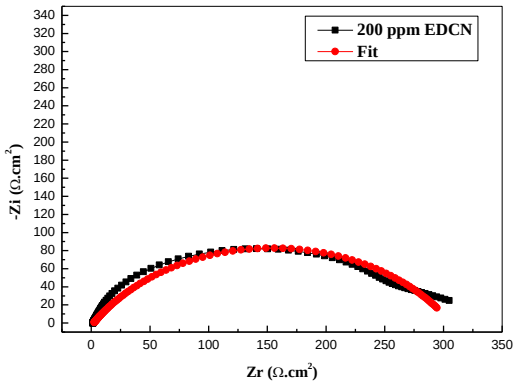


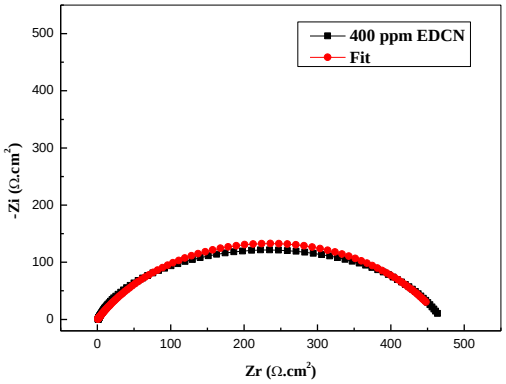


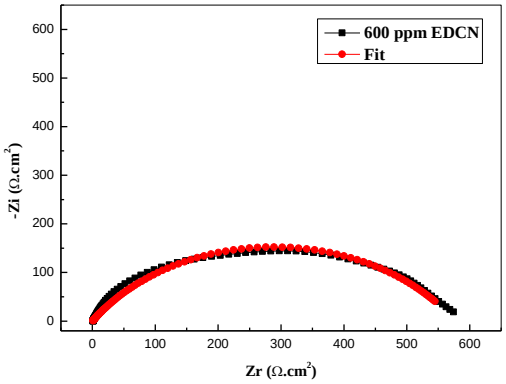


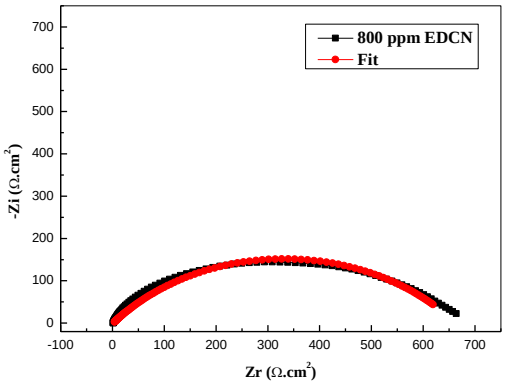


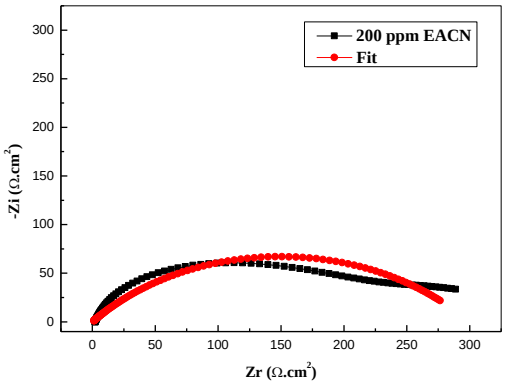


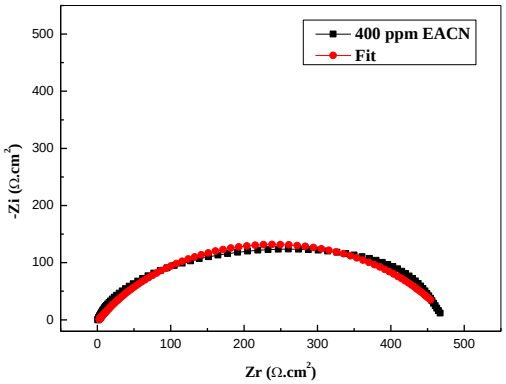


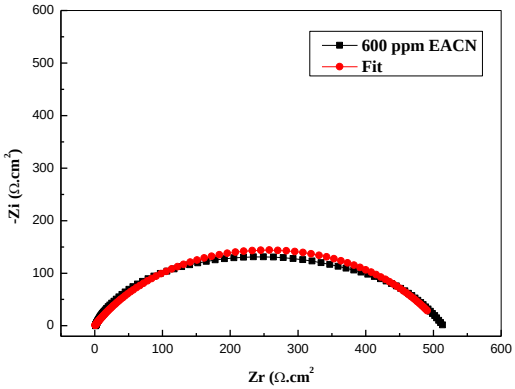

400 ppm EDCN
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)

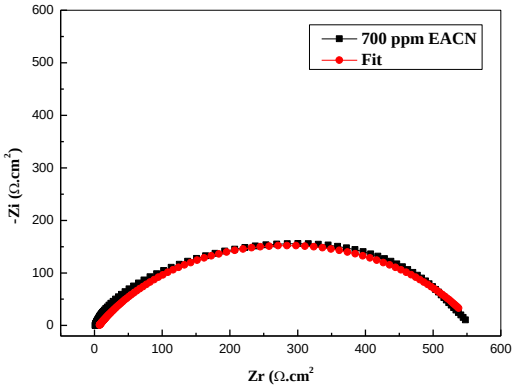

600 ppm EDCN
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)

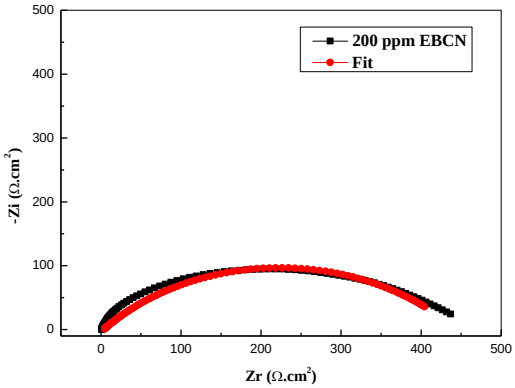

800 ppm EDCN
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)

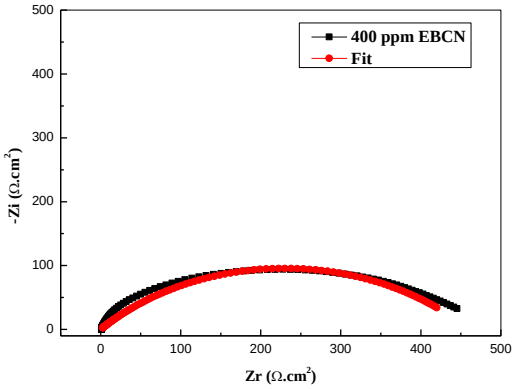

200 ppm EACN
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)

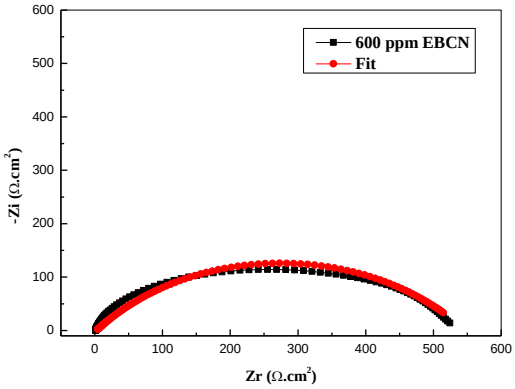

400 ppm EACN
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)

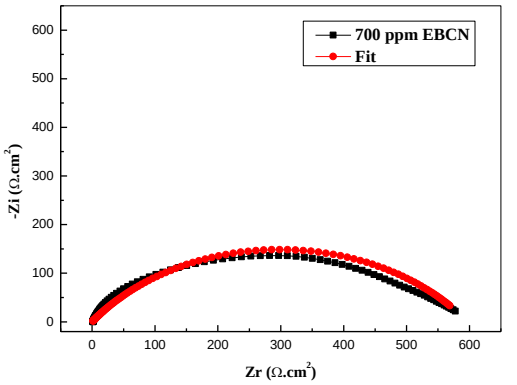

600 ppm EACN
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)


700 ppm EACN
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)

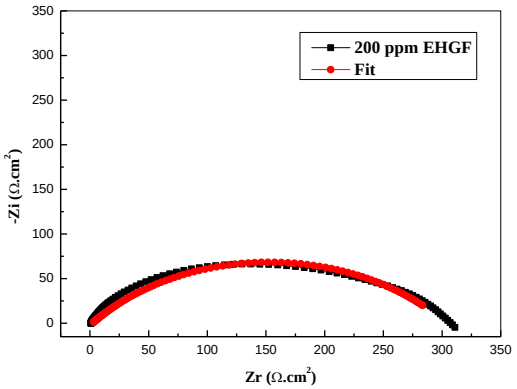

200 ppm EBCN
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)

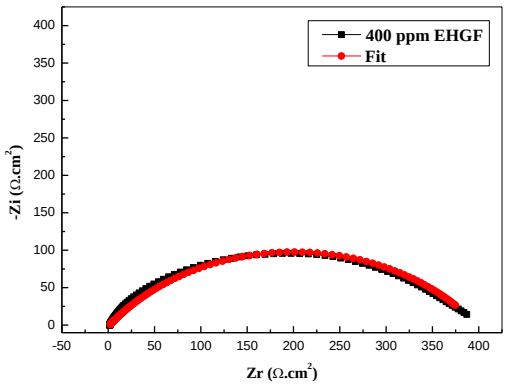

400 ppm EBCN
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)
0
100
200
300
400
500

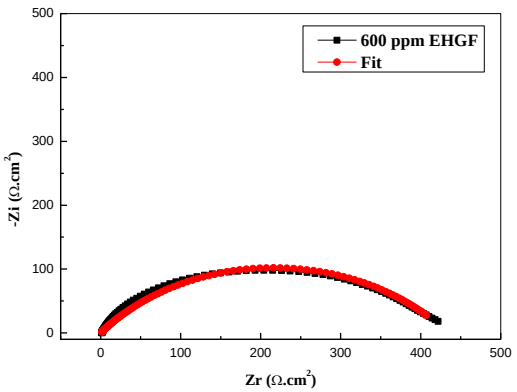

600 ppm EBCN
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)
0
100
200
300
400
500
600

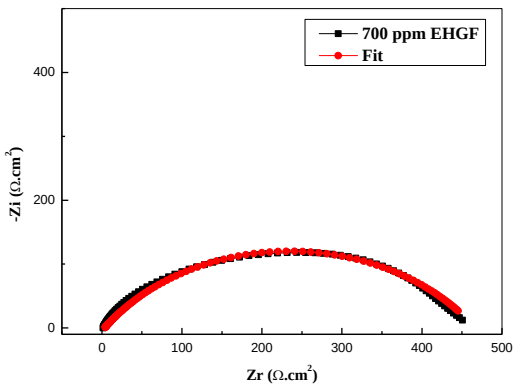

700 ppm EBCN
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)
0
100
200
300
400
500
600

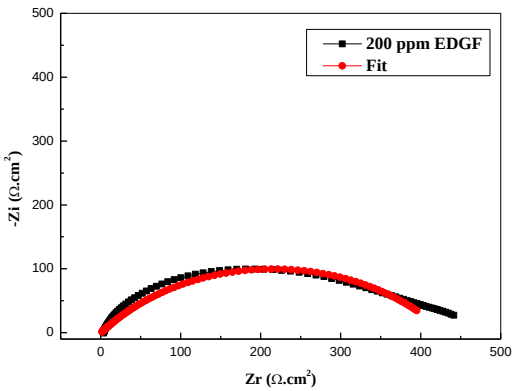
Représentation de Nyquist ajustée pour 1 M HCl avec et sans des extraits de GF

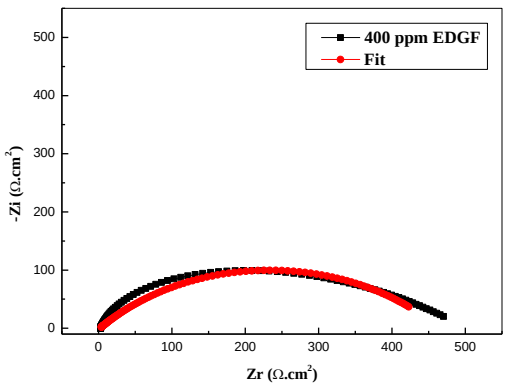


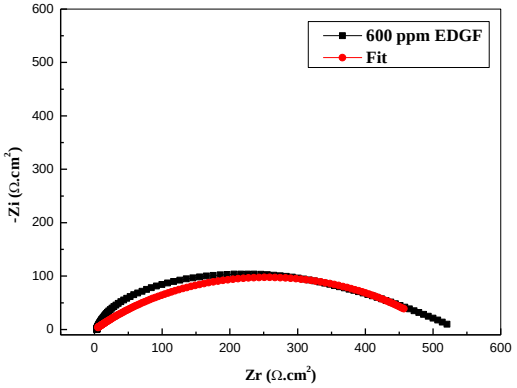


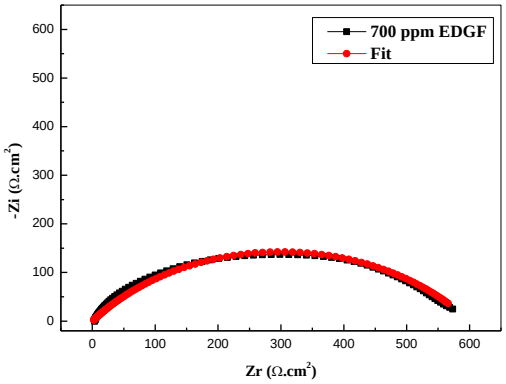


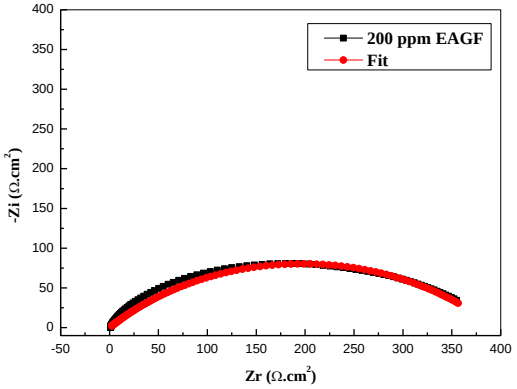


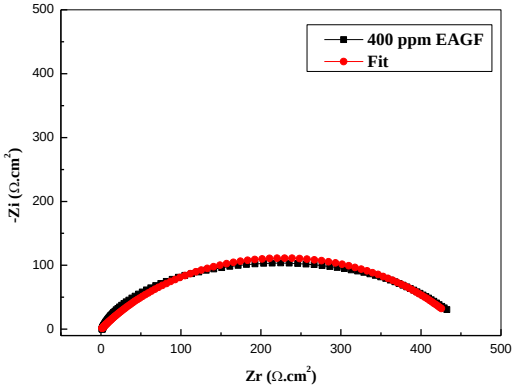


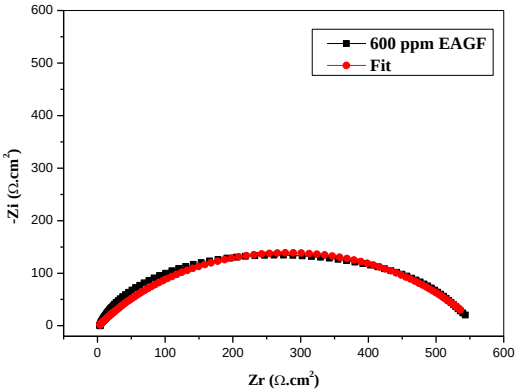


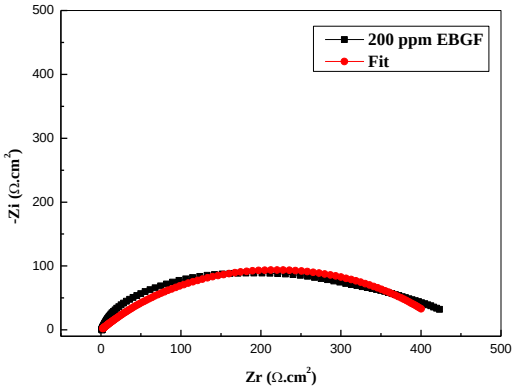

600 ppm EDGF
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)

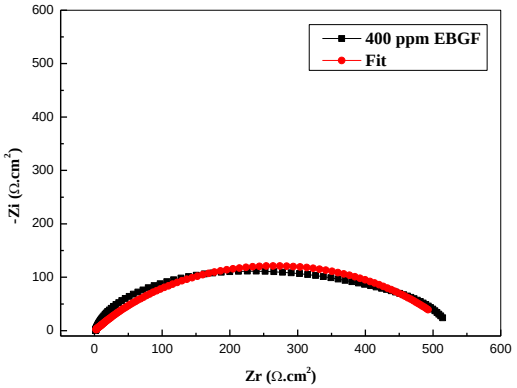

700 ppm EDGF
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)

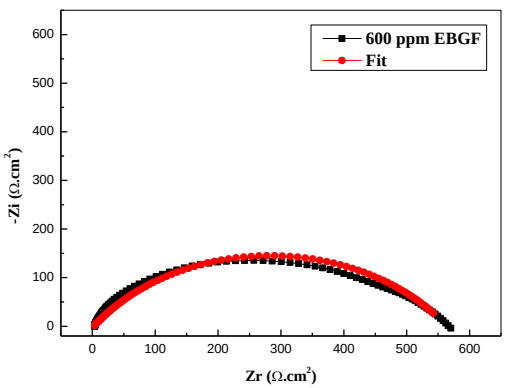

200 ppm EAGF
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)

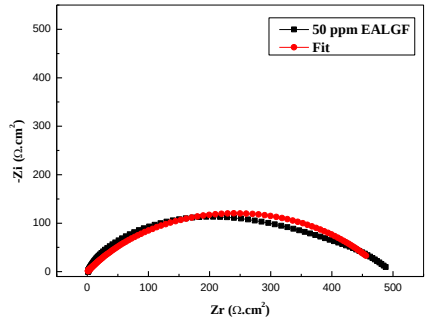

400 ppm EAGF
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)

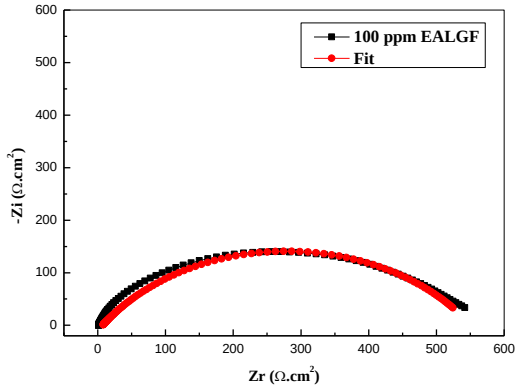

600 ppm EAGF
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)

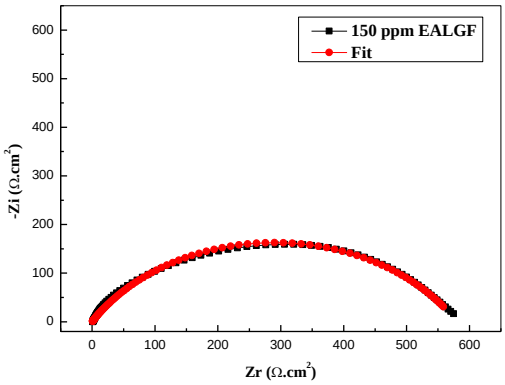

200 ppm EBGF
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)

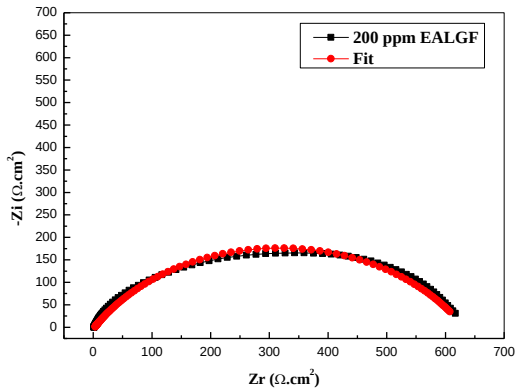

400 ppm EBGF
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)


600 ppm EBGF
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)


50 ppm EALGF
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)
0
100
200
300
400
500


100 ppm EALGF
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)
0
100
200
300
400
500
600


150 ppm EALGF
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)
0
100
200
300
400
500
600


200 ppm EALGF
Fit
-Zi (Ω.cm2)
Zr (Ω.cm2)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700