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, 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 en sciences

Par:
Khaled Saadi

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Organique

Thème

Étude de l'efficacité inhibitrice des extraits de deux espèces *Bupleurum montanum* et *Daucus virgatus* contre la corrosion d'un acier au carbone

Soutenue le : 17/07/2025 **Devant le Jury composé de :**

Nom et Prénom	**Grade**		
Louiza BOUDIBA	**Professeur**	Univ. De Tébessa	Présidente
Merzoug BENAHMED	**Professeur**	Univ. D'Oum Elbouaghi	Rapporteur
Noureddine GHERRAF	**Professeur**	Univ. D'Oum Elbouaghi	Examinateur
Billel TEYAR	**M. C. A**	Univ. De Djelfa	Examinateur
Assia ZEGHIB	**M. C. A**	Univ. De Tébessa	Examinatrice
Ali KALLA	**M. C. A**	Univ. De Tébessa	Examinateur

Année Universitaire : 2024/2025

بسم الله الرحمن الرحيم

«لَئِن شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ»

الحمدُ لله حمداً يليقُ بجلالِه و كماله

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- *A la mémoire de mon père*
- *A ma mère*
- *A mon épouse et mes enfants*
- *A mes frères et sœurs*
- *A tous les amis sans exception*

Remerciements

Je tiens à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à mon directeur de thèse, le Professeur ***Merzoug BENAHMED***, d'avoir accepté de diriger ce travail, et pour ses qualités humaines et scientifiques qui ont permis la réalisation de ce travail dans de bonnes conditions.

Je voudrais remercier les membres de jury :

À Madame ***Louiza BOUDIBA***, Professeur à l'Université de Tébessa, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider mon jury, j'adresse mes sincères remerciements et l'expression de ma respectueuse considération.

À Monsieur ***Noureddine GHERRAF***, Professeur à l'université d'Oum Elbouaghi, va toute ma reconnaissance pour avoir accepté d'examiner les travaux de ma thèse.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Monsieur ***Billel TEYAR***, Maître de conférences classe A à l'université de Djelfa, pour avoir bien voulu examiner ma thèse.

À Madame ***Assia ZEGHIB***, Maître de conférences classe A à l'université de Tébessa, que j'ai toujours estimée, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Ma profonde gratitude s'adresse à Monsieur ***Ali KALLA***, Maître de conférences classe A à l'université de Tébessa, qui a accepté d'examiner ma thèse.

تبحث هذه الدراسة عن مدى تأثير مستخلصات اثيل أسيتات و البوتانول لنبتتين تنتميان للعائلة الخيمية هما : *Daucus virgatus* و *Bupleurum montanum* لمنع تأكل الصلب الكربوني A283 في حمض كلور الماء 1.0 مول باستعمال طرق فقدان الوزن ، المطيافية الممانعة الكهروكيميائية و الاستقطاب ، النمذجة النظرية و كذلك طريقة الفحص المجهري الالكتروني. حيث اثبتت النتائج أن جميع المستخلصات المختبَرة اظهرت تثبيطًا جيدًا للتآكل، وارتبطت فعاليتها بشكل مباشر بزيادة التركيز. ومع ذلك، فقد انخفض هذا التأثير الوقائي مع ارتفاع درجة الحرارة ضمن النطاق المدروس من 283 الى 323 كلفن. تحديدًا، عند درجة حرارة 283 كلفن، بلغ مستخلص BEDV ذروة التثبيط بنسبة 88,79% بتركيز 900 جزء في المليون، بينما أظهر مستخلص BEBM نسبة تثبيط بلغت 87.12% بتركيز 1000 جزء في المليون. وعلى صعيد المستخلصات الأخرى، سجل كل من مستخلص EAEDV ومستخلص EAEBM كفاءة مثلى بنسبة 86,34% و 83,32% على التوالي، وكلاهما عند تركيز 900 جزء في المليون. حيث انه تم امتزاز المستخلصات فيزيائياً على أسطح الفولاذ (الصلب) وفق نموذج فرندليش. و من أجل فهم آلية التثبيط ، تم إجراء الحسابات لتحديد طاقة التنشيط وخصائص ترموديناميكية مهمة لتفسير الحركية والديناميكا الحرارية لهذه العملية. و تشير النتائج إلى تفاعل كبير بين المثبط الكيميائي وسطح المعدن، والذي يحتاج إلى الامتزاز الفيزيائي. أظهرت كافة المستخلصات قدرة واضحة على تثبيط التآكل في الأوساط الحمضية، حيث عملت كمثبطات مزدوجة (من النوع المختلط). وقد تراوحت كفاءة التثبيط، باختلاف التراكيز، ما بين 78,16% و 84,77% عند قياسها بتقنية مطيافية المعاوقة الكهروكيميائية(EIS) ، وما بين 83,48% و 87,30% عند قياسها بمنحنيات الاستقطاب. و كشف تحليل الفحص المجهري الإلكتروني أن مكونات المستخلص، عند امتصاصها على سطح المعدن، كونت سطحًا أكثر سلاسة مع ضرر أقل. وبناءا على ذلك، دعمت النتائج النظرية فكرة أن المثبط يرتبط بسطح الفولاذ في مواقع تفاعلية محددة. وأخيرا أظهرت النتائج المتحصل عليها أن هذه المستخلصات تعتبر مثبطات فعالة لتآكل الفولاذ الكربوني.

الكلمات المفتاحية: الفولاذ الكربوني (A283)، مثبط التآكل الأخضر، الاستقطاب / المطيافية الممانعة الكهروكيميائية، الفحص المجهري الالكتروني، فقدان الوزن، النمذجة النظرية.

This study investigated the effect of Ethyl acetate and n-butanol extracts from two plants: *Daucus virgatus* and *Bupleurum montanum* (Apiaceae) to prevent carbon steel (A283) corrosion in 1,0 M HCl solution using gravimetric analysis, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization (PDP) methods, theoretical modeling, and scanning electron microscopy (SEM) characterization. All tested extracts provided good corrosion inhibition, with effectiveness directly linked to concentration. However, this protective effect diminished as temperature increased within the studied 283–323 K range. Specifically, under a temperature of 283 K, the BEDV extract exhibited a peak inhibition of 88,79% at 900 ppm, and the EBBM extract showed 87,12% inhibition at 1000 ppm. The corresponding extracts, EAEDV and EAEBM, displayed optimal efficiencies of 86,34% (at 900 ppm) and 83,32% (at 900 ppm), respectively. The extracts were physisorbed on steel surfaces and obeyed Freundlich's model. In order to comprehend the inhibitory mechanism, the calculations were performed to determine the energy of activation (Ea) and significant thermodynamic properties that explain the process's kinetics and thermodynamics. The parameters imply a significant interaction involving the chemical inhibitor and the metal surface, which needs physical adsorption. In acidic conditions, all extracts demonstrated significant corrosion inhibition, acting as mixed-type inhibitors with efficiency levels reaching 78,16–84,77% (EIS) and 83,48–87,30% (polarization) at varying concentrations. SEM analysis revealed that extract components, when adsorbed onto the metal surface, created a smoother surface with less damage. Furthermore, the theoretical results backed up the idea that the inhibitor binds to the steel surface at specific reactive locations. Finally, the results showed that these extracts are effective inhibitors of C-steel corrosion.

Keywords: C-steel (A283), Green-inhibitor of corrosion, Potentiodynamic polarization/EIS, SEM, Gravimetric, theoretical modeling.

Cette étude examine les effets des extraits d'acétate d'éthyle et de n-butanol de deux plantes : *Daucus virgatus* et *Bupleurum montanum* (Apiaceae) pour prévenir la corrosion de l'acier au carbone (A283) dans une solution de HCl 1,0 M en utilisant la mesure de perte en poids, les méthodes tel que la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la polarisation potentiodynamique (PDP), la modélisation théorique ainsi que la caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB). Tous les extraits testés ont montré une bonne inhibition de la corrosion, avec une efficacité liée directement à la concentration. Cependant, cet effet protecteur a diminué lorsque la température augmentait dans la gamme étudiée de 283 à 323 K. Spécifiquement, à une température de 283 K, l'extrait BEDV a montré une inhibition maximale de 88,79 % à 900 ppm, et l'extrait BEBM a présenté une inhibition de 87,12 % à 1000 ppm. Les extraits correspondants, EAEDV et EAEBM, ont affiché des efficacités optimales de 86,34 % (à 900 ppm) et 83,32 % (à 900 ppm), respectivement. Les extraits ont été physisorbés sur les surfaces d'acier et ont suivi le modèle de Freundlich. Dans le but de comprendre le mécanisme inhibiteur, les calculs ont été effectués pour déterminer l'énergie d'activation et les propriétés thermodynamiques significatives qui expliquent la cinétique et la thermodynamique du processus. Les paramètres suggèrent une interaction significative entre l'inhibiteur chimique et la surface métallique, qui nécessite une adsorption physique. En milieu acide, tous les extraits ont démontré une inhibition notable de la corrosion. Ils se sont comportés comme des inhibiteurs de type mixte, avec des efficacités d'inhibition comprises entre 78,16 et 84,77 % (EIS) et entre 83,48 et 87,30 % (polarisation) en fonction des concentrations. Dans des conditions acides, tous les extraits ont présenté une inhibition spécifique de la corrosion et ont agi comme des inhibiteurs de type mixte. L'analyse MEB a montré que l'adsorption des composants de l'extrait sur la surface métallique entraînait une surface plus lisse avec moins de dommages. De plus, les résultats théoriques ont confirmé l'idée que l'inhibiteur se lie à la surface de l'acier en des sites réactifs spécifiques. Finalement, les résultats ont montré que ces extraits sont des inhibiteurs efficaces de la corrosion de l'acier au Carbone.

Mot clé : l'acier au Carbone (A283), Inhibiteur de corrosion vert, polarisation potentiodynamique/SIE, MEB, méthode gravimétrique, modélisation théorique.

TABLE DES MATIERES

Introduction **1**

CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique **3**

I. 1. LES ACIERS **3**

I. 1. 1. Définition de l'acier 3

I. 1. 2. Classification des aciers 3

I. 1. 2. 1. Éléments d'alliage 3

I. 1. 2. 2. Teneur en carbone 3

I. 1. 2. 3. Structure 3

I. 1. 2. 4. Usage 4

I. 1. 3. Applications des aciers 4

I. 1. 4. Éléments d'alliage 4

I. 1. 5. Désignation ASTM pour les aciers 5

I. 2. CORROSION **5**

I. 2. 1. Définition 5

I. 2. 2. Classification de la corrosion 6

I. 2. 2. 1. Corrosion chimique 6

I. 2. 2. 2. Corrosion bactérienne 6

I. 2. 2. 3. Corrosion électrochimique 6

I. 2. 3. Formes de corrosion 7

I. 2. 4. Facteurs influant sur la corrosion 8

I. 2. 5. Corrosion des aciers en milieu acide 10

I. 2. 5. 1. Influence de pH 11

I. 2. 5. 2. Effet de la température 12

I. 2. 5. 3. Influence de la microstructure de l'acier 13

I. 2. 5. 4. Présence d'autres ions 13

I. 2. 6. Techniques de protéger l'acier contre la corrosion 13

I. 3. INHIBITEURS DE CORROSION **14**

I. 3. 1. Introduction 14

I. 3. 2. Définition 14

I. 3. 3. Propriétés des inhibiteurs 14

I. 3. 4. Utilisation d'inhibiteurs 15
I. 3. 5. Facteurs influençant l'efficacité des inhibiteurs 15
I. 3. 6. Adsorption d'inhibiteurs sur des solides 16
I. 3. 7. Classification des Inhibiteurs 17
I. 3. 7. 1. Selon le mécanisme d'action électrochimique 17
I. 3. 7. 2. Selon la nature des molécules de l'inhibiteur 18
I. 3. 7. 3. Selon le mécanisme d'action interfaciale 19
I. 3. 8. Inhibiteurs à base de plantes 20
I. 4. DONNEES BOTANIQUE DES DEUX PLANTES 22
I. 4. 1. La famille des Apiacées 22
I. 4. 2. Aspects chimiques et pharmacologiques des Apiacées 22
I. 4. 3. Bupleurum montanum 23
I. 4. 4. Daucus virgatus 24
CHAPITRE II : Matériels et Méthodes 26
II. 1. MATÉRIELS 26
II. 1. 1. Matériel botanique 26
II. 1. 1. 1. Collecte des végétaux 26
II. 1. 1. 2. Processus d'extraction 26
II. 1. 2. Matériau 27
II. 1. 3. Préparation de la solution corrosive 27
II. 2. APPROCHE EXPÉRIMENTALE 27
II. 2. 1. Étude gravimétrique 27
II. 2. 1. 1. Définition 27
II. 2. 1. 2. Protocole expérimental 28
II. 2. 2. Mesures électrochimiques 29
II. 2. 2. 1. Potentiel a circuit ouvert 30
II. 2. 2. 2. Technique de polarisation potentiodynamiques 31
II. 2. 2. 3. La spectroscopie d'impédance électrochimique 33
II. 2. 3. Microscopie électronique à balayage 36

II. 3. APPROCHE THEORIQUES 37
II. 3. 1. Calcul de la chimie quantique 37
II. 3. 2. Simulation de Monte Carlo et dynamique moléculaire 39

CHAPITRE III : Résultats et Discussions 40

III. 1. PARTIE EXPERIMENTALE 40
III. 1. 1. Etude gravimétrique 40
III. 1. 1. 1. Etude de l'influence de la concentration des extraits et de la température sur la vitesse de corrosion 40
III. 1. 1. 2. Isotherme d'adsorption 45
III. 1. 1. 3. Paramètres thermodynamiques 48
III. 1. 1. 4. Paramètres d'activation 50
III. 1. 2. Etude électrochimique 55
III. 1. 2. 1. Potentiel de corrosion 55
III. 1. 2. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique 56
III. 1. 2. 3. Polarisation potentiodynamique 62
III. 1. 3. Morphologie de la surface 66
III. 1. 4. Mécanisme d'inhibition de la corrosion 67

III. 2. PARTIE THEORIQUE 68
III. 2. 1. Calculs de la chimie quantique 68
III. 2. 2. Études de simulation Monte Carlo et dynamique 79

Conclusion 84

Références Bibliographiques 86

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique

Tableau I. 1 : Les limites de la composition chimique des aciers au carbone. 5
Tableau I. 2 : Principaux facteurs influant sur la corrosion. 9

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

Tableau III. 1 : Influence des extraits de Bupleurum montanum et de la température sur la perte de poids du CS après 5h d'immersion dans HCl 1 M. 42
Tableau III. 2 : Influence des extraits de Daucus virgatus et de la température sur la perte de poids du CS après 5h d'immersion dans HCl 1 M. 43
Tableau III. 3 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Freundlich. 47
Tableau III. 4 : Paramètres thermodynamiques standard de l'adsorption des extraits dans une solution de HCl. 49
Tableau III. 5 : Paramètres d'activation pour l'acier A283 dans HCl 1 M pour différentes concentrations des extraits de ***Bupleurum montanum***..... 51
Tableau III. 6 : Paramètres d'activation pour l'acier A283 dans HCl 1 M pour différentes concentrations des extraits de ***Daucus virgatus***. 52
Tableau III. 7 : Paramètres d'impédance et des valeurs d'efficacité d'inhibition de corrosion pour l'acier A283 dans une solution HCl 1 M contenant différentes concentrations des extraits des plantes à 20 °C..... 58
Tableau III. 8 : Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'influence de différentes concentrations des extraits sur la corrosion de l'acier A283 immergé dans une solution de HCl (1.0 M) à 20°C. 63
Tableau III. 9 : Efficacité inhibitrice (EI%) déterminée par gravimétrie, les courbes de polarisation, et les d'impédance pour différentes concentrations des extraits. 65
Tableau III. 10: Paramètres de chimie quantique pour les molécules étudiées. 73
Tableau III. 11: Les indices de Fukui électrophiles et nucléophiles des composés neutres et protonés. 78
Tableau III. 12: Les résultats énergétiques et les descripteurs générés par les calculs MC pour les espèces chimiques neutres ou protonées confirment leur rôle d'inhibiteurs verts de corrosion sur le substrat Fe (110)..... 80

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique

Figure I. 1 : Formes de corrosion. 8

Figure I. 2 : Modèle schématique de la corrosion localisée, expliquant la formation d'une cavité sous le tubercule de rouille. 11

Figure I. 3 : La corrosion de l'acier varie selon le pH de l'environnement. 11

Figure I. 4 : Diagramme de Pourbaix du fer. 12

Figure I. 5 : Illustration de la plante *Bupleurum montanum* 23

Figure I. 6 : Les majeurs composés de la plante *Bupleurum montanum* 24

Figure I. 7 : Illustration de la plante *Daucus virgatus* 24

Figure I. 8 : Les majeurs composés de la plante *Daucus virgatus* 25

CHAPITRE II: Matériels et Méthodes

Figure II. 1 : Potentiostat (Voltalab PGZ 301) et l'électrode de travail. 29

Figure II. 2 : Suivre le potentiel (E) pendant l'immersion (T) 30

Figure II. 3 : Courbes de polarisation (droites de Tafel) 32

Figure II. 4 : Diagramme de Nyquist et son circuit équivalent dans le contexte d'une réaction de transfert de charges. 35

Figure II. 5 : Circuit électrique équivalent 36

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

Figure III. 1 : Vitesse de corrosion vs. Concentration des extraits des deux plantes BM, DV dans la solution 1.0 M HCl, à différentes températures. 44

Figure III. 2 : Variation de l'efficacité d'inhibition (EI) en fonction de la concentration (C) des extraits, en fonction de la température. 45

Figure III. 3 : Isotherme d'adsorption de Freundlich de deux plantes à différentes températures. 46

Figure III. 4 : Droites de lnK_{ads} en fonction de $1/T$ des extraits de : a) *Bupleurum montanum*, b) *Daucus virgatus* à différentes températures. 49

Figure III. 5 : Tracé de lnV_{corr} en fonction de $1/T$ en absence et présence des extraits des deux plantes. 52

Figure III. 6 : Tracé d'Arrhenius de $\boldsymbol{lnVcorrT}$ en fonction de $1/T$ en absence et présence des extraits des deux plantes. 53

Figure III. 7 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier A283 dans la solution à 1 M de HCl..... 55
Figure III. 8 : Représentation de Nyquist pour HCl 1 M en absence et présence des extraits des deux plantes. 59
Figure III. 9 : Représentation de Bode pour HCl 1 M en absence et présence des extraits des deux plantes. 60
Figure III. 10 : Courbes d'impédance expérimentales et simulées de l'acier A283 dans une solution HCl 1 M en absence et présence des extraits des deux plantes. 61
Figure III. 11 : Circuit électrique équivalent utiliser pour la simulation des données d'impédance des extraits étudiées. 61
Figure III. 12 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier A283 dans une solution d'HCl 1.0 M en absence et présence des extraits. 64
Figure III. 13 : Efficacité inhibitrice obtenue par les trois méthodes d'évaluation (Gravimétrie, PPD et SIE) pour les extraits des deux plantes. 65
Figure III. 14 : Images MEB de CS après 6 heures d'immersion dans une solution acide 1M contenant (a) 0 ppm, (b) 1000 ppm de EBBM et (c) 900 ppm d'EAEBM. 66
Figure III. 15 : Détermination des structures optimisées des formes neutres et protonées. .. 70
Figure III. 16: Les orbitales HOMO et LUMO des produits chimiques neutres et protonés. 72
Figure III. 17: Charges des atomes O (dans KOR, TA et ME) et C (dans BI) pour les formes neutre et protoné optimisées de ces composés. 75
Figure III. 18: Distribution de densité des orbitales moléculaires frontières des composés neutres et protonés. 76
Figure III. 19: Images finales (Vue de dessus) des composés KOR, TA, ME et BI neutres/protonés sur la surface Fe (110), obtenues à partir des modèles Monte Carlo..... 81
Figure III. 20: Les images finales (vue de dessus) des composés KOR, TA, ME et BI neutres/protonés sur la surface Fe (110), obtenues à partir de simulations de dynamique moléculaire. 82
Figure III. 21: Les images finales (vue latérale) des composés KOR, TA, ME et BI neutres/protonés sur la surface Fe (110), obtenues à partir de simulations de dynamique moléculaire. 83

LISTE DES ABREVIATIONS

A283 : Acier au carbone 27
ASTM : American Society for Testing and Materials 5
BI : β-Bisabolene 68
BPA : Bactéries productrices d'acides 6
BSR : Bactéries sulfato-réductrices 6
CPE : Elément de phase constante 56
DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité 37
DM : Dynamique Moléculaire 79
DNP : Double numérique polarisée 37
EAE : Extrait acétate d'éthyle 26
EAEBM : Extrait acétate d'éthyle Bupleurum montanum 40
EAEDV : Extrait acétate d'éthyle Daucus virgatus 40
EB : Extrait n-butanol 26
EBBM : Extrait n-butanol Bupleurum montanum 40
EBDV : Extrait n-butanol Daucus virgatus 40
ECS : Électrode à mercure de calomel saturé 29
ED : Extrait dichlorométhane 26
FEC : Fédération Européenne de la Corrosion 5
GGA : Approximation du gradient généralisé 37
HOMO : Orbitales moléculaires hautes occupées 37
ISO 8044: International Organization for Standardization-Corrosion des métaux et alliages 14
KI : Iodure de potassium 21
KOR : Kaempferol-3-O-β-rutinoside 68
LUMO : Orbitales moléculaires basses vacantes 37
MC : Monte Carlo 79
ME : Méthyl-eugénol 68
MEB : Microscopie Electronique à Balayage 36
MQ : Mécanique quantique 68
NACE : National Association of Corrosion Engineers 14
NVT : Nombre de particules, Volume et Température constants 39
OCP : potentiel en circuit ouvert 29
pH : Potentiel d'hydrogène 11
PPD : polarisation potentiodynamique 65
SIE : spectroscopie d'impédance électrochimique 29
SMC : Simulations de Monte Carlo 39
SMD : Simulations de dynamique moléculaire 39
TA : Tamarixetin 68
UICPA : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée 5

Introduction



L'acier au carbone, exemple d'alliage métallique important pour de nombreuses activités humaines, représente près de 85% de la production mondiale annuelle d'acier. Il est largement utilisé dans l'industrie – notamment la fabrication, le pétrole et le gaz, les transports, l'énergie, les pipelines et les équipements de construction – grâce à sa résistance relative à la corrosion [1, 2].

La corrosion affecte de nombreux secteurs industriels et produis de coûts de plusieurs milliards de dollars. Dans de nombreux procédés (raffinage pétrolier, décapage, nettoyage industriel, pétrochimie), les métaux sont exposés aux acides, qui sont à la fois nécessaires industriellement et agents corrosifs majeurs [3]. Ces traitements à l'acide conduisent à la détérioration partielle des surfaces métalliques. Pour protéger les métaux contre la corrosion, plusieurs méthodes peuvent être utilisées, telles que les revêtements, les inhibiteurs, etc.

Les inhibiteurs sont l'une des meilleures techniques pour protéger les équipements industriels des milieux agressifs. De nombreux travaux ont étudié l'utilisation de composés organiques et inorganiques pour protéger les métaux contre la corrosion. Cette protection garantit la durabilité des équipements et est essentielle pour prévenir les pannes et les accidents graves, en particulier dans les industries pétrolière et chimique. Cependant, les contraintes écologiques et économiques poussent à remplacer les inhibiteurs synthétiques, même efficaces, par des produits d'origines naturelles, qui sont des sources facilement accessibles, renouvelables et à faible coût [4, 5].

Récemment, les chercheurs se sont très intéressés aux produits naturels, en particulier ceux issus de plantes, pour inhiber la corrosion de l'acier au carbone en solution acide. Les composés chimiques végétaux (alcaloïdes, flavonoïdes, acides aminés...), riches en cycles aromatiques, liaisons multiples et groupes fonctionnels avec N, S, P ou O, montrent une excellente capacité d'inhibition et d'adhésion aux surfaces métalliques. L'efficacité d'un extrait de plante sur la corrosion de l'acier au carbone en solution acide a été évaluée par des approches pratiques et théoriques [6].

Les résultats de plusieurs auteurs démontrent une réduction significative du taux de corrosion de l'acier au carbone en présence d'extraits verts. À titre d'exemple, Gopal et al. (2015) ont montré que l'extrait de peau de banane inhibe efficacement la corrosion de l'acier en milieu acide [6].

Asadi et al. (2019) ont exhibé que l'extrait *Lemon balm* inhibe la corrosion de l'acier par l'adsorption de composés actifs présents dans l'extrait sur la surface métallique [7]. D'après Benarioua et al. (2019), l'extrait des feuilles de persil fonctionne comme un inhibiteur de type mixte efficace, assurant la protection de l'acier contre la corrosion dans l'acide chlorhydrique [8]. Dehghani et al.(2020) ont étudié la capacité de l'extrait de fleur de *Rosa damascena* à inhiber la corrosion de l'acier en milieu HCl [9].

Cette thèse, axée sur la recherche d'inhibiteurs naturels pour l'acier au carbone, étudie deux plantes algériennes de la famille des Apiaceae : *Daucus virgatus* et *Bupleurum montanum*. L'objectif est d'évaluer leurs composés naturels comme protecteurs de l'acier A283 contre la corrosion en milieu 1,0 M HCl.

S'inscrivant dans ce contexte, après une introduction générale, le travail de cette thèse est présenté en trois chapitres :

- **Chapitre I :** expose une synthèse bibliographique sur l'acier, la corrosion et les inhibiteurs (propriétés, adsorption). Il met en lumière des études récentes sur les inhibiteurs végétaux. Enfin, il présente un aperçu botanique sur les deux espèces végétales étudiées.
- **Chapitre II :** est consacré aux aspects expérimentaux. Il détaille, d'une part, les procédures d'obtention des extraits végétaux, et d'autre part, les méthodes expérimentales et théoriques utilisées pour évaluer l'efficacité de ces extraits.
- **Chapitre III :** évalue l'efficacité inhibitrice des extraits végétaux sur l'acier A283 (HCl 1M), en étudiant les paramètres expérimentaux (concentration, Température T°, thermodynamique, adsorption). Il discute ces résultats en les corrélant avec des simulations théoriques (chimie quantique, dyn. moléculaire) des composés majeurs.
- Une conclusion parachève le travail réalisé dans cette thèse, suivie des propositions pour des travaux futurs.

CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique



I. 1. LES ACIERS

L'acier, un alliage fer-carbone important dans de nombreux secteurs grâce à sa polyvalence et à son coût abordable, est néanmoins vulnérable à la corrosion. Bien qu'il soit possible d'optimiser sa résistance et sa dureté, cette vulnérabilité demeure une préoccupation majeure. Cette recherche se concentrera donc sur les défis posés par la corrosion de l'acier dans divers environnements et sur les moyens de le protéger efficacement.

I. 1. 1. Définition de l'acier

L'acier est un alliage métallique constitué principalement de fer (Fe) et de carbone (C), avec une teneur en carbone généralement comprise entre 0,02 % et 2,1 % en masse. Cette teneur en carbone est cruciale, car elle influence fortement les propriétés de l'acier [10].

I. 1. 2. Classification des aciers

Les aciers sont classés selon différents critères [10]:

I. 1. 2. 1. Éléments d'alliage

- **Aciers non alliés (aciers au carbone) :** Composés principalement de fer (Fe) et de carbone (C).
- **Aciers faiblement alliés :** Contiennent de faibles quantités d'éléments d'alliage moins de 5 % en poids.
- **Aciers fortement alliés :** Contiennent des proportions importantes d'éléments d'alliage, comme les aciers inoxydables.

I. 1. 2. 2. Teneur en carbone

- **Aciers à faible teneur en carbone (doux) :** < 0,25 % Carbone (C). Faciles à souder, peu chers, moins résistants.
- **Aciers à moyenne teneur en carbone :** 0,25 % - 0,6 % Carbone (C). Plus résistants.
- **Aciers à haute teneur en carbone :** > 0,6 % Carbone (C). Très durs, utilisés pour les outils de coupe (forets, lames de scie), les ressorts et les câbles.

I. 1. 2. 3. Structure

- **Aciers ferritiques :** Structure cristalline cubique centrée.
- **Aciers austénitiques :** Structure cristalline cubique à faces centrées (bonne ténacité, non magnétiques).
- **Aciers martensitiques :** Structure cristalline tétragonale (très durs, trempables).

I. 1. 2. 4. Usage

- **Aciers de construction:** Les aciers faiblement alliés sont utilisés dans la construction de ponts, bâtiments de grande hauteur, éoliennes, et autres infrastructures, permettant des structures plus légères et durables [11].
- **Aciers pour outils :** Les aciers fortement alliés, comme certains aciers pour travail à froid à haute teneur en chrome, sont utilisés pour les outils de coupe et les moules nécessitant une dureté, une résistance à l'usure et/ou une résistance à la chaleur exceptionnelles.
- **Aciers inoxydables :** Les aciers fortement alliés de chrome, sont important dans des secteurs exigeants comme l'agroalimentaire et le médical grâce à leur résistance exceptionnelle à la corrosion due à une couche d'oxyde protectrice [12].
- **Aciers pour l'automobile :** Performance, sécurité et durabilité : autant de raisons qui rendent les aciers fortement alliés indispensables dans l'automobile d'aujourd'hui [13].

I. 1. 3. Applications des aciers

L'acier et les alliages, grâce à leurs propriétés polyvalentes, sont cruciaux dans de nombreuses industries. L'acier est privilégié pour la construction et le transport pour sa robustesse, tandis que les alliages améliorent les performances dans l'aérospatial et le transport. Dans l'industrie du transport, les alliages sont employés pour améliorer la fiabilité des véhicules tout en réduisant la consommation de métal [14].

Les aciers inoxydables, résistants à la corrosion, sont largement utilisés dans divers domaines. Leur développement continu a permis leur adoption étendue dans des secteurs clés tels que l'industrie pétrolières et chimiques, l'énergie, les environnements marins et les centrales nucléaires [15]. Cette adoption généralisée souligne l'importance de l'acier et des alliages dans l'ingénierie et la technologie modernes.

I. 1. 4. Éléments d'alliage

L'acier, un alliage de fer (Fe) et de carbone (C), peut être enrichi de divers éléments (silicium (Si), manganèse (Mn), chrome (Cr), nickel (Ni), cuivre (Cu), etc.) pour améliorer diverses propriétés telles que la résistance à la corrosion, la formabilité ou la dureté, les propriétés électriques, la résistance à l'usure et la résistance mécanique [16]. La précision des concentrations d'alliage est importante pour les propriétés de l'acier, et les normes techniques définissent ces compositions pour assurer les performances souhaitées. Les aciers au carbone présentent des compositions qui varient dans les gammes spécifiées dans le tableau I. 1.

Tableau I. 1 : Les limites de la composition chimique des aciers au carbone [16].

C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)	Cu (%)	S (%)	P (%)
~1,5	0,1 – 0,25	0,1 – 0,35	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,04	< 0,04

I. 1. 5. Désignation ASTM pour les aciers

La désignation des aciers selon la norme ASTM (American Society for Testing and Materials) est un système largement utilisé pour identifier et classer les différents types d'aciers. Pour les métaux ferreux, l'ASTM utilise une lettre "A" et un nombre pour identifier des produits distincts avec des propriétés définies [17]. Il est important pour les ingénieurs, les fabricants et les acheteurs afin de s'assurer que l'acier approprié est utilisé pour une application donnée.

I. 2. CORROSION

La corrosion est un processus de dégradation significatif et répandu des matériaux, en particulier des métaux et des alliages, qui se produit en raison de réactions chimiques ou électrochimiques avec leur environnement [18, 19]. La corrosion est un processus complexe, et la compréhension de ses mécanismes est cruciale pour une prévention efficace. L'étude de la corrosion couvre ses origines, ses principales formes, ses mécanismes globaux et ses vitesses de corrosion. Cet impact général entraîne des coûts économiques importants pour la société [20]. L'étude de la corrosion est en constante évolution, avec des recherches et des publications spécialisées qui abordent ce problème crucial.

I. 2. 1. Définition

La corrosion est la détérioration d'un matériau métallique causée par des réactions chimiques ou électrochimiques avec son environnement [21]. L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA) et la Fédération Européenne de la Corrosion (FEC) considèrent la corrosion comme une réaction irréversible à l'interface d'un matériau, qui conduit à sa consommation ou à sa dissolution. Bien que la corrosion concerne principalement les métaux, elle peut également affecter d'autres matériaux comme les plastiques et le bois [22].

I. 2. 2. Classification de la corrosion

I. 2. 2. 1. Corrosion chimique

La corrosion sèche est un processus de dégradation des métaux à haute température en présence d'une phase gazeuse ou liquide. Ce phénomène implique une oxydation du métal avec réduction simultanée de l'agent oxydant [23].

Ce type de corrosion est crucial dans de nombreux secteurs industriels, notamment les transports et la production d'énergie, où l'augmentation des températures de travail améliore les rendements mais accélère la corrosion. Le choix d'alliages résistants à la corrosion à haute température doit être adapté à chaque application industrielle, en tenant compte des températures et des environnements spécifiques [24].

I. 2. 2. 2. Corrosion bactérienne

La bio-corrosion, ou corrosion influencée par les microorganismes, est principalement causée par les activités métaboliques des bactéries sulfato-réductrices (BSR) et des bactéries productrices d'acides (BPA) [25]. Ces microorganismes forment des biofilms sur les surfaces métalliques, créant un environnement local propice à la corrosion. Les BSR réduisent les sulfates en sulfures corrosifs, tandis que les BPA sécrètent des acides organiques et inorganiques. Ces processus altèrent les réactions électrochimiques à l'interface biofilm-métal, accélérant ainsi la corrosion. La bio-corrosion affecte divers métaux dans des environnements aqueux, terrestres et industriels [25, 26].

I. 2. 2. 3. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique des métaux est un phénomène naturel impliquant des réactions d'oxydo-réduction entre le métal et son environnement. Elle peut être générale ou localisée, affectant les métaux exposés aux électrolytes, sols ou atmosphères humides. La compréhension des mécanismes de corrosion permet de développer des moyens de protection, tels que la protection cathodique ou anodique. Ces techniques consistent à maintenir la structure métallique dans une situation cathodique ou anodique pour prévenir la corrosion, particulièrement efficaces pour les structures en contact avec des électrolytes liquides ou solides [27].

I. 2. 3. Formes de corrosion

La corrosion se manifeste sous diverses formes, allant de l'attaque uniforme à la détérioration localisée, chacune étant influencée par le métal, l'environnement et les contraintes mécaniques. Identifier le type de corrosion est crucial pour appliquer la solution de prévention ou de réparation adéquate [28].

On distingue plusieurs formes de corrosion, classées selon leur apparence ou leur mécanisme : la corrosion uniforme, la corrosion par piqûres, la corrosion en crevasses, la corrosion galvanique, l'érosion-corrosion, la corrosion intergranulaire, la corrosion sélective, la corrosion sous contrainte, et la corrosion sous fatigue (Figure II. 1). Ces formes peuvent être regroupées en deux grandes catégories : corrosion générale et corrosion localisée. Identifier le type spécifique de corrosion est essentiel pour l'application de stratégies de prévention et d'atténuation efficaces. Diverses techniques permettent d'étudier et de caractériser les surfaces corrodées ainsi que les produits de corrosion. La reconnaissance de la forme de corrosion, par l'examen attentif des échantillons corrodés ou des équipements défaillants, est primordiale pour l'élaboration de mesures correctives appropriées [29].

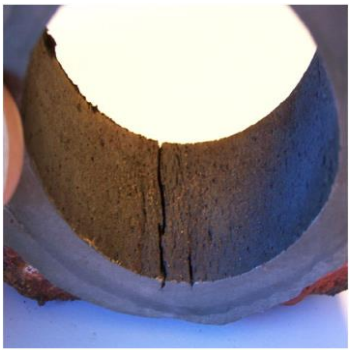
		
Corrosion uniforme	**Corrosion par piqûres**	**Corrosion en crevasses**
		
Corrosion galvanique	**Corrosion par érosion**	**Corrosion intergranulaire**
		
Corrosion sélective	**Corrosion sous contrainte**	**Corrosion sous fatigue**

Figure I. 1 : Formes de corrosion.

I. 2. 4. Facteurs influant sur la corrosion

La corrosion, processus de dégradation des matériaux par des réactions chimiques avec leur environnement, est influencée par plusieurs facteurs pouvant être classés en quatre catégories principales. Ces catégories comprennent la composition et la microstructure du matériau, les conditions environnementales, l'état de contrainte et les processus électrochimiques. Le tableau suivant donne un aperçu de ces facteurs [30-32].

Tableau I. 2 : Principaux facteurs influant sur la corrosion [30-32].

Facteurs environnementaux de corrosion	**Présence d'électrolyte :** Eau et humidité, solutions aqueuses (concentration et nature des ions) **Facteurs chimiques :** pH (acidité, neutralité, alcalinité), Oxygène, autres oxydants et gaz corrosifs (SO_2, H_2S, CO_2) **Facteurs physiques :** Température, pression, flux et agitation, rayonnement **Facteurs biologiques :** Microorganismes (corrosion microbiologique)
Facteurs de composition et microstructure du matériau	**Composition Chimique :** Éléments d'alliage, impuretés, teneur en carbone **Microstructure :** Taille des grains, phases intermétalliques, précipités, ségrégation **Traitements Thermiques :** Recuit, trempe, revenu, traitements de mise en solution **Traitements mécaniques** **Traitements de Surface :** Polissage, décapage, passivation, conversion chimique, revêtements organiques, revêtements métalliques, traitements de conversion anodique **Procédés de Fabrication et Soudage :** Usinage, soudage, mise en forme
Facteurs établissant les conditions d'utilisation	**Facteurs Liés à la Surface et à la Géométrie de la Pièce :** État de la surface, forme des pièces **Facteur Lié à l'Environnement Contrôlé :** Emploi d'inhibiteur **Facteurs Liés à la Fabrication et à l'Assemblage :** Procédés d'assemblage, précision d'assemblage, protection des zones d'assemblage, protection des zones d'assemblage
Facteurs liés au temps	**Durée d'Exposition Globale :** Corrosion à long terme, cinétique de la corrosion **Cycles d'Exposition (et variations environnementales)** **Évolution des Produits de Corrosion** **Effets des Contraintes et des Fluages** **Vieillissement des Matériaux** **Effets cumulatifs :** Combinaison de facteurs

I. 2. 5. Corrosion des aciers en milieu acide

L'acier est largement utilisé dans l'industrie pétrolière et gazière, mais il est sensible à la corrosion dans les environnements acides. Quand l'acier est soumis à des solutions acides, une réaction de corrosion se produit, libérant de l'hydrogène gazeux (H_2) et des ions ferreux (Fe^{2+}) [33-35]. Ce processus est décrit par ces réactions :

- La réaction anodique, ainsi appelée réaction d'oxydation

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad (1)$$

- La réaction cathodique, ainsi appelée réaction de réduction

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (2)$$

Ainsi, la corrosion de l'acier résulte d'une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal (Fe) et un agent oxydant (H^+), comme illustré par l'équation globale.

$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2 \qquad (3)$$

La corrosion de l'acier dans divers milieux (acide, neutre, alcalin) conduit à la création de dépôts peu solubles et poreux (hydroxydes, sels) à sa surface. Ces dépôts n'offrent pas une protection au métal, mais réduisent le processus de la corrosion [36, 37]. En milieu acide, des anions tels que le chlorure (Cl^-) peuvent accélérer la corrosion en provoquant la dissolution anodique du métal [38]. Le mécanisme est le suivant :

$$Fe + 2Cl^- \rightarrow FeCl_2 + 2e^- \qquad (4)$$

L'espèce chimique instable chlorure de fer (II) ($FeCl_2$), subissent une réaction d'oxydation pour se former hydroxyde de fer (II) ($Fe(OH)_2$), entraînant la libération de Cl^-, provoquant ainsi un nouveau processus. La réaction se représente ainsi :

$$FeCl_2 + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 + 2Cl^- \qquad (5)$$

$Fe(OH)_2$ est soumis à une nouvelle oxydation qui le transforme en hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$ selon la réaction suivante [39].

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \qquad (6)$$

Cet hydroxyde instable $Fe(OH)_3$ évolue alors vers l'oxyde de fer hydraté (Fe_2O_3), communément appelé rouille rouge [39, 40].

$$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O \qquad (7)$$

La rouille s'accumule sur les zones anodiques en forme de tubercules, accélérant la corrosion (Figure I.2). En manque d'oxygène, la corrosion diminue grâce à une couche protectrice de magnétite (Fe_3O_4) qui se forme, d'après cette réaction :

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2 \qquad (8)$$

En milieu acide aéré, l'acier subit une corrosion généralisée due aux ions H^+, formant une couche de Fe_2O_3. La distribution inégale des substances de corrosion peut provoquer une corrosion localisée sur la surface métallique [39].

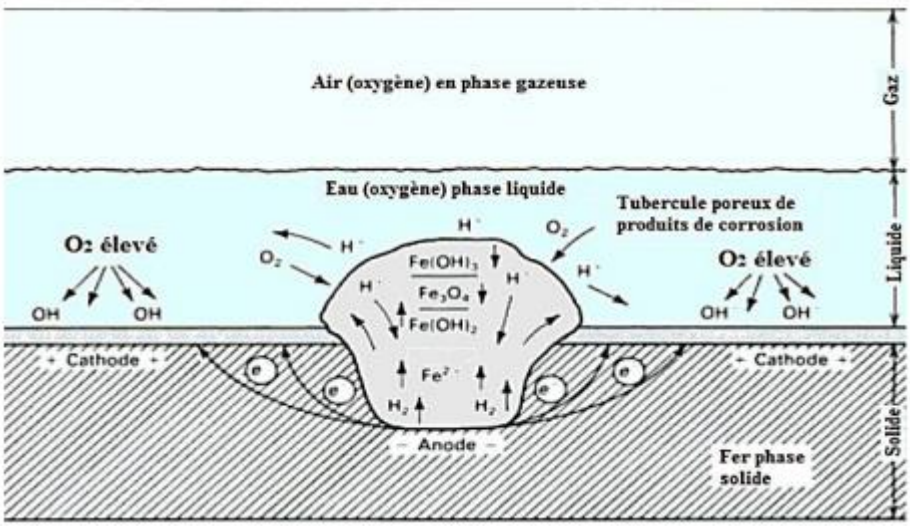


Figure I. 2 : Modèle schématique de la corrosion localisée, expliquant la formation d'une cavité sous le tubercule de rouille [39].

I. 2. 5. 1. Influence de pH

La corrosion de l'acier dans des environnements aqueux est fortement influencée par le pH, tel qu'indiqué dans la Figure I. 3. En conditions acides (pH faible), les taux de corrosion augmentent en raison de la réduction des protons [41].

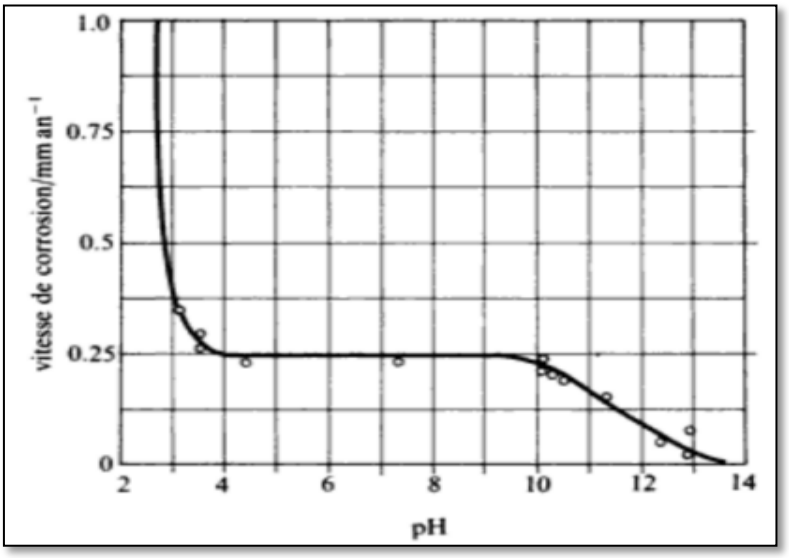


Figure I. 3 : La corrosion de l'acier varie selon le pH de l'environnement [41].

Le diagramme de Pourbaix du fer (Fe) montre les zones de stabilité, de corrosion et de passivation du fer en fonction du pH et du potentiel (Figure I. 4). Il permet de comprendre l'influence du pH et du potentiel sur la corrosion et d'identifier les stratégies de protection (approche thermodynamique, sans cinétique) [42, 43].

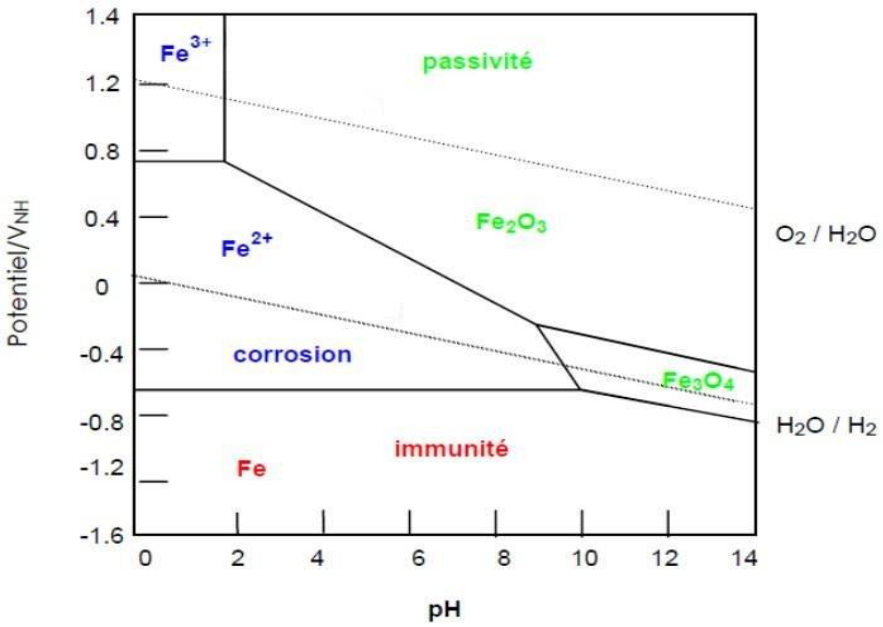


Figure I. 4 : Diagramme de Pourbaix du fer [42].

I. 2. 5. 2. Effet de la température

L'effet de la température sur le phénomène de corrosion est un facteur important en science des matériaux. Les températures plus élevées accélèrent généralement les taux de corrosion en déstabilisant les métaux et en augmentant la cinétique des réactions [44, 45]. Cet effet varie en fonction de l'environnement corrosif et du matériau concerné.

L'équation d'Arrhenius est un outil important en science des matériaux pour modéliser les phénomènes dépendant de la température, comme la corrosion [46]. Cette équation relie les vitesses de réaction (I_{corr}) à l'énergie d'activation (Ea) et à la température (T), ce qui permet aux chercheurs de prédire comment les variations de température affectent les réactions chimiques et les propriétés des matériaux, l'équation d'Arrhenius est la suivante [47].:

$$I_{corr} = Ae^{\left(-\frac{Ea}{RT}\right)} \qquad (9)$$

Ou I_{corr} est la vitesse de corrosion, Ea est l'énergie d'activation, A est le facteur pré-exponentiel, T est la température et R est la constante des gaz parfaits.

I. 2. 5. 3. Influence de la microstructure de l'acier

Les études sur la corrosion de l'acier en milieu acide montrent que la composition chimique de l'acier, en particulier la teneur en carbone, affecte considérablement les vitesses de corrosion [48]. La microstructure des aciers au carbone influence significativement leur comportement à la corrosion. Différentes microstructures, comme la ferrite/perlite en bandes, grossière ou fine, et la martensite revenue, ont des vitesses de corrosion et une résistance aux piqûres variables [49, 50]. Il est important de tenir compte de la microstructure pour choisir des aciers résistants à la corrosion dans divers environnements industriels.

I. 2. 5. 4. Présence d'autres ions

Il est important de noter que la capacité oxydante de certains ions peut augmenter le potentiel, conduisant à une diminution significative de la vitesse de corrosion. Les cations en solution ont un impact important sur les phénomènes observés, avec des effets potentiellement positifs ou négatifs. Les anions ont une influence importante sur le processus de corrosion des métaux en milieu corrosif. Par exemple, les ions sulfate peuvent accélérer la corrosion avant de potentiellement passiver la surface, tandis que les ions chlorure favorisent la corrosion [37]. Ces résultats soulignent l'importance des anions dans la corrosion des matériaux et la formation de couches protectrices.

I. 2. 6. Techniques de protéger l'acier contre la corrosion

La corrosion est un problème important provoquant des pertes économiques, des risques pour la sécurité et des dangers environnementaux potentiels, notamment dans des secteurs à haut risque tels que les installations nucléaires, l'industrie chimique ou l'aéronautique. La protection contre la corrosion est un défi mondial qui touche tous les secteurs utilisant des métaux. Il est crucial de développer des solutions efficaces et écologiques pour assurer la durabilité des matériaux [51, 52]. La lutte contre la corrosion nécessite une compréhension des mécanismes et une application appropriée des méthodes de protection. On peut citer parmi ces méthodes :

- **Le revêtement :** est une couche de matériau, organique, inorganique ou métallique, appliquée sur un substrat pour modifier ses propriétés de surface. Malgré les avantages attendus (protection, esthétique), il est crucial de considérer les inconvénients (coût, durée de vie, impact environnemental) et les limitations spécifiques (fragilité, perméabilité, sensibilité) lors du choix.
- **La protection cathodique :** est une méthode efficace de prévention de la corrosion grâce à la modification du potentiel électrochimique du métal protégé. Il est crucial de

considérer ses inconvénients lors de la conception, de l'installation et de la maintenance du système [53].

Des inhibiteurs de corrosion peuvent également être utilisés, en complément de ces méthodes.

I. 3. INHIBITEURS DE CORROSION

I. 3. 1. Introduction

Les inhibiteurs de corrosion, employés depuis longtemps, ont évolué d'approches empiriques à une compréhension scientifique. Ils sont largement utilisés dans de nombreux secteurs industriels. Dans ces applications, la prévention de la corrosion est cruciale pour garantir la sécurité des installations et réduire les coûts de maintenance. Cette popularité est due au fait qu'ils sont relativement faciles à appliquer et qu'ils peuvent être introduits directement dans le fluide corrosif. Ils doivent leur succès à leurs excellentes propriétés inhibitrices, qui leur permettent de ralentir considérablement la vitesse de corrosion [54].

I. 3. 2. Définition

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances rentables et efficaces pour prévenir ou réduire la corrosion des métaux, en particulier l'acier au carbone, sans altérer les propriétés du métal. Selon l'ISO 8044 (International Organization for Standardization - Corrosion des métaux et alliages), un inhibiteur est une substance chimique, utilisé à une concentration précise, qui réduit le taux de corrosion [55]. La définition retenue par NACE (National Association of Corrosion Engineers) est : un inhibiteur est une substance qui retarde le processus de corrosion lorsqu'elle est introduite dans un milieu à faible concentration [56].

I. 3. 3. Propriétés des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés chimiques qui réduisent ou stoppent la corrosion des métaux en environnements corrosifs, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques. Ces inhibiteurs sont importants pour la protection des métaux, offrant des avantages économiques et environnementaux [57].

L'efficacité des inhibiteurs dépend de divers facteurs, notamment la stabilité dans le milieu où ils sont utilisés, sans affecter la stabilité des autres composés. Ils doivent rester performants à faible concentration et à la température d'utilisation. Leurs utilisations peuvent être permanentes ou temporaires, lors de périodes de forte sensibilité à la corrosion (stockage, usinage intensif, etc.) [58].

I. 3. 4. Utilisation d'inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion sont important pour protéger les équipements industriels dans tous les secteurs [59]. Voici ces principales applications :

- **Industrie pétrolière et gazière :** Les inhibiteurs sont cruciaux pour protéger les pipelines, les installations de production et les équipements de raffinage contre la corrosion, en formant un film protecteur ou en agissant dans des environnements corrosifs.
- **Industrie chimique :** Les inhibiteurs protègent les réacteurs, cuves de stockage, tuyauteries et équipements de traitement contre la corrosion due aux produits chimiques corrosifs (bases, acides, solvants). Ils sont également utilisés dans les systèmes de refroidissement pour prévenir la corrosion et l'entartrage [60].
- **Industrie du traitement de l'eau :** En traitement d'eau, les inhibiteurs protègent les canalisations, les équipements de distribution, les stations d'épuration et les système de refroidissement contre corrosion [61, 62].
- **Industrie automobile :** Les inhibiteurs sont cruciaux pour la durabilité des véhicules en protégeant carrosserie, moteur et pièces métalliques de la corrosion. Ils sont intégrés dans les revêtements, appliqués en traitements antirouille pour les zones difficiles d'accès, et sous forme de cires/huiles pour une barrière hydrophobe [63].
- **Industrie de la construction :** Les inhibiteurs protègent l'acier des armatures dans le béton et les structures métalliques comme les ponts et les bâtiments. Ils favorisent la durabilité des constructions [64, 65].
- **Autres industries :** Les inhibiteurs protègent les composants métalliques des avions, des engins spatiaux, des éléments électroniques sensibles et des emballages métalliques comme les boîtes de conserve, assurant leur durabilité et leur fiabilité. Leur application est cruciale dans ces secteurs pour prévenir la corrosion [66].

I. 3. 5. Facteurs influençant l'efficacité des inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés dans l'industrie, et leur performance est affectée par divers facteurs tels que [67] :

- **Température:** Les études indiquent que les températures élevées peuvent réduire l'efficacité de différents inhibiteurs [68].
- **Pression :** La pression peut également influencer le comportement des inhibiteurs.

- **Débit:** Des débits élevés peuvent réduire l'efficacité des inhibiteurs de corrosion, notamment dans les pipelines pétroliers et gaziers [69].
- **Présence de gaz:** Des gaz tels que le dioxyde de carbone (CO_2) et le sulfure d'hydrogène (H_2S) peuvent diminuer la performance des inhibiteurs de corrosion [70].
- **pH :** L'efficacité des inhibiteurs est influencée par le potentiel hydrogène (pH) de l'environnement. Les inhibiteurs chargés négativement sont plus efficaces à pH 6,5, et les positivement à pH 3,9 [71].
- **Nature chimique de l'inhibiteur :** L'efficacité des inhibiteurs dépend de leur composition et de leur mécanisme d'action.
- **Concentration de l'inhibiteur:** Les inhibiteurs protègent les surfaces métalliques selon leur concentration optimale [72].
- **Nature du métal:** Les inhibiteurs sont spécifiques au métal à protéger, de nombreux inhibiteurs pour les métaux ferreux sont inefficaces pour les métaux non ferreux comme l'aluminium et le zinc ; cependant, certains inhibiteurs ou mélanges peuvent protéger plusieurs métaux [73, 74].
- **Autre facteurs :** Parmi les facteurs influençant l'efficacité des inhibiteurs, on compte la présence des ions dissous, les microorganismes et les produits de corrosion [70]. Le choix d'un inhibiteur dépend de son coût, de sa toxicité pour la santé et l'environnement, de sa disponibilité et de son impact environnemental [67].

I. 3. 6. Adsorption d'inhibiteurs sur des solides

L'adsorption d'inhibiteurs sur les surfaces des métaux est couramment modélisée à l'aide d'isothermes telles que Langmuir, Frumkin**,** Temkin et Freundlich. Ces isothermes sont largement utilisées dans les études d'inhibition de la corrosion et les processus d'adsorption.

a. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est un outil précieux et largement utilisé pour la description des processus d'adsorption [75]. Cet outil exige l'existence un nombre fixe de sites à la surface. Chaque site n'adsorbe qu'une seule particule [76, 77]. Langmuir a établi une équation sous la forme suivante :

$$\frac{\mathbf{c}}{\boldsymbol{\theta}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{K}_{ads}} + \mathbf{c} \qquad \textbf{(10)}$$

$\boldsymbol{\theta}$: Taux de recouvrement de la surface

$\mathbf{c}$: Concentration de l'inhibiteur

$\boldsymbol{K_{ads}}$: Constante d'équilibre du processus d'adsorption

b. Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin est un modèle précieux pour comprendre l'adsorption dans l'inhibition de la corrosion et les processus électrochimiques. Il est utilisé pour étudier l'adsorption d'inhibiteurs de corrosion et le dépôt d'hydrogène sur les surfaces métalliques, révélant les types d'interactions entre les espèces adsorbées [78]. L'isotherme de Frumkin est définie par cette équation :

$$\log\left[\frac{\theta}{(1-\theta)\theta}\right] = \log K + g\theta \qquad (11)$$

c. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est un processus d'adsorption sur des surfaces hétérogènes qui suppose une diminution linéaire de l'énergie d'adsorption avec la couverture de surface [79, 80]. Ce modèle aide à comprendre les interactions entre les molécules d'inhibiteur et la surface métallique [81]. L'isotherme de Temkin est exprimée par la formule suivante :

$$\log\frac{\theta}{c} = \log K - g\theta \qquad (12)$$

d. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est largement employée pour les surfaces hétérogènes présentant plusieurs couches d'adsorption et des énergies de liaison variables [82]. Il est efficace pour modéliser le processus d'adsorption et son utilisation dans les techniques de dépollution [83]. L'isotherme de Freundlich est définie par :

$$log\theta = logK_{ads} + \alpha logC \qquad (13)$$

α: Représente l'hétérogénéité de la surface et les interactions moléculaires dans la couche adsorbée.

I. 3. 7. Classification des Inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion protègent les métaux des environnements agressifs. Ils sont classés selon leurs compositions chimiques, mécanismes d'action électrochimique et peuvent être d'origine naturelle. Leur efficacité dépend de l'environnement, de la température et de la surface métallique. Cette classification est imparfaite car un inhibiteur peut avoir plusieurs propriétés [57, 84, 85]. En général, ils sont classés :

I. 3. 7. 1. Selon le mécanisme d'action électrochimique

Les inhibiteurs de corrosion agissent en modifiant les réactions électrochimiques à l'interface métal/environnement corrosif. En électrochimie, on classe les inhibiteurs en anodiques, cathodiques ou mixtes. Ces inhibiteurs de corrosion créent une couche barrière sur

le métal, modifiant les réactions électrochimiques en bloquant les sites anodiques (oxydation) ou cathodiques (réduction). Les inhibiteurs mixtes réduisent à la fois les réactions d'oxydation et de réduction impliquées dans la corrosion [86-88].

- **Les inhibiteurs anodiques :** Généralement anionique, cet inhibiteur protège en formant un film à l'interface métal/environnement. Toutefois, si ce film protecteur se rompt, une corrosion localisée et profonde peut se développer [89].
- **Les inhibiteurs cathodiques :** Ralentissent la réduction de l'oxydant, diminuent le potentiel de corrosion et sont plus sûrs.
- **Les inhibiteurs mixtes :** réduisent les réactions sans changer le potentiel de corrosion [90, 91].

I. 3. 7. 2. Selon la nature des molécules de l'inhibiteur

Les inhibiteurs sont classés selon leur application : aqueux (pH ajusté, pour décapage acide ou protection circuits refroidissement alcalins), organiques (dans lubrifiants, essence, peintures) ou gazeux (transport, stockage). Ils sont classés en organiques ou minéraux :

- **Les inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs de corrosion organiques sont des substances chimiques utilisés pour protéger les surfaces métalliques de la dégradation dans des environnements agressifs. Ils créent des films protecteurs sur ces surfaces, ce qui permet de diminuer les taux de corrosion [92]. Ces inhibiteurs peuvent être naturels ou synthétiques, avec des groupes fonctionnels actifs tels que les amines, les hydroxyles, les sulfonates, les carboxyles, et les composés aromatiques. Ils sont efficaces dans les environnements acides, tels que ceux rencontrés lors du détartrage, du décapage à l'acide et dans les puits de pétrole [93]. Malgré l'efficacité des inhibiteurs organiques, ils peuvent être dangereux et coûteux à synthétiser, ce qui suscite un intérêt croissant pour des alternatives écologiques issues de sources naturelles [94].

- **Les inhibiteurs minéraux**

Les inhibiteurs de corrosion minéraux (inorganiques) réduisent la corrosion dans différents milieux, précisément dans des milieux neutres et alcalins [88]. Divers types d'inhibiteurs peuvent être distingués, tels que ceux contenant des métaux, des oxydes métalliques, des phosphates et des silicates. Ces inhibiteurs protègent les métaux par adsorption, formation d'un film protecteur et mécanismes de polarisation [95]. La toxicité des inhibiteurs minéraux a mené à une diminution de leur utilisation dans la prévention de la corrosion, limitant actuellement leur emploi aux systèmes fermés [67].

I. 3. 7. 3. Selon le mécanisme d'action interfaciale

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés en trois types principaux selon leur mécanisme d'action : inhibiteurs d'adsorption, de passivation (oxydation) et de précipitation [96]. Les inhibiteurs de type adsorption fonctionnent en formant des interactions électrostatiques et chimiques entre les groupes polaires présents dans la molécule d'inhibiteur et la surface métallique. Ces inhibiteurs créent une couche protectrice aux interfaces métal-eau par auto-assemblage, où les interactions hydrophobes entre les chaînes de l'inhibiteur jouent un rôle important [97]. Les inhibiteurs agissent par adsorption physique ou chimique, cette dernière étant plus efficace car le partage d'électrons renforce la liaison métal-inhibiteur. Les inhibiteurs contenant des hétéroatomes (N, S, O) augmentent la résistance à la polarisation. L'efficacité dépend de l'interaction inhibiteur-métal [98].

Les inhibiteurs passivants, agents oxydants, protègent les métaux de la corrosion en formant des couches protectrices. Souvent des oxydants, ils polarisent anodiquement le métal grâce à des courants locaux [99]. La passivation implique des ions hydroxyles et mène à la formation de films protecteurs.

Les organophosphates sont étudiés pour leurs propriétés passivantes [100]. L'efficacité dépend de la concentration, du pH et de la présence d'ions agressifs. La formation du film peut se faire par précipitation ou croissance directe. La compréhension des mécanismes de passivation est essentielle pour développer des stratégies efficaces de protection anticorrosion [101]. Les inhibiteurs de précipitation en créent des films protecteurs qui protègent les métaux contre la corrosion. Des ions tels que le zinc, calcium, phosphate, silicates et tétraborates créent des films protecteurs efficaces sur la surface de l'acier [102].

Les recherches récentes se concentrent sur des inhibiteurs synthétiques et naturels, certains atteignant plus de 95% d'inhibition de la corrosion. Les inhibiteurs synthétiques sont reconnus dans la littérature pour leur efficacité et rentabilité en milieux acides. De nombreux chercheurs ont étudié leur application dans diverses conditions corrosives pour la protection des métaux, notamment : Les dérivés du 1,2,4-triazole constituent une base performante pour des compositions inhibitrices destinées à la protection de l'acier en milieu acide, avec une efficacité supérieure à 95 % à concentration optimale [103]. La synthèse de dérivés d'amino-thiazole éthoxylés a permis d'obtenir une inhibition maximale de 96 % de la corrosion de l'acier en milieu HCl [104, 105]. Le bisphénol S tétraglycidyl éther dianiline dipropoxy inhibe efficacement la corrosion de l'acier doux dans HCl 1,0 M, avec une efficacité maximale de 97 % [106].

Malgré leur efficacité, les inhibiteurs synthétiques soulèvent des préoccupations liées à la toxicité et à l'environnement, stimulant la recherche de solutions plus écologiques. En réponse aux normes environnementales strictes, les inhibiteurs "verts", à faible toxicité, économiques et biodégradables, émergent comme une solution durable pour la protection contre la corrosion [107, 108].

I. 3. 8. Inhibiteurs à base de plantes

Les inhibiteurs verts, extraits de plantes, se révèlent prometteurs, atteignant parfois plus de 90 % d'efficacité [109]. Ces inhibiteurs organiques forment des couches protectrices sur les métaux, les isolant des milieux acides [94, 110].

Plusieurs équipes de recherche se sont concentrées sur l'étude des extraits de plantes en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour les métaux dans différentes conditions environnementales corrosives [111]. Les extraits végétaux comportent divers composés phytochimiques tels que les tanins, les flavonoïdes, les alcaloïdes, les acides aminés organiques et les colorants organiques, qui ont montré leur efficacité à réduire la corrosion. Ces composés naturels, riches en atomes polaires comme O, P, S et N, s'adsorbent sur les surfaces métalliques, formant des films protecteurs et suivant divers isothermes d'adsorption [112].

D'après la littérature, plusieurs études explorent l'utilisation des extraits des plantes contre la corrosion de l'acier au carbone en présence d'acide chlorhydrique. Par exemple : Les extraits de *Moringa oleifera*, *Piper longum,* feuille de neem et *Citrus aurantium* sont plus efficaces contre la corrosion à des concentrations plus élevées [113, 114]. L'extrait de *Lavandula dentata* est un inhibiteur de type mixte qui réduit la corrosion de l'acier doux dans HCl 1M avec une efficacité de 95% à 2% en poids [115]. Les composés présents dans les feuilles de *Ficus tikoua* sont utilisés comme un inhibiteur mixte efficace pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide chlorhydrique (95,8% d'efficacité à 298 K) [116]. L'efficacité d'extrait de feuilles de persil dans la réduction de la corrosion de l'acier doux en milieu acide a été constatée de manière significative (92,39% à une concentration de 5 g/L). Ce composé agit en tant qu'inhibiteur mixte par physisorption, basée sur l'isotherme de Langmuir [8]. L'extrait de *Rosa damascena* démontre une efficacité de 90% (à 800 ppm) pour la protection de l'acier contre la corrosion [9]. L'extrait de *Lavandula mairei* se confirme être un inhibiteur de corrosion hautement efficace pour l'acier doux en HCl, sa capacité protectrice variant en fonction de sa concentration (atteignant jusqu'à 92 % à 303 K pour une concentration de 0,4 g/L) [117]. L'ajout d'extrait d'*Allium sativum* diminue la

corrosion de l'acier doux dans un milieu acide à 298 K, atteignant ainsi un taux d'efficacité de 76,47 % [118].

L'*Arbutus unedo*, grâce à son extrait de feuilles riche en polyphénols et flavonoïdes, démontre une inhibition efficace contre la corrosion de l'acier (91,72% d'efficacité à 0,5 g/L). Ce phénomène est attribué à une adsorption mixte spontanée, confirmée par des études électrochimiques, de surface et de modélisation [119]. L'étude sur le fleur de *camomille* inhibe efficacement la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique (98% d'efficacité à 600 ppm), agissant comme un inhibiteur mixte par adsorption selon l'isotherme de Langmuir et formant une couche protectrice, confirmé par des études expérimentales et théoriques [120]. L'*Artemisia argyi*, à partir de son extrait, démontre une efficacité de 96,4 % dans la prévention de la corrosion de l'acier au carbone en environnement acide [121]. L'extrait de *Terminalia arjuna* démontre une capacité inhibitrice de corrosion pour l'acier doux dans l'acide chlorhydrique, avec une efficacité de 64,1 % [122]. Le *Trochodendron aralioides* protège efficacement l'acier doux contre la corrosion dans l'acide chlorhydrique (avec une efficacité de 96,42 % à 250 ppm), en jouant le rôle d'inhibiteur mixte et en créant un film protecteur [123]. Les recherches faites sur l'extrait de *Falcaria vulgaris* montrent qu'il réduit la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique (91,3 % à 800 ppm) par adsorption selon l'isotherme de Frumkin [124]. L'extrait méthanolique de *Datura stramonium* réduit la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique (94,2% à 0,2 g/L), agissant comme un inhibiteur mixte par adsorption physique et formant une couche protectrice, confirmé par diverses analyses [125].

L'extrait de feuilles de *Dillenia suffruticosa* présente une forte capacité d'inhibition de la corrosion de l'acier dans une solution d'acide chlorhydrique, avec un taux d'efficacité 81,4% à 1000 mg/L [126]. L'extrait de persil est un agent écologique efficace pour inhiber la corrosion de l'acier au carbone (92% d'efficacité) [127]. L'extrait de *Salvia miltiorrhiza* présente une efficacité significative dans l'inhibition de la corrosion de l'acier Q235 en présence d'acide chlorhydrique (92,8% d'efficacité à une concentration de 200 mg/L), en formant un précipité insoluble avec les ions fer et en réduisant la corrosion localisée [128].

La marjolaine est un bon inhibiteur de corrosion pour l'acier dans l'acide chlorhydrique, avec une efficacité de 87,1% à 500 ppm, agissant de manière mixte et formant une couche protectrice par physisorption selon l'isotherme de Langmuir [129]. L'efficacité de l'extrait de feuilles de *Canarium strictum* dans l'inhibition de la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique peut atteindre 98% lorsqu'il est combiné avec de l'iodure de potassium (KI). Ce composé agit comme un inhibiteur mixte, et son processus d'adsorption suit

l'isotherme de Langmuir [130]. L'extrait de fleur de *Glebionis coronaria L* réduit la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique (> 95% d'efficacité à 400 ppm), fonctionne en tant qu' un inhibiteur mixte par physisorption et chemisorption selon l'isotherme de Langmuir, avec une efficacité réduite à haute température [131]. L'extrait de *Gleditsia sinensis* diminue la corrosion de l'acier dans l'acide chlorhydrique (92,34% à 500 mg/L), fonctionne comme un inhibiteur mixte par adsorption selon l'isotherme de Langmuir [132].

Ces dernières années, de nombreux chercheurs ont contribué au développement d'inhibiteurs de corrosion d'origine végétale, appelés « verts », la liste est vaste pour être mentionnée.

I. 4. DONNEES BOTANIQUE DES DEUX PLANTES

I. 4. 1. La famille des Apiacées

La famille des Apiacées, autrefois appelées Ombellifères, est un groupe de plantes varié qui compte 466 genres et environ 3 800 espèces [133]. Ces plantes sont largement distribuées, notamment dans les régions tempérées, et se caractérisent par leurs inflorescences disposées en ombelles [134]. En Algérie, on trouve 56 genres, 130 espèces (dont 24 endémiques) et 26 sous-espèces de la famille des Apiacées [135, 136]. Ces études se sont notamment concentrées sur les deux plantes suivantes : ***Bupleurum montanum*** et ***Daucus virgatus***.

I. 4. 2. Aspects chimiques et pharmacologiques des Apiacées

La famille des Apiacées possède un potentiel très important pour les futures applications [137]. Grâce à ses composés phytochimiques bioactifs aux propriétés antibactériennes, antifongiques et insecticides, elle ouvre des perspectives en bioprospection et dans le développement de pesticides naturels [138]. De plus, ses extraits végétaux se révèlent prometteurs comme inhibiteurs de corrosion écologiques des métaux tel que l'acier, le zinc et l'aluminium, bien que des études supplémentaires soient nécessaires dans ce domaine [139].

I. 4. 3. *Bupleurum montanum*

La plante *Bupleurum montanum*, connu sous le nom de Buplèvre des montagnes, est une plante herbacée vivace à fleurs jaunes de la famille des Apiacées. Cette plante est originaire d'Algérie et du Maroc, elle se caractérise par ses feuilles fines à bords lisses. C'est une plante un peu ligneuse et à longue durée de vie, mesurant de 40 à 110 cm de hauteur, avec des tiges dressées et ramifiées. Feuilles sans rosette basale, la médiane saillante et marges blanches- cartilagineuses, lisses (Figure I. 5) [140, 141].



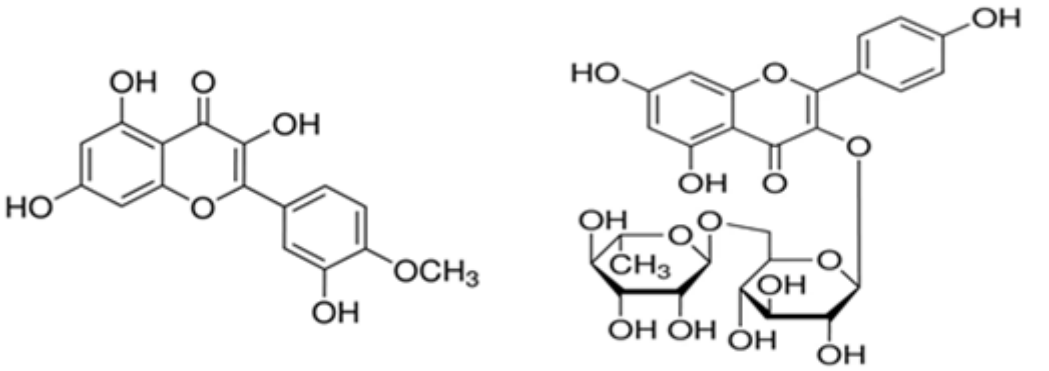
Figure I. 5 : Illustration de la plante *Bupleurum montanum*

❖ **Classification systématique de l'espèce**

La classification de ***Bupleurum montanum*** est comme suit [141] :

- Empire : **Eukaryota**
- Règne : **Plantae**
- Embranchement : **Tracheophyta**
- Classe : **Magnoliopsida**
- Ordre : **Apiales**
- Famille : **Apiaceae**
- Sous-famille : **Apioideae**
- Tribu : **Bupleureae**
- Genre : ***Bupleurum***
- Espèce : ***Bupleurum montanum***

❖ **Les principaux composants contenus dans cette plante sont** [140]:



EAE - Tamarixetin **BE - Kaempferol-3-O-β-rutinoside**

EAE : Extrait acétate d'éthyle **EB :** Extrait butanolique

Figure I. 6 : Les majeurs composés de la plante *Bupleurum montanum*

I. 4. 4. *Daucus virgatus*

Daucus virgatus, une plante aromatique de la famille des Apiacées (genre Daucus), est une espèce endémique d'Algérie et de Tunisie. C'est une plante annuelle ou bisannuelle que l'on trouve dans le nord-est de l'Algérie, caractérisée par des tiges minces et rigides (30-70 cm), des feuilles bipennées avec des folioles pointues et de petites fleurs blanches ou roses regroupées en courts bouquets terminaux. Les ombelles sont courtes, pédonculées et mesurent de 2 à 3 cm à 10-15 cm de largeur (Figure I. 7) [136].



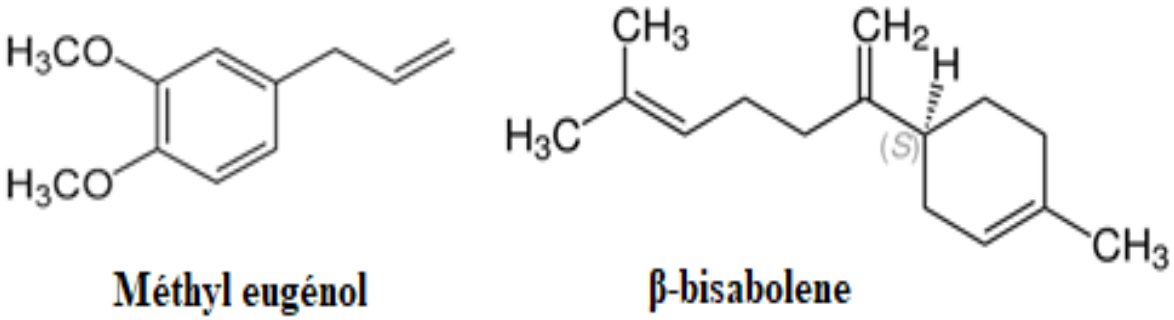
Figure I. 7 : Illustration de la plante *Daucus virgatus*

❖ **Classification systématique de l'espèce**

La classification de ***Daucus virgatus*** est la suivante. [136] :

- Empire : **Eukaryota**
- Règne : **Plantae**
- Embranchement : **Equisetopsida**
- Classe : **Magnoliopsida**
- Ordre : **Araliales**
- Famille : **Apiaceae**
- Sous-famille : **Apioideae**
- Tribu : **Scandiceae**
- Genre : ***Daucus***
- Espèce : ***Daucus virgatus***

❖ **Les** principaux composants contenus dans cette plante sont [136]:



Méthyl eugénol β-bisabolene

Figure I. 8 : Les majeurs composés de la plante *Daucus virgatus*

CHAPITRE II : Matériels et Méthodes



La corrosion, un phénomène complexe, nécessite une approche combinant les méthodes expérimentales et théoriques. Si la méthode gravimétrique offre un aperçu initial, les techniques électrochimiques, plus précises, sont largement privilégiées. La méthode de caractérisation, telle que la microscopie électronique à balayage qui a été utilisée pour examiner l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface du métal. Les approches théoriques, conjointement avec les expériences, permettent de comprendre les mécanismes, de prédire le comportement des matériaux et l'optimisation des solutions de protection. Ce chapitre décrit en détail les équipements et les méthodes employées pour étudier la corrosion.

II. 1. MATÉRIELS

II. 1. 1. Matériel botanique

II. 1. 1. 1. Collecte des végétaux

Des parties aériennes des deux plantes analysées ont été récolté durant leur saison de floraison, à partir de deux zones différentes :

1. ***Bupleurum montanum*** a été collectée en mai 2018 à Sétif, Algérie.
2. ***Daucus virgatus*** a été collectée en octobre 2018 à Annaba, Algérie.

Ces deux plantes ont été identifiées par le Pr. Houcine LAOUAR du laboratoire de valorisation des ressources naturelles biologiques, Université Ferhat Abbas, Sétif 1, Sétif, Algérie.

II. 1. 1. 2. Processus d'extraction

Les étapes de préparation des extraits des deux plantes sont les suivantes :

a. **Macération :** 500g des parties aériennes de chaque plante ont été macéré à chaud dans un mélange méthanol-eau (70:30). L'opération a été répétée trois fois pour épuiser la plante au maximum.
b. **Evaporation sous vide :** le mélange obtenu est soumis à une évaporation sous pression réduite jusqu'à l'obtention d'un concentré sous forme de gel. Ce dernier est dissous dans l'eau bouillante puis laissé reposer une nuit. Ensuite il a été soumis à une filtration pour éliminer la chlorophylle, les graisses et les impuretés.
c. Le filtrat est soumis à une extraction liquide-liquide en utilisant trois solvants séparément dans une séquence de polarité croissante en partant du dichlorométhane, acétate d'éthyle suivi par le n-butanol. Par évaporation sous vide, les phases organiques sont récupérées pour chaque solvant, donnant naissance à trois extraits : ED, EAE et EB.

II. 1. 2. Matériau

L'acier au carbone **A283**, un matériau largement utilisé dans le stockage et le transport des hydrocarbures (pétrole et gaz), est utilisé comme électrode de travail dans cette étude. Sa composition est (en % de poids) : **C** : 0.23, **Si** : 0.4, **P** : 0.024, **S** : 0.03, **Mn** : 0.85 et le reste en Fer (**Fe**). Deux types d'échantillons sont préparés :

- **Mesures gravimétriques :** des échantillons cubiques de 1 cm^3.
- **Mesures électrochimiques :** les échantillons sont recouverts de résine époxy, laissant une surface de 1 cm^2 exposée.

Avant chaque utilisation, les échantillons sont mécaniquement polis par abrasion successive avec du papier émeri au carbure de silicium SiC (varie entre 120 à 2000), puis dégraissée à l'acétone, rincés à l'eau distillée puis séchés.

II. 1. 3. Préparation de la solution corrosive

Une solution d'acide chlorhydrique molaire (HCl : 1 M) a été préparée par dilution d'une solution mère à 37 % avec de l'eau bi-distillée.

II. 2. APPROCHE EXPÉRIMENTALE

II. 2. 1. Étude gravimétrique

II. 2. 1. 1. Définition

C'est une technique simple, précise et polyvalente, largement utilisée pour mesurer le taux de corrosion. Elle consiste à immerger un échantillon (métal ou alliage) dans un environnement corrosif (HCl) et à mesurer la perte de masse en fonction du temps [142]. Elle ne nécessite pas d'équipement complexe et peut être utilisée sur divers matériaux et dans différents milieux corrosifs.

La méthode estime la vitesse de la corrosion en mesurant la perte de masse d'un matériau avant et après son exposition à une solution corrosive. Elle nécessite une balance analytique pour déterminer la perte de masse (**Δm)** d'un acier de surface connue **(S)** immergé pendant une durée de temps (**t)** à température constante.

II. 2. 1. 2. Protocole expérimental

- **Préparation du matériau**
  - ✓ Nettoyage d`acier avec l'acétone pour éliminer les impuretés ou résidu de surface.
  - ✓ Séchage.
  - ✓ Mesure précise du poids initial à la balance.
- **Exposition au milieu acide**
  - ✓ Immersion totale de l'acier dans l'environnement acide pendent 5 h.
- **Récupération et nettoyage**
  - ✓ Retrait de l'acier, nettoyage avec l'acétone pour éliminer les résidus, puis séchage complet pour prévenir les traces d'eau, ensuite l'échantillon est pesé.

La vitesse de corrosion est calculée par l'équation [143].

$$\boldsymbol{V_{corr} = \frac{\Delta m}{St}} \qquad \textbf{(1)}$$

Où :

- $\boldsymbol{\Delta m = m_i - m_f}$ **:** Perte de masse en (mg).
- $\boldsymbol{S\ (cm^2)}$ **:** Surface de l'acier.
- $\boldsymbol{t}$ **(h) :** Temps d'immersion.
- $\boldsymbol{V_{corr}\ (mg.cm^{-2}.h^{-1})}$ **:** Vitesse de corrosion.

L'efficacité inhibitrice est définie par la relation **[143-145]** :

$$\boldsymbol{EI\ (\%) = \frac{V_{corr_0} - V_{corr_{inh}}}{V_{corr_0}} \times 100} \qquad \textbf{(2)}$$

Où :

- $\boldsymbol{V_{corr_0}}$ **:** Vitesses de corrosion en absence de l'inhibiteur.
- $\boldsymbol{V_{corr_{inh}}}$ **:** Vitesses de corrosion en présence de l'inhibiteur.

II. 2. 2. Mesures électrochimiques

Les techniques électrochimiques, incluant la mesure du potentiel en circuit ouvert (Open Circuit Potentiel "OCP"), les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), permettent de bien comprendre le mécanisme de corrosion.

Le potentiostat (**Voltalab PGZ 301**) piloté avec un logiciel VoltaMaster 4.0, en utilisant une cellule à trois électrodes sont les instruments et les configurations couramment utilisés pour ces mesures électrochimiques (Figure II. 1). La cellule électrochimique a trois électrodes est composée de :

- ✓ Électrode de travail : acier au carbone A283.
- ✓ Fil de platine appelé électrode auxiliaire, sert à fermer le circuit électrique.
- ✓ Électrode de référence : Électrode à mercure de calomel saturé (ECS).
- ✓ Un électrolyte d'acide chlorhydrique (1 M HCl) avec diverses concentrations d'inhibiteurs (les extraits des deux plantes).





Électrode de travail

Figure II. 1 : Potentiostat (Voltalab PGZ 301) et l'électrode de travail.

II. 2. 2. 1. Potentiel a circuit ouvert

Le potentiel a circuit ouvert (OCP), ou potentiel de corrosion libre, est crucial pour les analyses potentiodynamiques et d'impédance électrochimique, car il ne perturbe pas le système étudié. L'évolution du potentiel au cours du temps est suivie pour comprendre le comportement d'une électrode immergée. Cette mesure de potentiel d'une électrode de travail, par rapport à une électrode de référence à courant nul, est un indicateur sensible des changements à la surface de l'électrode et est indispensable avant toute autre étude électrochimique [146].

L'observation d'OCP permet d'établir si un inhibiteur de corrosion est de type anodique ou cathodique, en analysant la direction de la variation du potentiel par rapport à sa valeur sans inhibiteur (Figure II. 2) [147, 148].

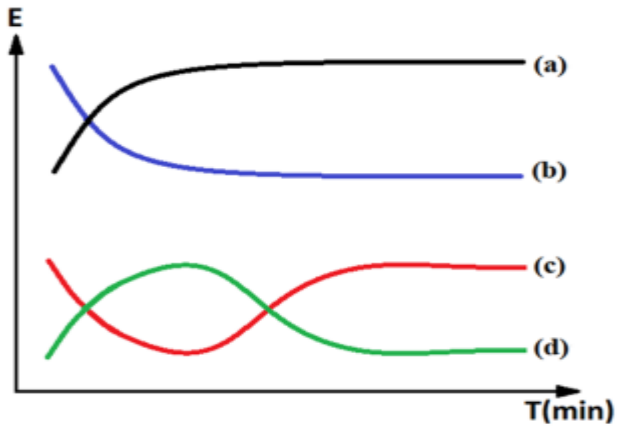


Figure II. 2 : la variation du potentiel en fonction de la durée d'immersion

(a) Potentiel plus cathodique : Indique la formation d'un film protecteur (passivation) en réduisant l'oxydation du métal.

(b) Potentiel moins positif/plus négatif : L'attaque du métal par la corrosion, via des réactions d'oxydation.

(c) Potentiel initialement négatif puis positif : Une initiale attaque du métal (potentiel négatif) est suivie par la formation d'une couche protectrice (passivation) qui ramène le potentiel à des valeurs plus positives.

(d) Potentiel initialement positif puis négatif : Une augmentation initiale du potentiel, suivie d'une diminution, peut indiquer une protection temporaire suivie d'une reprise de la corrosion.

II. 2. 2. 2. Technique de polarisation potentiodynamiques

La polarisation potentiodynamique est définie comme une technique électrochimique polyvalente utilisée pour étudier la corrosion et les propriétés des matériaux. Elle mesure les courants d'oxydation (anodiques) et de réduction (cathodiques) pour évaluer le taux de corrosion et les mécanismes impliqués. L'intersection des courbes de polarisation (diagramme d'Evans) indique le courant et le potentiel de corrosion. Une interprétation soignée des courbes et des paramètres de Tafel est nécessaire [149]. De manière générale, cette technique est un outil précieux pour évaluer la corrosion et la caractérisation des matériaux dans divers domaines.

L'étude des droites de Tafel permet d'extraire des paramètres clés tels que la densité de courant de corrosion ($\mathbf{I_{corr}}$) et les pentes Tafel ($\boldsymbol{\beta_a}$ et $\boldsymbol{\beta_c}$) à partir des courbes de polarisation (Figure II. 3).

- **Equation de Butler-Volmer :** La relation entre le courant (**I**) et le potentiel (**E**) est décrite par cette équation [150].

$$I = I_a + I_c = I_{corr}\left[\exp\left(\frac{\alpha_a n F\eta}{R T}\right) - exp\left(\frac{(1-\alpha_c)\, nF\eta}{R T}\right)\right] \quad (3)$$

Où $\boldsymbol{\eta = E - E_{corr}}$ (surpotentiel), $\mathbf{I_{corr}}$ (densité de courant de corrosion), $\mathbf{I_a}$ et $\mathbf{I_c}$ (densités des courants partiels anodique et cathodique), $\boldsymbol{\alpha_a}$ et $\boldsymbol{\alpha_c}$ (coefficients de transfert anodique et cathodique), **n** (nombre d'électrons), **F** (constante de Faraday), **R** (constante des gaz parfaits), et **T** (température).

- Les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique dans une représentation **logI = f(E)** sont essentielles pour comprendre les cinétiques électrochimiques de la corrosion. Ces pentes $\boldsymbol{\beta_a}$ et $\boldsymbol{\beta_c}$ sont calculées à partir des équations :

$$\beta_a = \frac{2.303RT}{\alpha nF} \quad , \quad \beta_c = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \quad (4)$$

- La relation entre $\mathbf{I_{corr}}$, la résistance de polarisation R_p, et les pentes Tafel est donnée par l'équation Stern-Geary [151] :

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303\,(\beta_a+\beta_c)}\,\frac{1}{R_p} \quad (5)$$

L'impossibilité de calculer $\mathbf{I_{corr}}$ à partir de $\mathbf{E_{corr}}$ nécessite l'analyse de la courbe courant-tension en échelle semi-logarithmique (**logI = f(E)**) par la méthode d'extrapolation des droites de Tafel (Figure II. 3).

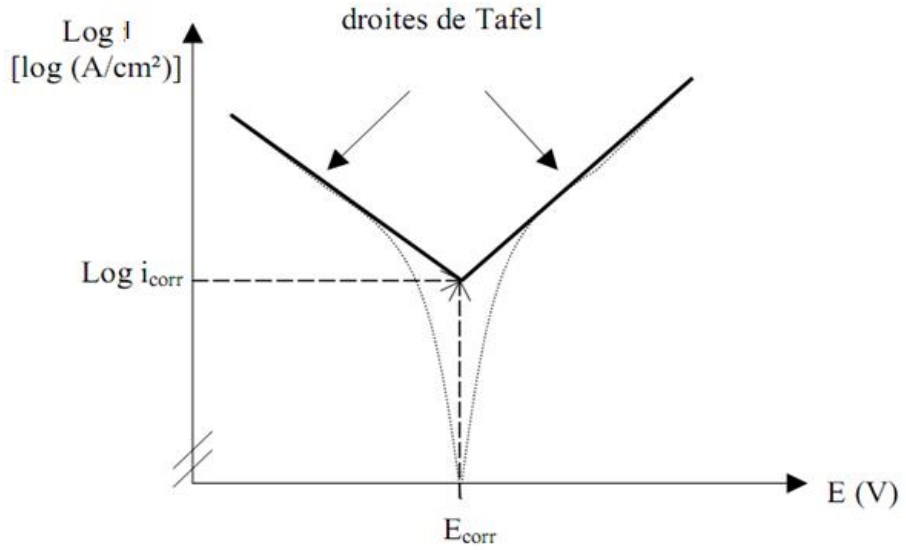


Figure II. 3 : Courbes de polarisation (droites de Tafel)

La courbe de polarisation d'un métal dans une solution aqueuse est composée des deux parties suivant [152] :

- Partie anodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions d'oxydations : $\mathbf{M \longrightarrow M^{n+} + ne^-}$ **(6)**
- Partie cathodique correspondant à la superposition des courants résultant des réactions de réduction du proton dihydrogène dans le milieu acide suivant la réaction : $\mathbf{2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2}$ **(7)**

En conclusion, la polarisation potentiodynamique est une technique utile pour estimer la vitesse de corrosion, mais il est important de connaître ses limitations et de l'utiliser avec prudence (risque d'endommagement de la surface et sa pertinence en conditions réelles). Elle est souvent utilisée en combinaison avec d'autres méthodes électrochimiques pour obtenir une caractérisation plus complète du comportement d'un matériau à la corrosion.

II. 2. 2. 3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

1. Définition

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est définie comme est une technique polyvalente pour analyser les systèmes électrochimiques. Elle utilise une perturbation sinusoïdale et mesure la réponse du système sur une large gamme de fréquences. Cela permet de caractériser les processus se produisant à l'interface électrode/électrolyte, tels que le transfert de charge et le transport de masse.

La SIE utilise des circuits électriques équivalents pour modéliser ces processus, où l'impédance dépend de la fréquence. L'ajustement des paramètres de ces circuits permet de simuler et d'interpréter les données expérimentales.

Cette technique trouve des applications importantes dans l'étude de la corrosion (délamination, couplage galvanique) et la caractérisation des propriétés de surface des électrodes [153].

2. Principe

La SIE applique un signal sinusoïdal (potentiel ou courant) de faible amplitude à un système et mesure la réponse sinusoïdale (courant ou potentiel) sur une plage de fréquences. Le courant est déphasé d'un angle (φ) par rapport au potentiel. L'équation suivante caractérise la perturbation appliquée en conditions potentiostatiques [154] :

$$\boldsymbol{E(t) = E_0 + \Delta E\, sin(\omega t)} \quad \textbf{, avec} \quad \boldsymbol{\omega = 2\pi f} \qquad \textbf{(8)}$$

Où, ω est la pulsation et f est la fréquence de la perturbation en Hertz.

Si l'amplitude ΔE est suffisamment petite pour maintenir la linéarité, le courant peut être exprimé comme suit :

$$\boldsymbol{I(T) = I_0 + \Delta I\, sin\,(\omega t + \varphi)} \qquad \textbf{(9)}$$

La SIE permet une mesure précise de la vitesse de corrosion et une compréhension du mécanisme du produit (adsorption ou formation d'une couche) et elle apporte des informations quantitatives via des paramètres tels que capacité de la double-couche (Cd), résistance de transfert de charge (Rc), capacité du recouvrement.

3. Diagramme de Nyquist

La SIE utilise les diagrammes de Nyquist ($-Z_{im}$ vs Z_{Re}) pour analyser le comportement électrochimique d'un système en fonction de la fréquence. Cette technique décompose les processus à l'interface métal-solution en étapes élémentaires, révélant les changements chimiques et structuraux (inhibition, concentration d'électrolyte, porosité, passivation). Les hautes et basses fréquences permettent respectivement d'étudier les processus rapides et lents. Le mécanisme de réaction est décomposé en différentes étapes (transfert de charge, diffusion, adsorption, désorption), chacune contribuant en fonction de sa cinétique [155, 156].

L'interprétation des diagrammes de Nyquist est importante pour identifier les mécanismes de corrosion à l'interface électrode/électrolyte. Parmi ces interprétations, on cite ci-dessous :

(a) L'inhibition de l'oxydation de l'acier en milieu acide implique un transfert de charge simple. Dans le plan de Nyquist (Figure II. 4a), cela se manifeste par une boucle capacitive unique dont le diamètre correspond à la résistance de transfert de charge (R_{ct}), comme dans le circuit de Randles.

(b) En présence d'hétérogénéités de surface (ex. adsorption d'inhibiteur), le demi-cercle du Nyquist s'aplatit (Figure II. 4b), et la capacité de la double couche devient un élément constant dans le temps et à phase constante (élément de phase constante EPC) [157].

(c) Le diagramme de Nyquist devient plus complexe en présence d'un processus faradique différent du transfert de charge simple. Il peut présenter une boucle capacitive à hautes fréquences (interaction entre capacité et résistance de transfert) et une boucle de diffusion à basses fréquences, due au processus de diffusion (Figure II. 4c). Si la couche de diffusion est suffisamment épaisse, cette partie basse fréquence apparaît sous la forme d'une inclinaison à 45°, appelée ligne de Warburg.

(d) Dans un dispositif électrochimique impliquant un intermédiaire adsorbé sur l'électrode, la croissance de couches induit un effet inductif. Le diagramme de Nyquist présente une boucle pour la réactance capacitive et une autre pour la réactance inductive (Figure II. 4d). Ces phénomènes sont modélisés par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles (Figure II. 4d) [158].

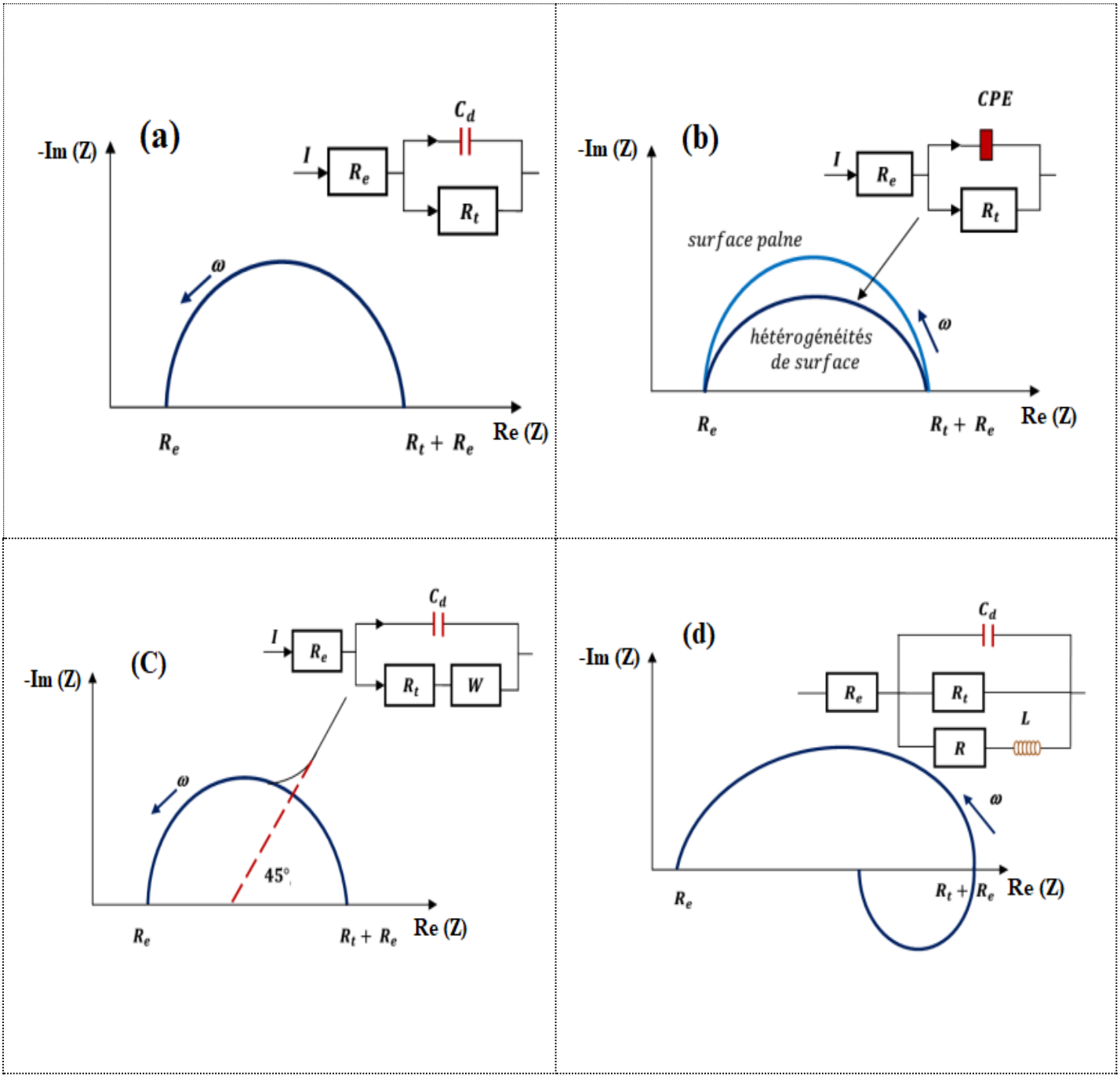


Figure II. 4 : Diagramme de Nyquist et son circuit équivalent dans le contexte d'une réaction de transfert de charges.

4. Circuits électriques équivalents

Le diagramme de Nyquist est crucial pour la caractérisation des transferts de charge en électrochimie, combinant visualisation et analyse quantitative via un circuit électrique équivalent (Figure II. 5). Il permet de déterminer les paramètres clés (R_s, R_{ct}, C_{dl}) et d'analyser l'efficacité des inhibiteurs ou la stabilité des revêtements. Les circuits électriques équivalents visualisent le comportement des électrodes et simulent l'impédance. La SIE et la modélisation par circuits électriques équivalents fournissent des informations sur la corrosion, les mécanismes, et les propriétés de l'interface, utiles en électrocatalyse et en corrosion [159, 160].

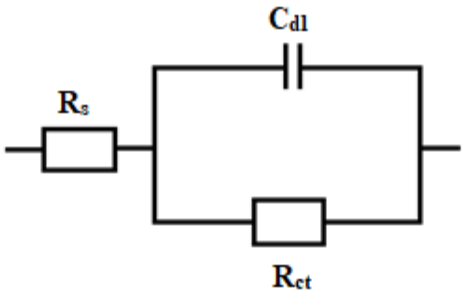


Figure II. 5 : Circuit électrique équivalent

L'efficacité de l'inhibition est calculée à partir de R_{ct} en utilisant la relation suivante :

$$EI\% = \frac{R_{ct(inh)} - R_{ct(0)}}{R_{ct(inh)}} \times 100 \qquad (10)$$

Où $R_{ct(i0)}$ et $R_{ct(inh)}$ sont les résistances de transfert de charge en l'absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement.

II. 2. 3. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie de surface puissante, basée sur la détection des électrons secondaires émis lors du balayage d'un échantillon par un faisceau d'électrons. Elle révèle la topographie de la surface, avec une résolution spatiale inférieure à 5 nm et une profondeur de champ importante. L'appareil comprend un canon à électrons, une colonne électronique, un platine porte-objet, des détecteurs, et un système de vide. Un MEB JEOL JSM-6360LV, équipé d'un canon à émission de champ, a été utilisé pour des observations à haute résolution, y compris d'échantillons non conducteurs sans métallisation [161].

II. 3. APPROCHES THEORIQUES

Les techniques théoriques, incluant la chimie quantique et les simulations de dynamique moléculaire, sont utilisées pour étudier la structure électronique et le comportement des extraits de plantes. Ces méthodes permettent de comprendre comment les extraits inhibent la corrosion des métaux en milieu acide en analysant les propriétés électroniques et l'adsorption [162, 163]. La combinaison de ces approches théoriques avec des techniques expérimentales pour la caractérisation des extraits, fournissent des informations sur les effets synergiques des différentes molécules organiques présentes dans les extraits de plantes et sur leur potentiel en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Les extraits de plantes présentent des efficacités d'inhibition prometteuses, souvent entre 80 et 90% [164].

II. 3. 1. Calcul de la chimie quantique

Les calculs de la chimie quantique sont utilisés pour étudier les extraits de plantes en tant qu'inhibiteurs de corrosion verts, fournissant des informations sur les mécanismes d'adsorption et l'efficacité inhibitrice. Ces calculs analysent les orbitales moléculaires hautes occupées (HOMO), les orbitales moléculaires basses vacantes (LUMO), le moment dipolaire et les charges de Mulliken pour comprendre l'effet inhibiteur de l'extrait. Ces calculs révèlent que les inhibiteurs efficaces contiennent généralement des hétéroatomes (O, N, S, P) et des cycles aromatiques, ce qui facilite une adsorption forte sur les surfaces métalliques. Les résultats suggèrent que les molécules d'extraits s'adsorbent à la surface du métal, ce qui explique leur mécanisme d'inhibition de la corrosion [165].

Cette technique a été réalisée avec la fonction DMol3 du logiciel Material Studio 7.0. Ces calculs étaient basés sur les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), cette technique est utilisée pour examiner la composition et les caractéristiques électroniques des molécules majeures et des matériaux. Les calculs utilisent la fonction d'approximation du gradient généralisé (GGA) avec un ensemble de base d'orbitales doubles numériques polarisées (DNP) et ont inclus l'environnement aqueux [166]. Les caractéristiques chimiques ont été déterminées : E_{HOMO}: énergie de l'orbitale chimique occupée la plus haute, E_{LUMO} : énergie de l'orbitale chimique inoccupée la plus basse, ΔE : différence d'énergie entre LUMO et HOMO, ΔN : indiquant le nombre d'électrons transférés entre les molécules, μ : potentiel chimique, η : dureté chimique, χ : électronégativité, ω : électrophile, ε : nucléophilie et σ : douceur globale, respectivement [118, 167, 168].

Le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) ont été calculés en utilisant respectivement E_{HOMO} et E_{LUMO}. Les variables de chimie quantique ont été calculées à l'aide des équations [118, 169]:

$$I = -(E_{HOMO}) \quad (11)$$

$$A = -(E_{LUMO}) \quad (12)$$

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} = (I - A) \quad (13)$$

$$\chi = (-\mu) = \frac{(I+A)}{2} \quad (14)$$

$$\eta = \frac{(I-A)}{2} \quad (15)$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{(I-A)} \quad (16)$$

L'indice d'électrophile (ω) est déterminé par cette équation [170]:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (17)$$

La nucléophilie (ε) est l'inverse de l'électrophile (ω) :

$$\varepsilon = \frac{1}{\omega} \quad (18)$$

La proportion de transferts d'électrons (ΔN) vers la surface métallique est calculée :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} - \eta_{inh})} = \frac{4.82 - \chi_{inh}}{2\eta_{inh}} \quad (19)$$ Ou,

χ_{Fe} : l'électronégativité du métal Fe, η_{Fe} : la dureté globale. Selon la littérature, le produit chimique inhibiteur de corrosion a une électronégativité (χ_{inh} = 4,82 eV/mol) et une dureté globale (η_{inh} = 0 eV/mol). Ces valeurs représentent la capacité d'attraction des électrons de la molécule et sa résistance aux changements de distribution des électrons, ce qui est important pour son efficacité d'inhibition de la corrosion.

Les fonctions de Fukui ont été appliquées pour mesurer la sensibilité d'une molécule aux interactions électrophiles et nucléophiles, montrant ainsi des indications sur sa réactivité envers différents types de produits chimiques [7, 171].

$$f^+(\vec{r}) = \rho_{N+1}(\vec{r}) - \rho_N(\vec{r}) \quad (20)$$

$$f^-(\vec{r}) = \rho_N(\vec{r}) - \rho_{N-1}(\vec{r}) \quad (21)$$

Où $f^+(\vec{r})$: attaques nucléophiles, $f^-(\vec{r})$: attaques électrophiles, $\rho_{N+1}(\vec{r})$: densités des molécules anioniques, $\rho_N(\vec{r})$: densités des molécules neutres, et $\rho_{N-1}(\vec{r})$: densités des molécules cationiques. Le module DMol3 du programme Materials Studio a été utilisé pour effectuer la modélisation DFT afin de calculer les fonctions de Fukui condensées par atome [169, 172].

II. 3. 2. Simulation de Monte Carlo et dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire (SMD) et des simulations de Monte Carlo (SMC) sont utilisés pour étudier les mécanismes d'adsorption et l'efficacité des composés sur les surfaces d'acier en milieu acide. Les principaux composés chimiques actifs trouvés dans l'extrait des plantes s'adsorbent à la surface Fe (110), qui est utilisée pour représenter l'acier [173, 174]. Pour les simulations de Monte Carlo, les chercheurs ont utilisé des inhibiteurs avec des structures optimisées obtenues à partir de calculs de mécanique quantique, ainsi qu'une surface Fe (110) simulée. Les approches informatiques ont été utilisées pour explorer les phénomènes d'adsorption. Ils ont employé le module Adsorption Locator et les codes Forcite du programme Materials Studio (Accelrys Inc.) [9, 169, 175].

Dans cette étude, la surface métallique était représentée par un modèle simplifié [14 × 14] avec une épaisseur de 1,5 nm. Cette surface de fer est largement utilisée en raison de sa stabilité, étant la plus stable parmi les différentes surfaces de fer. La surface construite a été transformée en une supercellule 3D en ajoutant une couche de vide de 3 nm [176].

La cellule Fe (110) créée, chargée de molécules présentant les géométries les plus stables (énergie minimale), a servi de base à la simulation MC. Une boîte d'eau a été créée, composée de 300 molécules avec une densité de 1 g/cm^3. Les énergies potentielles pour chaque composé ont été appliquées en utilisant le champ de force COMPASS dans les simulations de Monte Carlo et de dynamique moléculaire. Le champ de force a été efficacement employé dans des simulations moléculaires précédentes pour décrire les interactions inhibitrices de corrosion-fer. Cette simulation a été réalisée en utilisant l'ensemble NVT (Nombre de particules, Volume et Température constants) à 298 K, une période de simulation de 50 ps (picosecondes équivalent à 10^{-12} secondes) et un pas de temps de 1fs (1 femtoseconde équivalent à 10^{-15} secondes). De plus, pendant les calculs de Monte Carlo et de dynamique moléculaire, la position des atomes de Fe reste inchangée [7].

CHAPITRE III : Résultats et Discussions



Ce chapitre évalue le potentiel des extraits de deux plantes, ***Bupleurum montanum*** et ***Daucus virgatus***, en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone **A283** lorsqu'il est exposé à un environnement d'acide chlorhydrique (HCl 1,0 M).

Cette étude estime l'efficacité inhibitrice à travers une approche combinant des méthodes expérimentales et théoriques. Les mesures expérimentales incluent la perte de masse (gravimétrie), les courbes de polarisation potentiodynamique et la SIE. La MEB est utilisée pour caractériser la surface de l'acier. Enfin, l'analyse théorique repose sur des calculs de chimie quantique, des simulations Monte Carlo et de dynamique moléculaire.

III. 1. PARTIE EXPERIMENTALE

III. 1. 1. Etude gravimétrique

III. 1. 1. 1. Etude de l'influence de la concentration des extraits et de la température sur la vitesse de corrosion

Des études gravimétriques ont évalué l'inhibition de la corrosion de l'acier A283 dans une solution HCl 1,0 M par les extraits butanol et acétate d'éthyle des deux plantes ***Bupleurum montanum*** (EBBM et EAEBM) et ***Daucus virgatus*** (EBDV et EAEDV). Les tableaux (III. 1 et III. 2) représentent les valeurs moyennes de la vitesse de corrosion (V_{corr}), le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice (EI) de ces extraits à différentes concentrations et températures (283 K à 323 K) après 5 heures d'immersion. Ces résultats ont été déterminés en effectuant trois essais.

L'inspection des figures (III. 1 et III. 2) et l'analyse des résultats des tableaux (III. 1 et III. 2) révèlent que l'augmentation de la concentration des extraits réduit la vitesse de corrosion et améliore le taux de recouvrement ainsi que l'efficacité inhibitrice, avec des performances optimales observées à 283K, de l'ordre de :

- 87,12 % à 1000 ppm de l'EBBM.
- 83,32 % à 900 ppm de l'EAEBM.
- 88,79 % à 900 ppm de l'EBDV.
- 86,34 % à 900 ppm de l'EAEDV.

L'EBDV est l'inhibiteur de corrosion le plus performant à 283K, avec une efficacité de 88,79% à 900 ppm, légèrement supérieur à l'EBBM (87,12% à 1000 ppm). Ce comportement est le résultat de l'adsorption des molécules présentes dans les extraits sur la surface de l'acier, en formant une barrière protectrice contre l'attaque l'acide HCl [2, 172, 177].

La température est un facteur très important dans la corrosion de l'acier. Elle accélère le processus de corrosion, en affectant l'adhérence de l'inhibiteur, sa stabilité et sa capacité à se dissoudre dans le milieu acide, et donc son efficacité inhibitrice. Voici quelques exemples de nos résultats :

- À 1000 ppm d'EBBM, les efficacités étaient de 87,12% - 80,71% - 74,15% et 63,16% à 283 K, 303 K, 313 K et 323 K respectivement.
- Avec 900 ppm d'EAEBM, les efficacités étaient de 83,32% - 79,85% - 73,02% et 66,26% à 283 K, 303 K, 313 K et 323 K respectivement.
- À 900 ppm d'EBDV, les efficacités étaient de 88,79% - 79,03% - 70,36% et 60,09% à 283 K, 303 K, 313 K et 323 K respectivement.
- Avec 900 ppm d'EAEDV, les efficacités étaient de 86,34% - 74,09% - 70,57% et 63,80% à 283 K, 303 K, 313 K et 323 K respectivement.

L'augmentation de la température affecte négativement l'efficacité des inhibiteurs de corrosion sur l'acier au carbone pour deux raisons : l'augmentation du taux de dissolution du métal et le détachement de l'inhibiteur de la surface, ce qui rend la barrière de protection créée par l'inhibiteur sur la surface instable [1, 178].

D'après les résultats obtenus, la vitesse de corrosion (V_{corr}) augmente avec la température et diminue avec la concentration d'extrait indiquant une meilleure efficacité à basse température et forte concentration d'extrait.

Tableau III. 1 : Influence des extraits de *Bupleurum montanum* et de la température sur la perte de poids du CS après 5h d'immersion dans HCl 1,0 M.

Temperature													
	C (mg. L^{-1})	283 K			303 K			313 K			323 K		
		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%
Sans	0	0,0901± 0,00256	-	-	0,1436 ± 0,00203	-	-	0,2399 ± 0,00267	-	-	0,2937 ± 0,00122	-	-
n-butanol (EBBM)	200	0,0457 ± 0,00142	0,4922	49,22	0,0810 ± 0,00205	0,4360	43,60	0,1459 ± 0,00311	0,3919	39,19	0,1979 ± 0,00153	0,3263	32,63
	400	0,0315 ± 0,00208	0,6495	64,95	0,0631 ± 0,00138	0,5602	56,02	0,1213 ± 0,00252	0,4943	49,43	0,1696 ± 0,01428	0,4226	42,26
	600	0,0266 ± 0,00265	0,7040	70,40	0,0548 ± 0,00252	0,6182	61,82	0,1081 ± 0,00104	0,5492	54,92	0,1530 ± 0,00252	0,4789	47,89
	800	0,0175 ± 0,00135	0,8055	80,55	0,0391 ± 0,00134	0,7271	72,71	0,0837 ± 0,00130	0,6511	65,11	0,1287 ± 0,00335	0,5619	56,19
	1000	0,0116 ± 0,00104	0,8712	87,12	0,0276 ± 0,00102	0,8071	80,71	0,0620 ± 0,00208	0,7415	74,15	0,1081 ± 0,00142	0,6316	63,16
Ethylacetate (EAEBM)	200	0,0532± 0,00164	0,4090	40,90	0,0907 ± 0,00122	0,3687	36,87	0,1648 ± 0,00153	0,3131	31,31	0,2095 ± 0,00168	0,2867	28,67
	400	0,0423± 0,00268	0,5304	53,04	0,0721 ± 0,00105	0,4979	49,79	0,1355 ± 0,00387	0,4356	43,56	0,1855 ± 0,00122	0,3686	36,86
	600	0,0324± 0,00241	0,6401	64,01	0,0564 ± 0,00111	0,6074	60,74	0,1129 ± 0,00577	0,5297	52,97	0,1473 ± 0,00205	0,4985	49,85
	800	0,0238± 0,00220	0,7357	73,57	0,0448 ± 0,00208	0,6882	68,82	0,0893 ± 0,00144	0,6278	62,78	0,1223 ± 0,00237	0,5838	58,38
	900	0,015± 0,00105	0,8332	83,32	0,0289 ± 0,00117	0,7985	79,85	0,0648 ± 0,00105	0,7302	73,02	0,0991 ± 0,00129	0,6626	66,26

,

Tableau III. 2: Influence des extraits de *Daucus virgatus* et de la température sur la perte de poids du CS après 5h d'immersion dans HCl 1,0 M

		Temperature											
		283 K			303 K			313 K			323 K		
	C (mg. L^{-1})	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%
Sans	0	0,0901± 0,00256	-	-	0,1436 ± 0,00203	-	-	0,2399 ± 0,00267	-	-	0,2937 ± 0,00122	-	-
n-butanol (EBDV)	200	0,0398 ± 0,00131	0,5582	55,82	0,0709 ± 0,00103	0,5062	50,62	0,1339 ± 0,00212	0,4418	44,18	0,1769 ± 0,00133	0,3976	39,76
	400	0,0302 ± 0,00310	0,6648	66,48	0,0541 ± 0,00234	0,6232	62,32	0,1112 ± 0,00241	0,5364	53,64	0,1582 ± 0,00116	0,4613	46,13
	600	0,0221 ± 0,00235	0,7547	75,47	0,0470 ± 0,00215	0,6720	67,20	0,0941 ± 0,00102	0,6077	60,77	0,1420 ± 0,00231	0,5165	51,65
	800	0,0154 ± 0,00123	0,8290	82,90	0,0411 ± 0,00104	0,7137	71,37	0,0871 ± 0,00110	0,6369	63,69	0,1256 ± 0,00235	0,5723	57,23
	900	0,0101 ± 0,00101	0,8879	88,79	0,0301 ± 0,00103	0,7903	79,03	0,0711 ± 0,00203	0,7036	70,36	0,1172 ± 0,00108	0,6009	60,09
Ethylacetate (EAEDV)	200	0,0438± 0,00124	0,5138	51,38	0,0809 ± 0,00212	0,4366	43,66	0,1462 ± 0,00135	0,3906	39,06	0,1869 ± 0,00136	0,3636	36,36
	400	0,0342± 0,00259	0,6204	62,04	0,0603 ± 0,00109	0,5809	58,09	0,1092 ± 0,00256	0,5448	54,48	0,1582 ± 0,00235	0,4613	46,13
	600	0,0281± 0,00231	0,6881	68,81	0,0502 ± 0,00121	0,6504	65,04	0,0926 ± 0,00332	0,6140	61,40	0,1383 ± 0,00101	0,5291	52,91
	800	0,0147± 0,00198	0,8368	83,68	0,0428 ± 0,00210	0,7019	70,19	0,0856 ± 0,00203	0,6432	64,32	0,1231 ± 0,00274	0,5808	58,08
	900	0,0123± 0,00125	0,8634	86,34	0,0372 ± 0,00114	0,7409	74,09	0,0706 ± 0,00156	0,7057	70,57	0,1063 ± 0,00373	0,6380	63,80

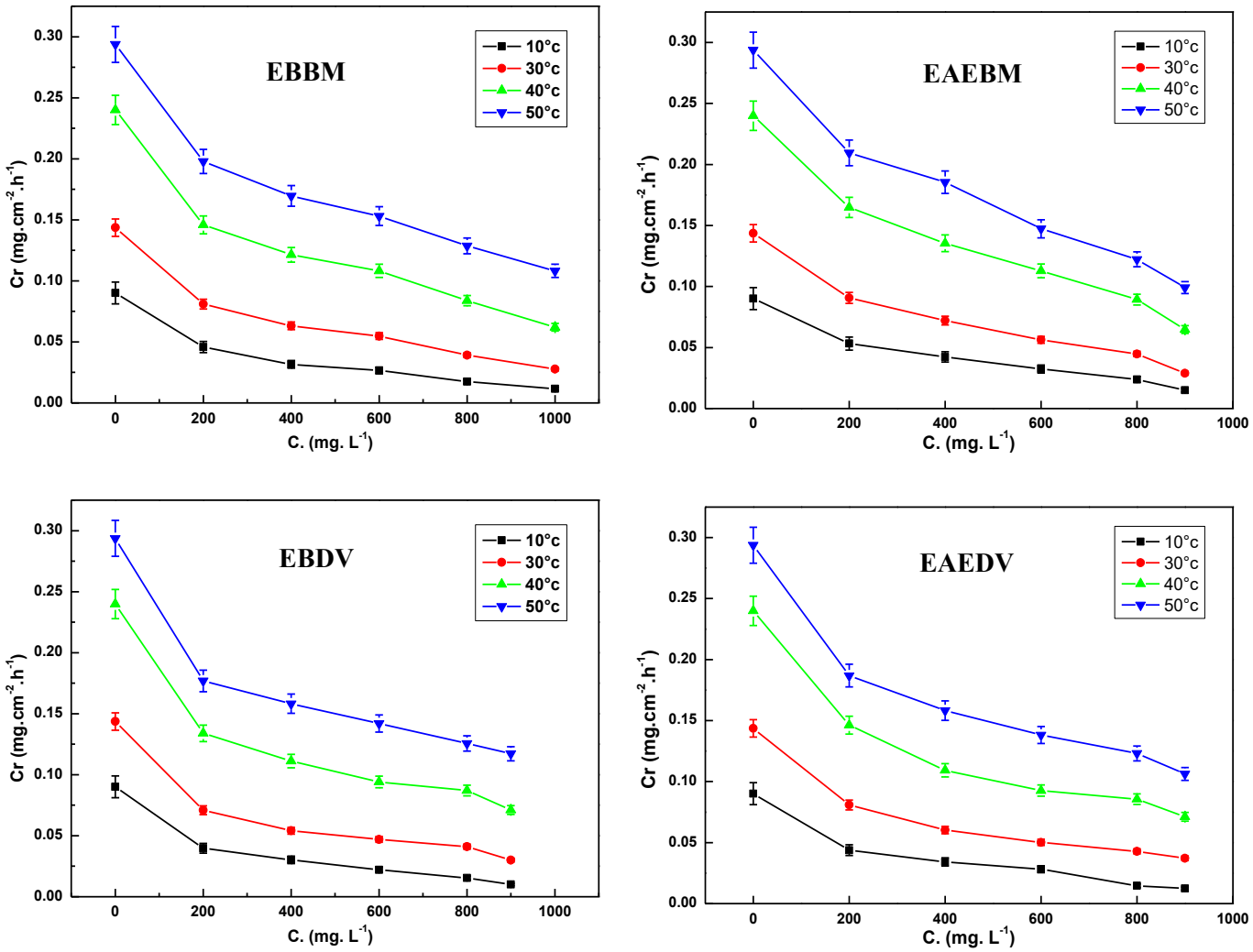


Figure III. 1 : Vitesse de corrosion vs. Concentration des extraits des deux plantes BM, DV dans la solution 1,0 M HCl, à différentes températures.

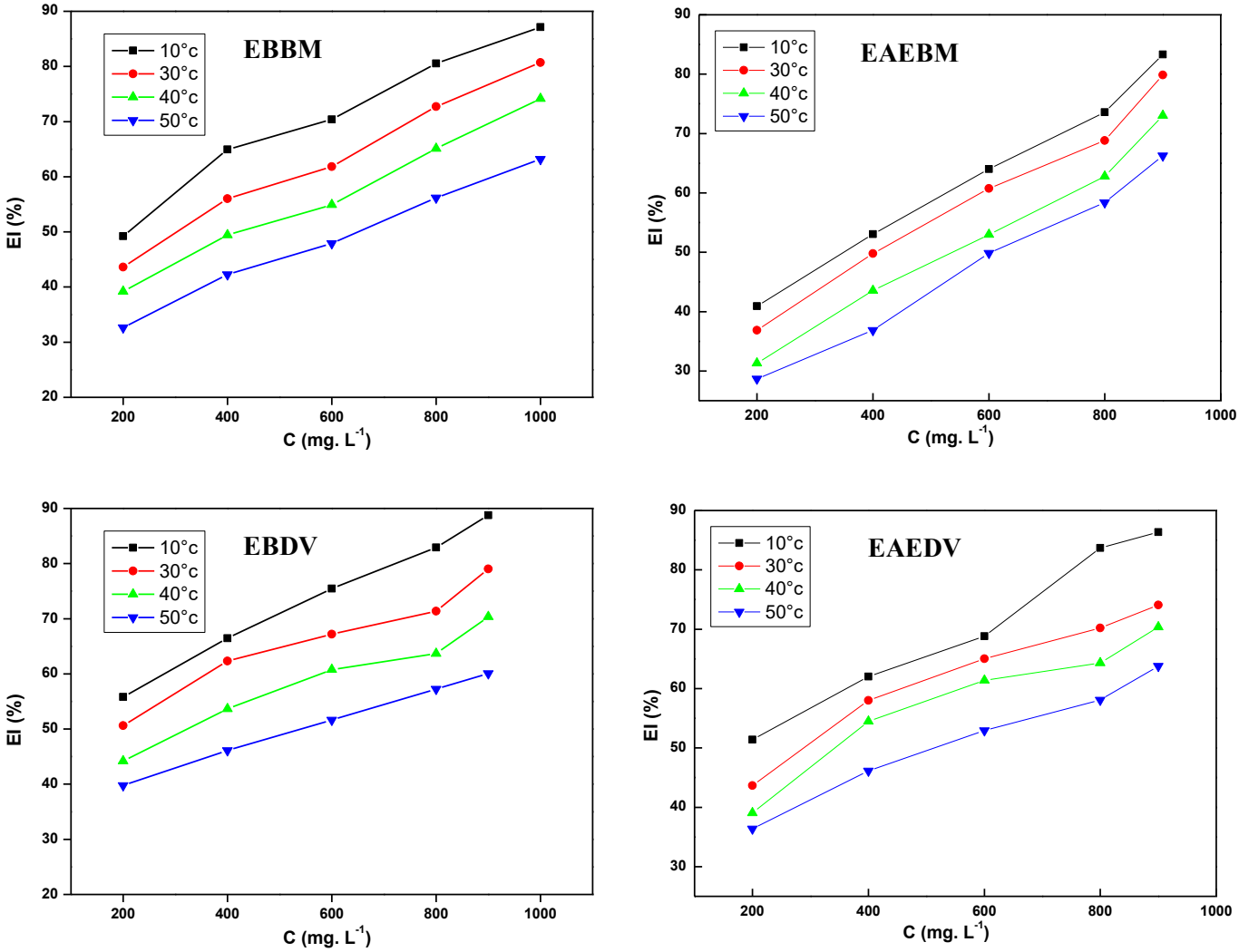


Figure III. 2 : Variation de l'efficacité d'inhibition (EI) en fonction de la concentration (C) des extraits et de la température.

III. 1. 1. 2. Isotherme d'adsorption

Pour étudier l'adsorption d'inhibiteurs sur une surface métallique (l'interaction inhibiteur-surface), les isothermes d'adsorptions de Langmuir, Frumkin, Temkin, et Freundlich ont été appliquées pour évaluer les résultats. Ces équations peuvent être utilisées pour décrire ces isothermes [143, 179] :

$$\textbf{Langmuir :}\ \frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + c \qquad (1)$$

$$\textbf{Frumkin :}\log\left[\frac{\theta}{(1-\theta)\theta}\right] = \log K + g\theta \qquad (2)$$

$$\textbf{Temkin :}\log\frac{\theta}{c} = \log K - g\theta \qquad (3)$$

$$\textbf{Freundlich:}\log\theta = \log K_{ads} + \alpha\log c \qquad (4)$$

Dans ce cas, **θ** indique le taux de recouvrement de la surface, **C** représente la concentration en d'inhibiteur, $\mathbf{K_{ads}}$ représente la constante d'adsorption, et **α** représente la constante de l'adsorbat.

La figure III. 3 présente log θ en fonction de log C. Le Tableau III. 3 résume les coefficients de corrélation (r^2) des deux plantes à différentes températures (283-323K). Ce travail indique que le modèle de Freundlich correspond le mieux aux résultats pour les extraits ***Daucus virgatus*** et ***Bupleurum montanum***, avec un r^2 proche de l'unité.

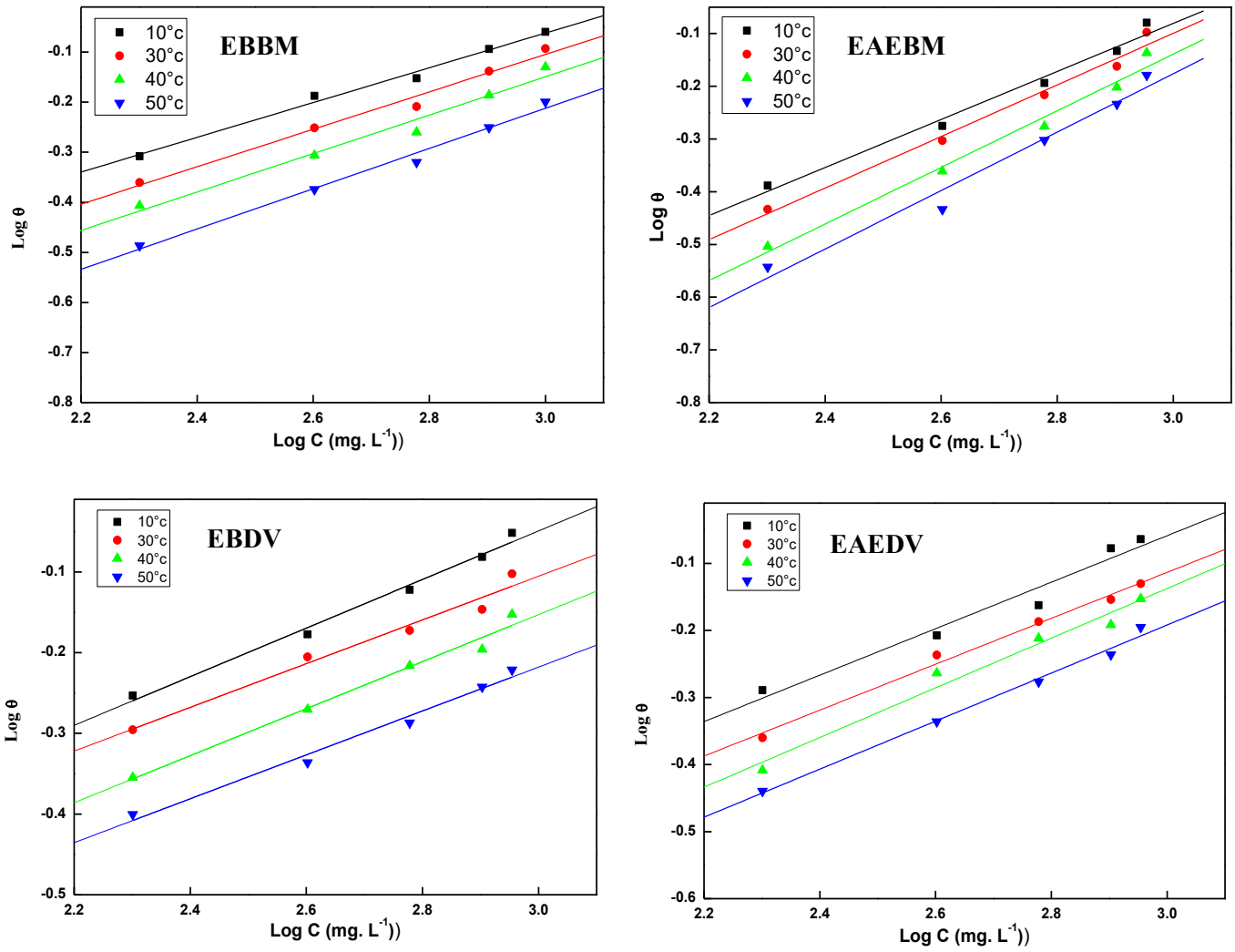


Figure III. 3 : Isotherme d'adsorption de Freundlich de deux plantes à différentes températures.

Les valeurs de la constante d'adsorption $K_{ads,}$ présentées dans le Tableau III. 3, sont facilement déduites à partir des interceptes tracés des isothermes de Freundlich. Plus la constante d'adsorption K_{ads} est élevé, plus l'inhibiteur est fortement lié à la surface du métal, ce qui rend plus difficile sa désorption et offre donc une meilleure protection contre la corrosion [180-182].

La constante d'adsorption K_{ads} à 283K d'EBBM, EAEBM, EBDV et EAEDV est égale à 78,8 - 35,7 - 11,15 et 79,6 L/g respectivement en milieu 1,0 M HCl. Les valeurs de K_{ads} d'EBBM et EAEDV sont élevées par rapport aux autres extraits. Ces résultats confirment que ces deux extraits s'adsorbent fortement sur l'acier A283, recouvrant une grande surface et assurant une bonne inhibition de la corrosion. L'augmentation de la température diminue l'adsorption (K_{ads}) car elle favorise la désorption des molécules adsorbées sur l'acier, comme démontré par plusieurs études [183].

Tableau III. 3 : Paramètres de l'isotherme d'adsorption de Freundlich.

Plante	Extrait	T (°C)	Intercepte	r^2	K_{ads}(L.mg^{-1})
Bupleurum montanum	EBBM	10°C	-1,1032	0,9951	0,0788
		30°C	-1,2259	0,9927	0,0594
		40°C	-1,2999	0,9871	0,0501
		50°C	-1,4181	0,9945	0,0382
	EAEBM	10°C	-1,4473	0,9914	0,0357
		30°C	-1,5671	0,9923	0,0271
		40°C	-1,7499	0,9918	0,0178
		50°C	-1,8387	0,9867	0,0145
Daucus virgatus	EBDV	10°C	-0,9524	0,9944	0,1115
		30°C	-0,9778	0,9863	0,1052
		40°C	-1,0266	0,9915	0,0940
		50°C	-1,0338	0,9924	0,0925
	EAEDV	10°C	-1,0987	0,9811	0,0796
		30°C	-1,1408	0,9957	0,0723
		40°C	-1,2488	0,9874	0,0564
		50°C	-1,2667	0,9959	0,0541

III. 1. 1. 3. Paramètres thermodynamiques

L'énergie libre d'adsorption (ΔG°_{ads}) et la constante d'adsorption (K_{ads}) sont des valeurs thermodynamiques qui caractérisent l'adsorption des extraits sur un métal et qui sont liés mathématiquement par cette équation [184-186]:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT\, ln\left(C_{H_2O} \,.\, K_{ads}\right) \qquad (5)$$

Où C_{H2O}, **T** et **R** représentent respectivement la concentration en eau (10^6 mg/L), la température absolue (K) et la constante des gaz (8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$).

La mesure de l'enthalpie d'adsorption standard (ΔH°_{ads}) a été effectuée en appliquant la formule de **Van't Hoff** indiquée ci-dessous [172] :

$$\frac{dlnK_{ads}}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT^2} \qquad (6)$$

Cette équation peut être modifiée ainsi :

$$lnK_{ads} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{R}.\frac{1}{T} + A \qquad (7)$$

Où **A** représentent la constante d'intégration.

La Figure III. 4 illustre la variation de lnK_{ads} en fonction de $1/T$ pour les extraits, mesurée à différentes températures. Les valeurs de ΔH°_{ads} ont été calculées à partir de la pente ($-\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{R}$) et sont présentées dans le tableau III. 4 [172].

L'équation thermodynamique de **Gibbs-Helmholtz** peut être utilisée pour déterminer l'entropie d'adsorption standard ΔS°_{ads} :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T.\Delta S^{\circ}_{ads} \qquad (8)$$

$$\Delta S^{\circ}_{ads} = \frac{\Delta H^{\circ}_{ads} - \Delta G^{\circ}_{ads}}{T} \qquad (9)$$

Tableau III. 4 : Paramètres thermodynamiques standard de l'adsorption des extraits dans une solution de HCl.

T (K)		*EB*			*EAE*		
		ΔG°_{ads} (kJ.mol^{-1})	ΔH°_{ads} (kJ.mol^{-1})	ΔS°_{ads} (J.mol^{-1}.K^{-1})	ΔG°_{ads} (kJ.mol^{-1})	ΔH°_{ads} (kJ.mol^{-1})	ΔS°_{ads} (J.mol^{-1}.K^{-1})
Bupleurum montanum	283	-26,54	- 13,21	47,07	-24,68	- 17,44	25,56
	303	-27,70		47,79	-25,73		27,33
	313	-28,17		47,77	-25,48		25,67
	323	-28,34		46,82	-25,74		25,69
Daucus virgatus	283	-27,26	- 3,80	82,90	-26,57	-7,84	66,19
	303	-29,14		83,65	-28,19		67,21
	313	-29,81		83,11	-28,48		65,96
	323	-30,72		83,35	-29,28		66,39

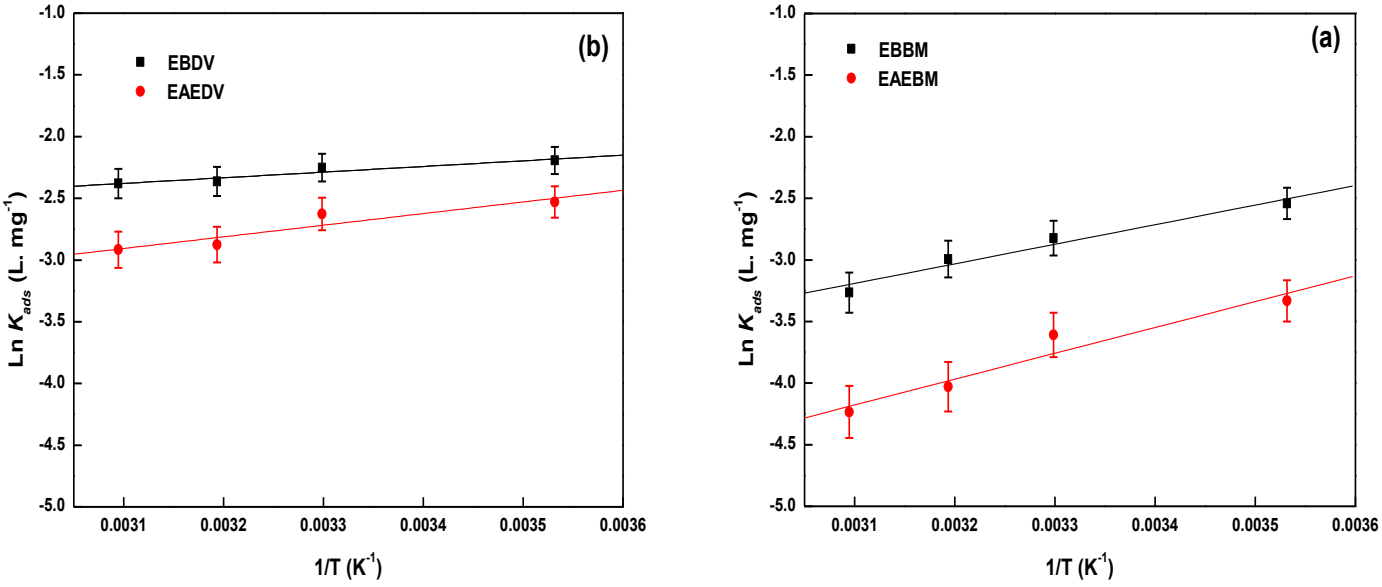


Figure III. 4 : Droites de lnK_{ads} en fonction de $1/T$ des extraits de : a) *Bupleurum montanum*, b) *Daucus virgatus* à différentes températures.

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption présentent dans le Tableau III. 4 sont des outils puissants pour comprendre le mécanisme d'inhibition de la corrosion :

❖ **Énergie libre d'adsorption**

Les valeurs d'énergie libre d'adsorption négatives $(\Delta G^{\circ}_{ads} < 0)$ indiquent que l'adsorption des extraits étudiés sur l'acier A283 était spontanée [187]. D'après la littérature, les valeurs voisines de $-\ 20\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$ou moins négatives, sont généralement associées à une adsorption physique (physisorption), par contre celles proches de $-\ 40\ \mathrm{kJ.mol^{-1}}$ou plus négatives à une adsorption chimique (chimisorption) [188]. Lors de cette étude, les valeurs de ΔG°_{ads} calculées sont voisines de – 25 kJ.mol^{-1} exhibant des interaction électrostatiques entres les molécules d'inhibiteurs et le métal, ce qui suggère une adsorption physique [182].

❖ **Enthalpie d'adsorption**

La valeur $\Delta H^{\circ}_{ads} < 0$ montre que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier A283 est exothermique. La valeur absolue de l'enthalpie standard d'adsorption ΔH°_{ads} permet de distinguer l'adsorption chimique de l'adsorption physique. Pour la chimisorption, cette valeur s'approche de 100 kJ.mol^{-1} tandis que pour la physisorption, elle est inférieure de 40 kJ.mol^{-1}. Dans cette étude, les valeurs de ΔH°_{ads} sont inférieures de 40 kJ.mol^{-1}. Ce qui confirme que l'adsorption des extraits à la surface de l'acier est de type physique [189]. Ce qui explique la diminution de l'inhibition avec l'augmentation de la température.

❖ **Entropie d'adsorption**

Le signe positif de l'entropie d'adsorption ($\Delta S^{\circ}_{ads} > 0$) lors de l'interaction inhibiteur-acier s'explique par un processus de quasi-substitution : l'inhibiteur remplace des molécules d'eau adsorbées sur l'acier. Cette substitution libère les molécules d'eau, leur permettant plus de liberté de mouvement et brisant les liaisons hydrogène, ce qui augmente le désordre du système [181].

III. 1. 1. 4. Paramètres d'activation

L'équation d'Arrhenius permet de déterminer les paramètres d'activation du processus de corrosion [185]:

$$ln\ V_{corr} = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} + ln\ A \qquad (10)$$

Où V_{corr}, E_a, R, T, et A représentent respectivement la vitesse de corrosion, l'énergie d'activation apparente de la corrosion de l'acier, la constante des gaz (8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}), la température absolue (K) et le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius.

Les paramètres d'énergie d'activation ont été obtenus à partir de graphiques d'Arrhenius tels que $\ln V_{corr}$ en fonction de 1/T (Figure III. 5). Les résultats des deux plantes sont présentés dans les Tableaux III. 5 et III. 6.

L'utilisation de l'équation d'Arrhenius de l'état de transition permet de déterminer les valeurs de l'entropie et de l'enthalpie d'activation :

$$ln\left(\frac{V_{corr}}{T}\right) = \left[-\frac{\Delta H_a^\circ}{R}\right]\frac{1}{T} + \left[ln\left(\frac{R}{N_A h}\right) + \frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right] \qquad (11)$$

Où h et N_A représentent la constante de Planck (6.626×10^{-34} J.K^{-1}) et le nombre d'Avogadro (6.023×10^{23} atoms.mol^{-1}).

Les valeurs de ΔS_a° et ΔH_a° indiquées dans les Tableaux III. 5 et III. 6 ont été calculées à partir de la courbe de $ln\left(\frac{V_{corr}}{T}\right)$ en fonction de 1/T (Figure III. 6), avec une pente de $-\frac{\Delta H_a^\circ}{R}$ et une intersection de $\left[ln\left(\frac{R}{N_A h}\right) + \frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right]$.

Tableau III. 5 : Paramètres d'activation pour l'acier A283 dans HCl 1 M pour différentes concentrations des extraits de ***Bupleurum montanum***.

Paramètres d'activation standard : (E_a°, ΔH_a° et ΔS_a°) de 283 K à 323 K						
C (mg L^{-1})	**EBBM**			**EAEBM**		
	E_a° (kJ mol^{-1})	**ΔH_a° (kJ mol^{-1})**	**ΔS_a° (J mol^{-1} K^{-1})**	**E_a° (kJ mol^{-1})**	**ΔH_a° (kJ mol^{-1})**	**ΔS_a° (J mol^{-1} K^{-1})**
0	**23,16**	**20,66**	**-191,90**	**23,16**	**20,65**	**-191,90**
200	**28,35**	**25,84**	**-179,35**	**26,83**	**24,32**	**-183,42**
400	**32,58**	**30,07**	**-167,45**	**28,63**	**26,12**	**-179,13**
600	**33,88**	**31,37**	**-164,31**	**29,68**	**27,17**	**-177,59**
800	**38,46**	**35,95**	**-151,75**	**31,85**	**29,34**	**-172,46**
900	**-**	**-**	**-**	**36,40**	**33,89**	**-160,51**
1000	**42,60**	**40,09**	**-140,72**	**-**	**-**	**-**

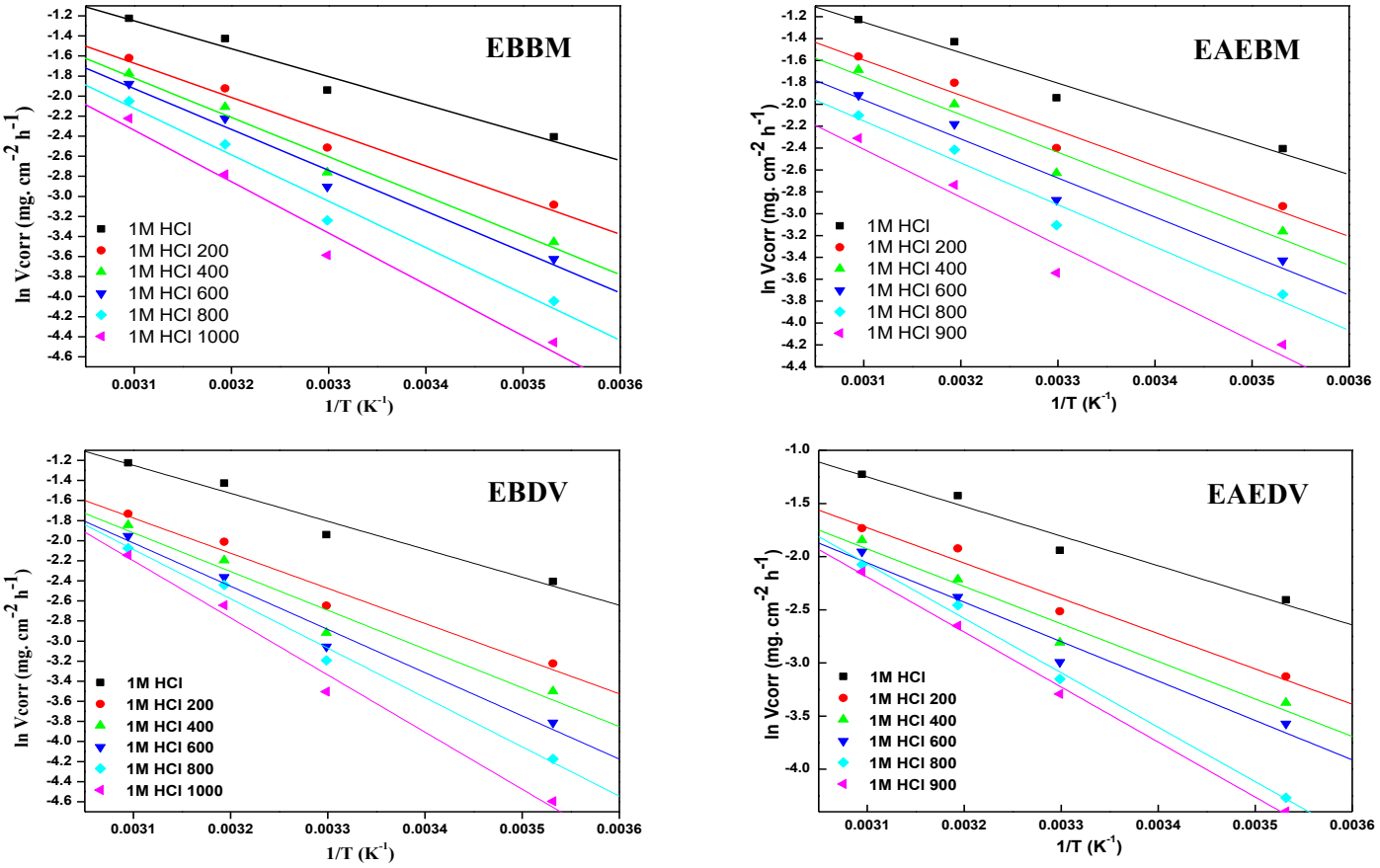


Figure III. 5 : Tracé de lnV_{corr} en fonction de $1/T$ en absence et présence des extraits des deux plantes.

Tableau III. 6 : Paramètres d'activation pour l'acier A283 dans HCl 1,0 M pour différentes concentrations des extraits de ***Daucus virgatus.***

Paramètres d'activation standard : (E_a°, ΔH_a° et ΔS_a°) de 283 K à 323 K						
C (mg L^{-1})	**EBDV**			**EAEDV**		
	E_a° (kJ mol^{-1})	ΔH_a° (kJ mol^{-1})	ΔS_a° (J mol^{-1} K^{-1})	E_a° (kJ mol^{-1})	ΔH_a° (kJ mol^{-1})	ΔS_a° (J mol^{-1} K^{-1})
0	**23,16**	**20,66**	**-191,90**	**23,16**	**20,66**	**-191,90**
200	**29,09**	**26,59**	**-177,88**	**27,57**	**25,09**	**-182,15**
400	**32,09**	**29,59**	**-169,80**	**29,34**	**26,83**	**-178,39**
600	**35,79**	**33,29**	**-159,18**	**30,82**	**28,31**	**-174,89**
800	**40,85**	**38,35**	**-144,02**	**42,57**	**40,06**	**-138,56**
900	**47,31**	**44,80**	**-124,94**	**43,03**	**40,53**	**-138,14**

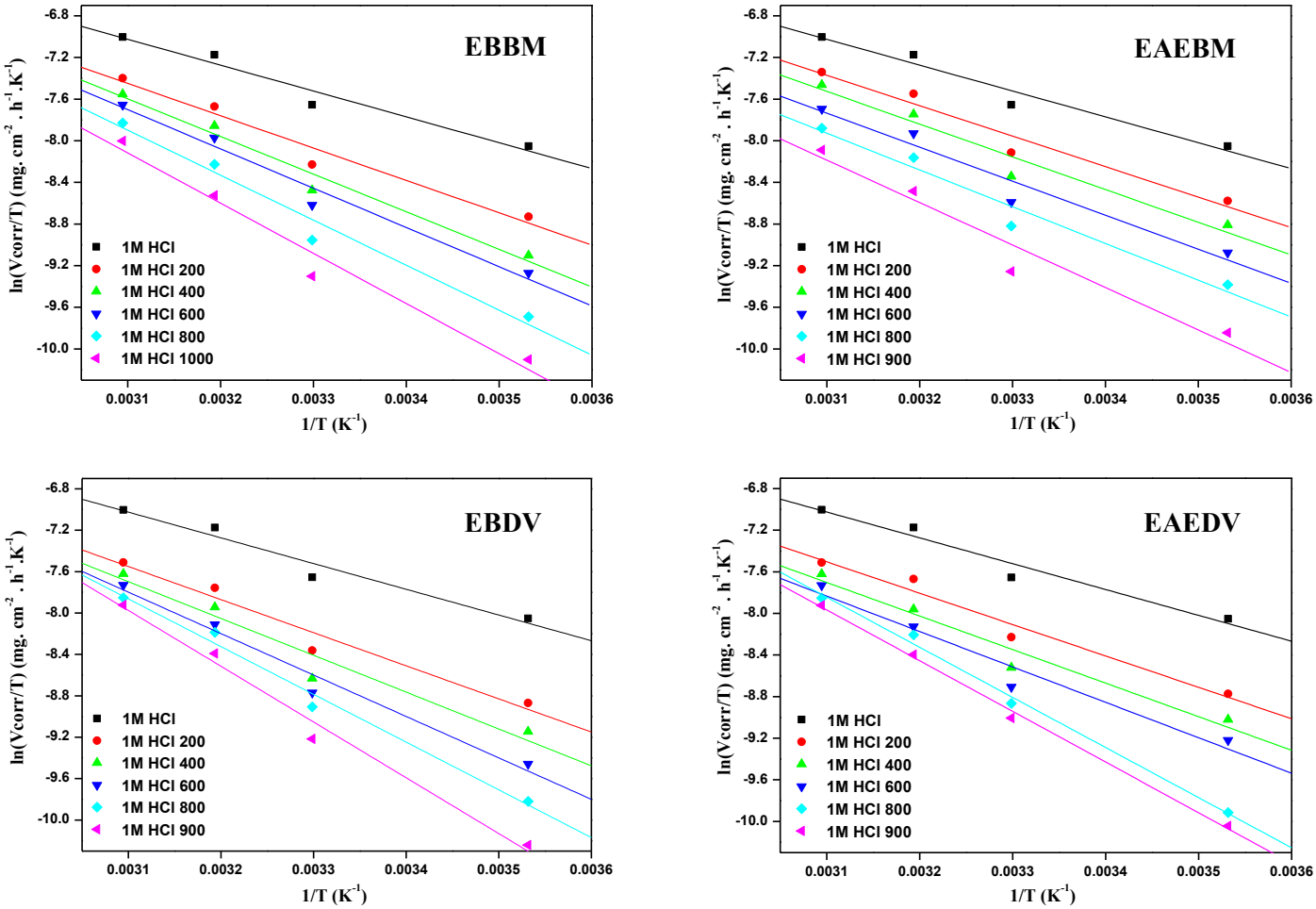


Figure III. 6 : Tracé d'Arrhenius de $ln\frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de $1/T$ en absence et présence des extraits des deux plantes.

En l'absence d'inhibiteur, la valeur de l'énergie d'activation trouvée (23,16 KJ.mol^{-1}) correspond bien à ceux rapportées dans la littérature (17–25 KJ.mol^{-1}) [190]. L'analyse des énergies d'activation obtenues en présence et en absence d'inhibiteur permet d'évaluer la sensibilité de l'efficacité des extraits à la température [191]. D'après les résultats obtenus, l'augmentation de l'énergie d'activation (Ea) avec la concentration d'inhibiteur suggère une inhibition par élévation de la barrière énergétique du processus de corrosion, ce qui est caractéristique d'une adsorption physique (physisorption) sur la surface métallique (s'adsorbent par des liaisons électrostatiques faibles) [192-194]. Ces liaisons, sensibles à la température, rendent l'inhibition moins efficace à haute température [143, 195].

Les variables thermodynamiques augmentent avec la concentration d'inhibiteurs, suggérant un processus d'adsorption endothermique ($\Delta H_a^\circ > 0$) [196]. Cette augmentation de l'enthalpie en présence des inhibiteurs pourrait être expliquée par divers mécanismes, notamment une intensification des interactions inhibiteur-surface, le déplacement des molécules de solvant et des modifications structurelles. Ces mécanismes contribuent à améliorer l'efficacité protectrice de l'inhibiteur [197].

Les valeurs négatives de ΔS_a° observées dans les tableaux III. 5 et III. 6, qui deviennent moins négatives (augmentent) en présence des extraits (EBBM, EAEBM, EBDV et EAEDV), suggèrent une augmentation du désordre au niveau des molécules des extraits. Cette augmentation du désordre contribue à la stabilisation du complexe formé entre le métal et les espèces adsorbées. En résumé, l'augmentation de l'entropie des extraits favorise la formation du complexe, et l'étape limitante de la réaction est une association qui diminue le désordre global [5, 196].

III. 1. 2. Etude électrochimique

L'étude électrochimique est un outil crucial pour étudier la corrosion des métaux dans des environnements corrosifs. Elle utilise des techniques comme la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance (EIS) pour évaluer la vitesse de corrosion, identifier les mécanismes de dégradation et déterminer la résistance du matériau. L'étude se base sur une cellule à trois électrodes et des méthodes stationnaires pour caractériser les aspects cinétiques et les réactions d'oxydoréduction à l'interface métal/solution.

III. 1. 2. 1. Potentiel de corrosion

La méthode potentiel-temps, appliquée pendant 60 minutes, permet de mesurer le potentiel de corrosion (Ecorr) d'une électrode de travail. La figure III. 7 montre l'évolution du potentiel en circuit ouvert d'un acier au carbone A283 immergé dans HCl 1.0 M. Initialement, le potentiel de corrosion (E_{corr}) est relativement négatif, autour de -482 mV. Il subit ensuite une diminution rapide vers des valeurs plus négatives, atteignant -510 mV, avant de se stabiliser à ce niveau. Le potentiel quasi-constant indique que l'électrode a atteint un état stationnaire [198].

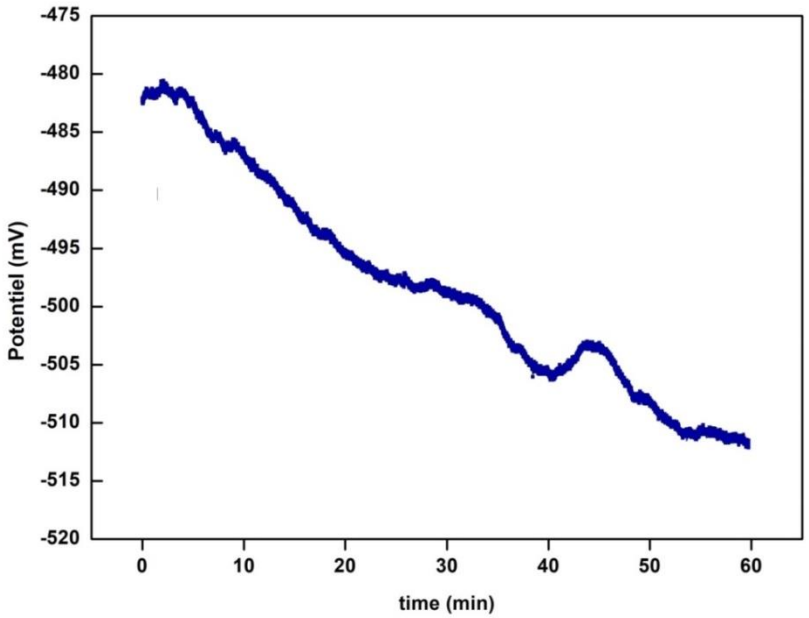


Figure III. 7 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier A283 dans la solution à 1,0 M de HCl.

III. 1. 2. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La SIE est une technique précieuse pour étudier la corrosion et la protection des matériaux. Elle offre des informations détaillées sur le processus de corrosion et l'évolution des films protecteurs [199, 200].

L'impédance électrochimique effectuée sur l'acier A283 dans une solution HCl 1 M à température (20 °C), en absence et en présence des différentes concentrations des extraits : EBBM, EAEBM, EBDV, et EAEDV. Les paramètres électrochimiques comme la capacité de la double couche (C_{dl}), la résistance au transfert de charge(R_{ct}), le taux d'inhibition (θ) et l'efficacité d'inhibition ($EI\%$) sont présentés dans le Tableau III. 7. Les Figures III. 8 et III. 9 présentent les diagrammes d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist et de Bode.

Le choix du circuit équivalent (Figure III. 11) a été optimisé par des simulations réalisées avec le logiciel EC-Lab, afin de maximiser la concordance entre les courbes simulées et expérimentales (Figure III. 10). Le circuit contient R_s, R_{ct}, et C_{dl} qui représentent, respectivement, la résistance de la solution, la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche. Cette dernière a été remplacée par l'élément de phase constante (CPE) dans le cas d'une réponse fréquentielle non idéale [172, 178, 201].

Les valeurs de la capacité du double couche (C_{dl}) sont calculées à partir des valeurs de Q et n, obtenues graphiquement (Tableau III. 9), en utilisant la formule de Brug [202]:

$$\mathbf{C_{dl} = R_{ct}^{\frac{1-n}{n}} Q^{\frac{1}{n}}} \qquad \mathbf{(12)}$$

Q : Pseudo-capacité

n : Exposant, $0 < n \leq 1$

Les diagrammes de Nyquist (Figures III. 8) montrent une seule boucle capacitive, ce qui indique que le processus de transfert de charge est le principal facteur influençant la corrosion de l'acier. La forme non-idéale des cercles est due aux variations de fréquence et à la nature non uniforme de la surface de l'électrode, causée par la rugosité, les impuretés, l'adsorption de molécules et la possible formation de couches poreuses [178, 198, 203]. L'augmentation de la concentration d'inhibiteurs provoque une augmentation du diamètre des demi-cercles, conduisant à une augmentation de la résistance (R_{ct}) et une diminution de la capacité (C_{dl}). Cela suggère la formation graduelle d'un film protecteur par les molécules inhibitrices [204].

L'analyse du diagramme de Bode (Figure III. 9) montre que les concentrations plus élevées d'inhibiteur améliorent la protection contre la corrosion en augmentant l'angle de déphasage et l'impédance aux basses fréquences [205, 206].

D'après les résultats du Tableau III. 9, on observe que

- L'efficacité d'inhibition ($EI\%$) augmente avec la concentration d'inhibiteurs (C), atteignant une valeur maximale de 78,16 % - 81,29 % - 84,77 % et 82,39 % en présence d'une concentration des extraits : EBBM, EAEBM, EBDV et EAEDV respectivement. Cela est dû à l'absorption des molécules contenues dans ces extraits à la surface du métal.
- L'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier, conduisant à la formation d'un film protecteur à l'interface métal/solution, se manifeste par une diminution de la capacité de la double couche (C_{dl}) et une augmentation de la résistance de transfert de charge(R_{ct}) [116, 207].
- La dépendance de Q et n à la concentration de l'inhibiteur, et particulièrement la diminution de Q, témoignent d'une couche protectrice renforcée, résultant en une augmentation de la résistance de transfert de charge (Rct) [204].
- L'adsorption des extraits sur l'acier a formé une couche protectrice isolant la surface de l'électrode, ce qui a diminué la dissolution et minimisé la corrosion [189]. Ces résultats correspondent bien à ce qu'a montré la technique gravimétrique.

Tableau III. 7 : Paramètres d'impédance et des valeurs d'efficacité d'inhibition de corrosion pour l'acier A283 dans une solution HCl 1,0 M contenant différentes concentrations des extraits des plantes à 20 °C.

Plante	C (mg. l^{-1})	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	$10^4 Q$ ($\Omega^{-1}.S^n.cm^{-2}$)	n	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	θ	EI (%)
	0	188,8	25,47	0,929	377,5	-	-
Bupleurum montanum	EBBM						
	200	234,6	12,19	0,978	339,1	0,1952	19,52
	400	284,3	9,072	0,924	125,7	0,3359	33,59
	600	505,1	3,547	0,872	157,5	0,6262	62,62
	800	589,4	1,559	0,835	170,6	0,6797	67,97
	900	864,3	1,012	0,997	58,18	0,7816	78,16
	EAEBM						
	200	283,3	14,65	0,924	129,7	0,3336	33,36
	400	358,2	12,56	0,897	124,3	0,4729	47,29
	600	460,5	9,258	0,799	61,5	0,5900	59,00
	800	614,9	5,252	0,770	57,96	0,6930	69,30
	900	1009	1,038	0,895	49,82	0,8129	81,29
Daucus virgatus	EBDV						
	200	358,2	14,84	0,897	124,3	0,4729	47,29
	400	427,2	6,972	0,992	117,2	0,5581	55,81
	600	474,5	6,079	0,961	114,6	0,6021	60,21
	800	510,2	5,252	0,945	97,6	0,6299	62,99
	900	1240	1,967	0,893	32,07	0,8477	84,77
	EAEDV						
	200	311,2	14,65	0,877	353,4	0,3933	39,33
	400	371,9	6,304	0,994	286,3	0,4923	49,23
	600	595,4	4,579	0,921	191,6	0,6829	68,29
	800	830,4	3,294	0,990	74,84	0,7726	77,26
	900	1072	1,554	0,945	63,09	0,8239	82,39

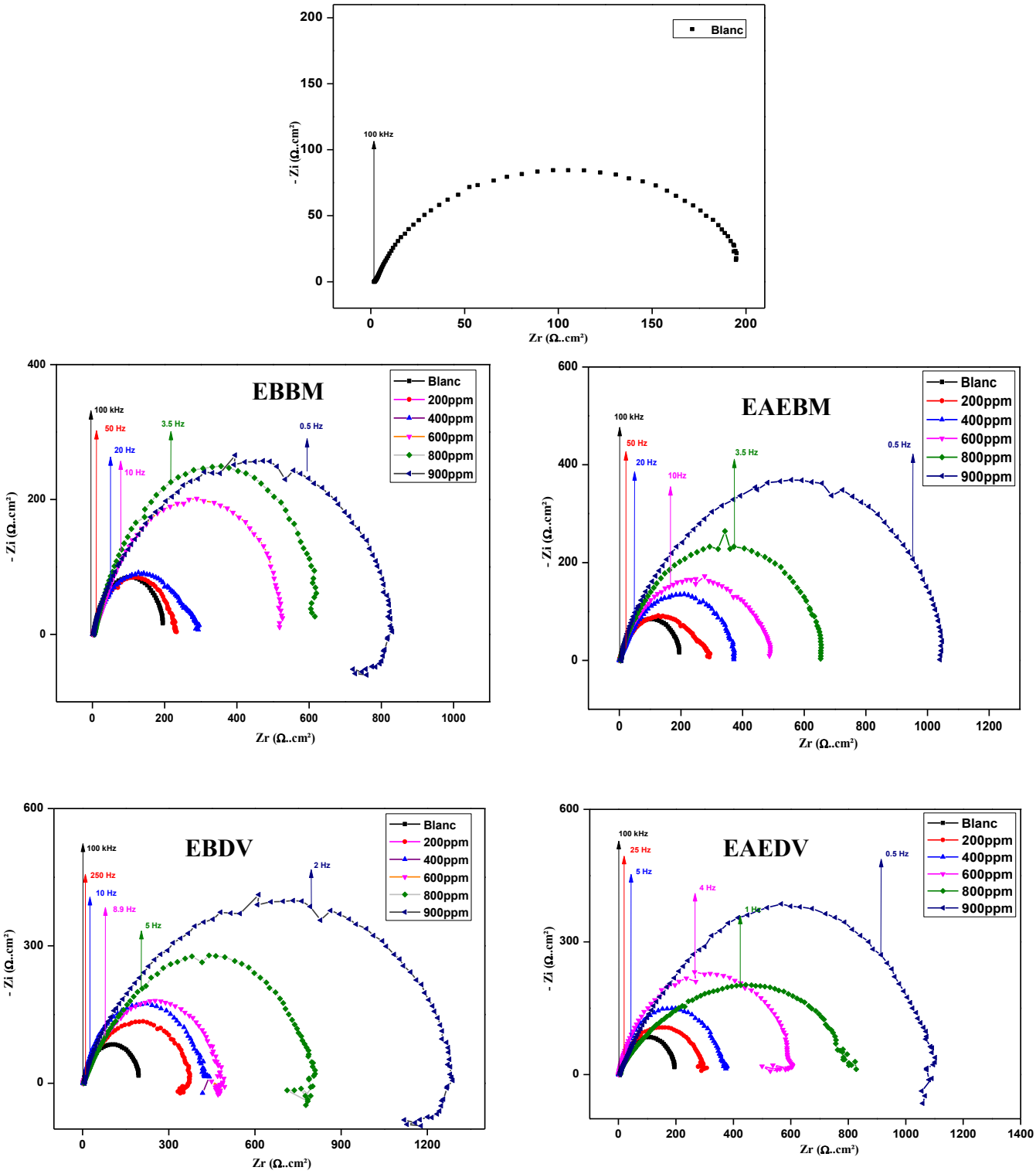


Figure III. 8 : Représentation de Nyquist pour HCl 1,0 M en absence et présence des extraits des deux plantes.

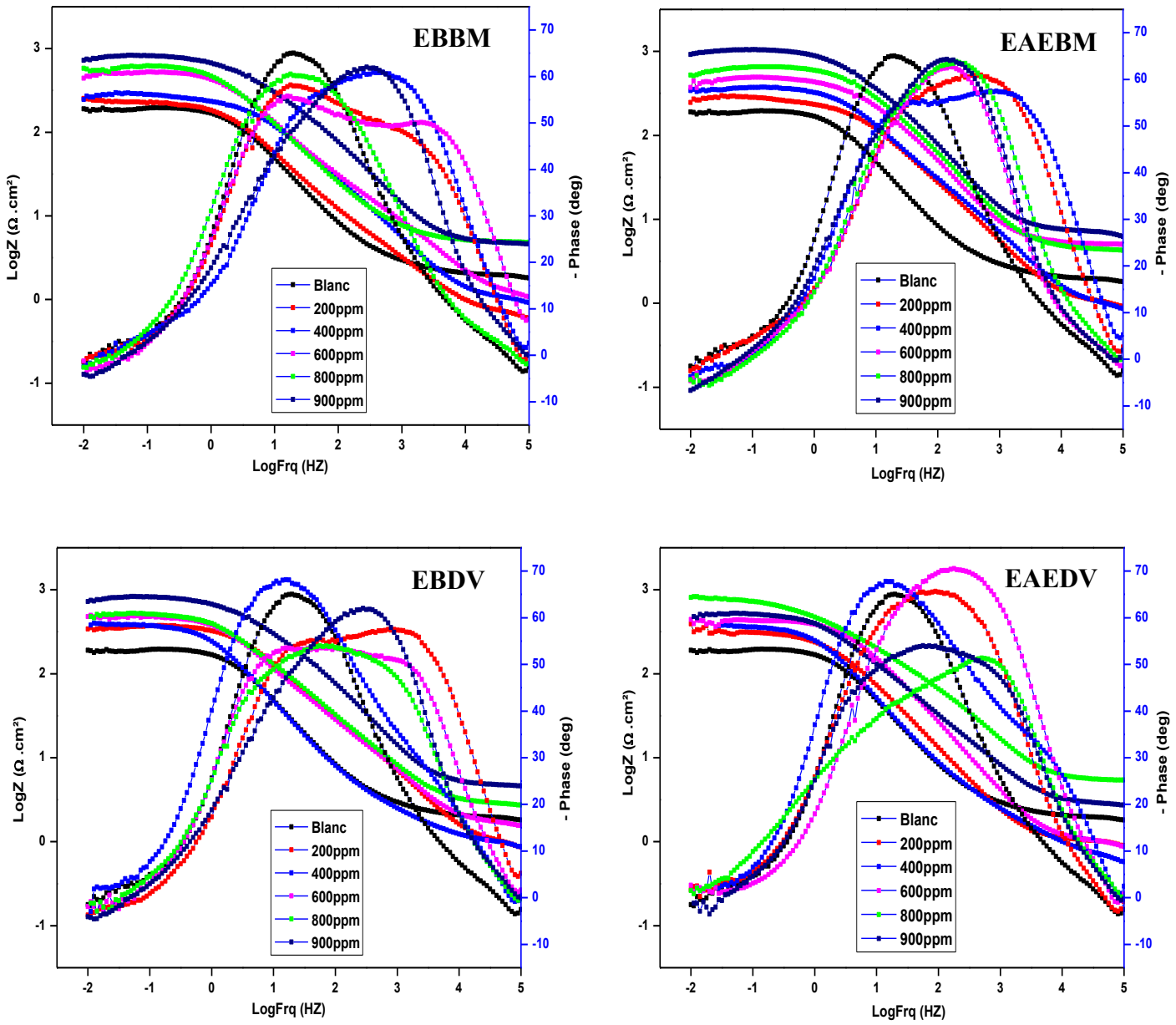


Figure III. 9 : Représentation de Bode pour HCl 1,0 M en absence et présence des extraits des deux plantes.

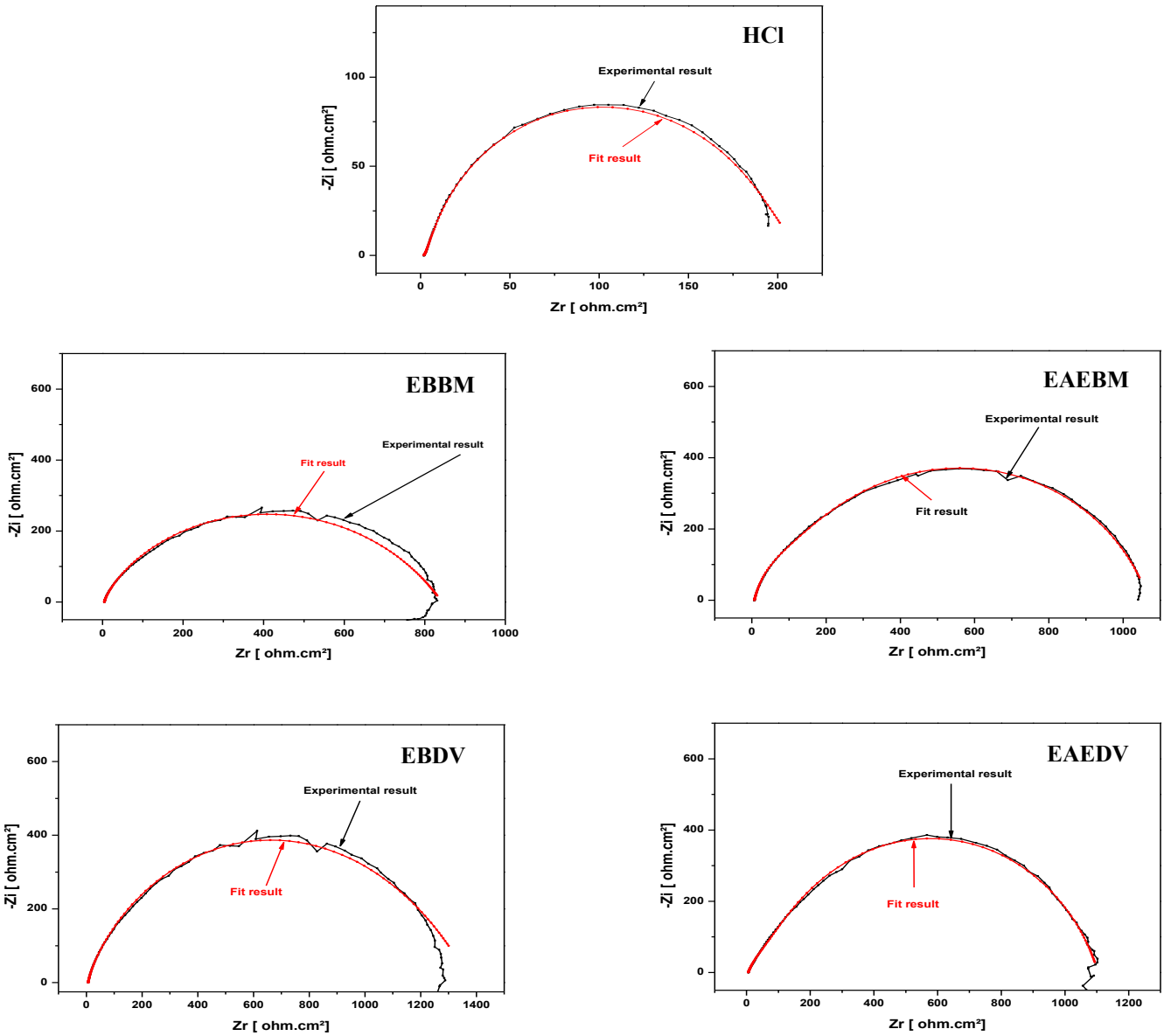


Figure III. 10 : Courbes d'impédance expérimentales et simulées de l'acier A283 dans une solution HCl 1 M en absence et présence des extraits des deux plantes.

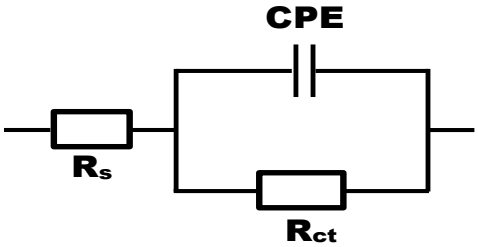


Figure III. 11 : Circuit électrique équivalent utilisé pour la simulation des données d'impédance des extraits étudiées.

III. 1. 2. 3. Polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier A283 dans une solution de HCl (1 M) sans et avec l'ajout de différentes concentrations des extraits de *Bupleurum montanum* et *Daucus virgatus* sont illustrées dans la figure III. 12. Les propriétés électrochimiques comme le potentiel de corrosion(E_{corr}), les densités de courant de corrosion(i_{corr}), les taux de recouvrement de la surface de l'échantillon (θ), les efficacités d'inhibition (EI%), les valeurs extraites des pentes anodiques (βa) et cathodiques (βc) de Tafel sont rassemblés dans le Tableau III. 8.

L'efficacité maximale d'inhibition a été obtenue à la concentration critique des extraits qui est de : 83,48 % avec l'EBBM à 900 ppm, 84,96 % avec l'EAEBM à 900 ppm, 87,30 % avec l'EBDV à 900 ppm et 86,61 % avec l'EAEDV à 900 ppm.

L'analyse des paramètres présentés dans le Tableau III. 8 révèle que l'ajout des inhibiteurs améliore l'efficacité de l'inhibition (EI%) et diminue la densité du courant de corrosion(i_{corr}), tout en laissant le potentiel de corrosion (E_{corr})relativement inchangé. L'adsorption des composés organiques des extraits sur la surface de l'acier pourrait expliquer cette constatation. En bloquant les sites actifs, cette adsorption diminue la densité du courant de corrosion et, par conséquent, ralentit le processus corrosif [208].

Les paramètres de Tafel (βa et βc) ne varient pas d'une manière régulière (Tableau III. 8), en plus le potentiel de corrosion (E_{corr}) n'est pas modifié d'une valeur supérieure à 85 mV en ajoutant les extraits dans la solution, cela confirme que les inhibiteurs sont de type mixte [9, 180, 206]. Ce qui suggère que les extraits des deux plantes agissent en tant qu'inhibiteurs de corrosion de type mixte.

La Figure III. 12 indique que l'extrait abaisse les courbes de polarisation anodique et cathodique, diminuant les densités de courant. Cet effet est causé par l'adsorption des composés organiques sur les sites actifs, freinant la dissolution du métal et le dégagement H_2. L'extrait ralentit donc la corrosion en agissant comme un inhibiteur sur les deux processus (anodique et cathodique) [181, 179].

Tableau III. 8 : Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'influence de différentes concentrations des extraits sur la corrosion de l'acier A283 immergé dans une solution de HCl (1.0 M) à 20°C.

Plante	C (mg. l^{-1})	$-E_{corr}$ (mV)	i_{corr} (mA.cm^{-2})	βa (mV.dec^{-1})	$-\beta c$ (mV.dec^{-1})	Θ	EI (%)
	0	478,5	0,115	87,7	221,6	-	-
Bupleurum montanum	EBBM						
	200	439,0	0,0836	77,7	138,6	0,2730	27,30
	400	434,8	0,0681	62,9	163,1	0,4078	40,78
	600	440,8	0,0423	51,4	161,3	0,6321	63,21
	800	511,2	0,0296	92,1	224,7	0,7426	74,26
	900	512,4	0,0190	50,5	120,6	0,8348	83,48
	EAEBM						
	200	434,8	0,0741	60,9	173,6	0,3557	35,57
	400	473,0	0,0393	96,0	138,8	0,6583	65,83
	600	519,9	0,0303	65,3	128,2	0,7365	73,65
	800	504,2	0,0204	52,8	127,9	0,8226	82,26
	900	511,7	0,0173	57,7	136,5	0,8496	84,96
Daucus virgatus	EBDV						
	200	473,0	0,0671	80,2	133,9	0,4165	41,65
	400	436,6	0,0597	62,6	127,4	0,4808	48,08
	600	449,4	0,0431	52,9	150,7	0,6252	62,52
	800	464,1	0,0314	41,9	130,4	0,7269	72,69
	900	502,4	0,0146	53,5	131,6	0,8730	87,30
	EAEDV						
	200	434,1	0,0709	41,9	158,0	0,3835	38,35
	400	429,3	0,0657	58,6	132,2	0,4287	42,87
	600	432,0	0,0570	22,3	168,7	0,5043	50,43
	800	449,4	0,0313	62,5	139,7	0,7278	72,78
	900	464,1	0,0154	40,9	126,9	0,8661	86,61

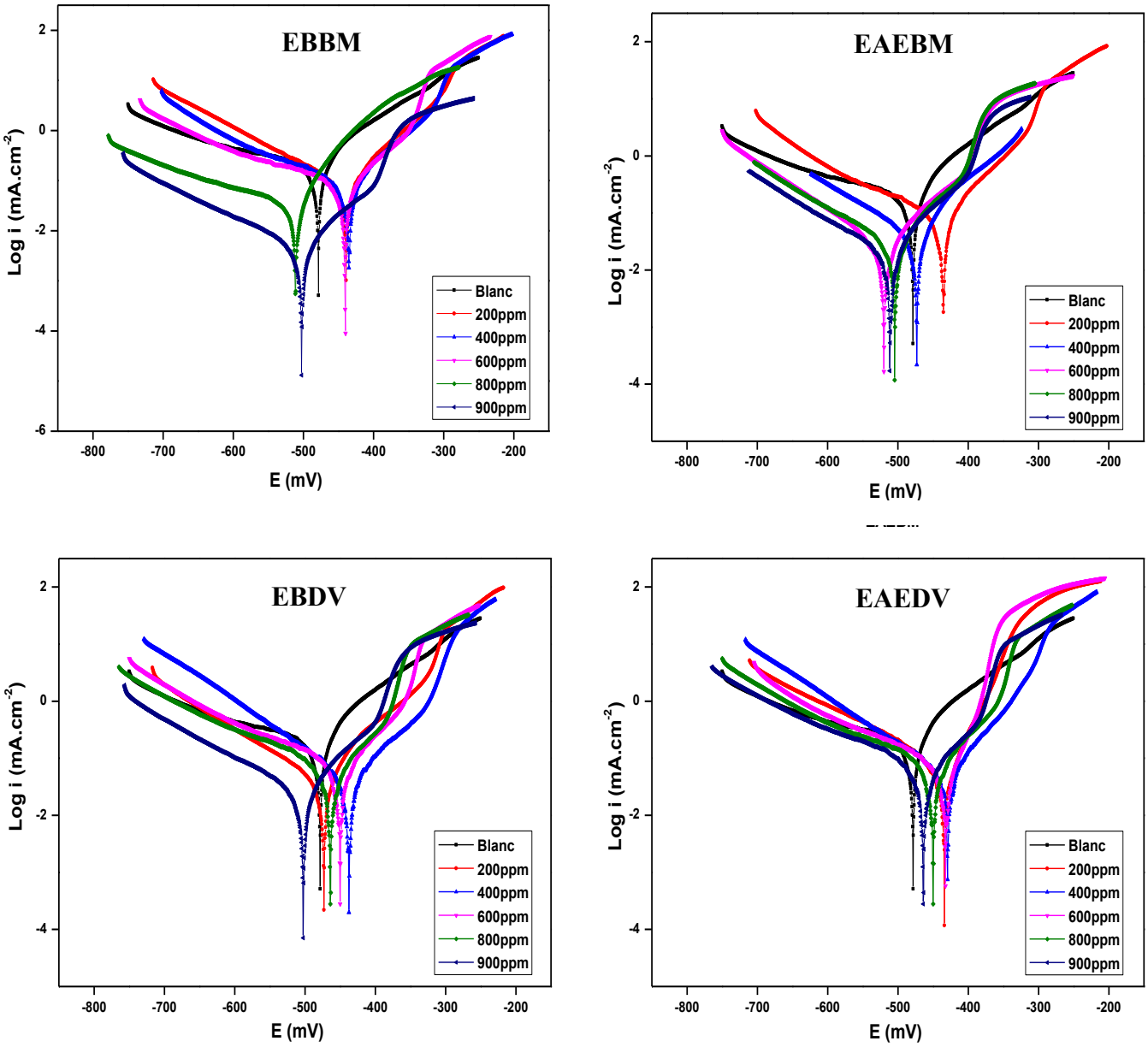


Figure III. 12 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier A283 dans une solution d'HCl 1,0 M en absence et présence des extraits.

Les résultats (la figure III. 13 et le tableau III. 9) démontrent une bonne cohérence de l'efficacité inhibitrice (EI%) en fonction de la concentration des extraits. Cette cohérence des résultats obtenus par différentes méthodes confirme la fiabilité de l'évaluation de l'inhibition. La convergence renforce la confiance dans la précision des valeurs d'EI% obtenues.

Tableau III. 9 : Efficacité inhibitrice (EI%) déterminée par gravimétrie, les courbes de polarisation, et les impédances pour différentes concentrations des extraits.

	EBBM	EAEBM	EBDV	EAEDV
Gravimétrie	**87,12**	**83,32**	**88,79**	**86,34**
PPD	**83,48**	**84,96**	**87,30**	**86,61**
SIE	**78,16**	**81,29**	**84,77**	**82,39**

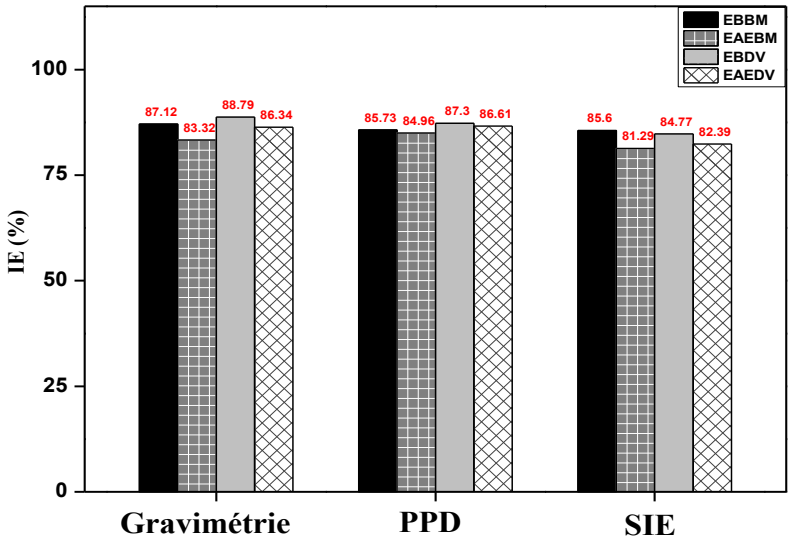


Figure III. 13 : Efficacité inhibitrice obtenue par les trois méthodes d'évaluation (Gravimétrie, PPD et SIE) pour les extraits des deux plantes.

III. 1. 3. Morphologie de la surface

La Figure III. 14 illustre les morphologies de la surface de l'acier A283 après immersion pendant 6 h dans une solution HCl (1,0 M), en présence ou en absence d'EAEBM (900 ppm), à température 20 °C.

La Figure III. 14 (a) met en évidence une importante dégradation de la surface, caractérisée par des piqûres et des cavités, résultant de l'attaque des ions chlorure après exposition de l'acier dans la solution acide [8, 190].

La Figure III. 14 (b) démontre qu'en solution HCl, la présence d'extrait de *Bupleurum montanum* se traduit par une surface d'échantillon significativement moins endommagée et plus lisse par rapport à l'absence d'extrait [178, 181]. On observe que la surface de l'échantillon immergé dans l'acide est plus endommagée en présence d'extrait éthyle d'acétate (b).

En conséquence, la présence d'extrait de *Bupleurum montanum* crée une barrière protectrice sur la surface de l'acier, limitant le contact direct avec le milieu acide et prévenant efficacement le processus de corrosion. Ces résultats, confirment que l'efficacité de l'inhibiteur, en concordance parfaite avec les données issues de travaux précédentes[189,190].

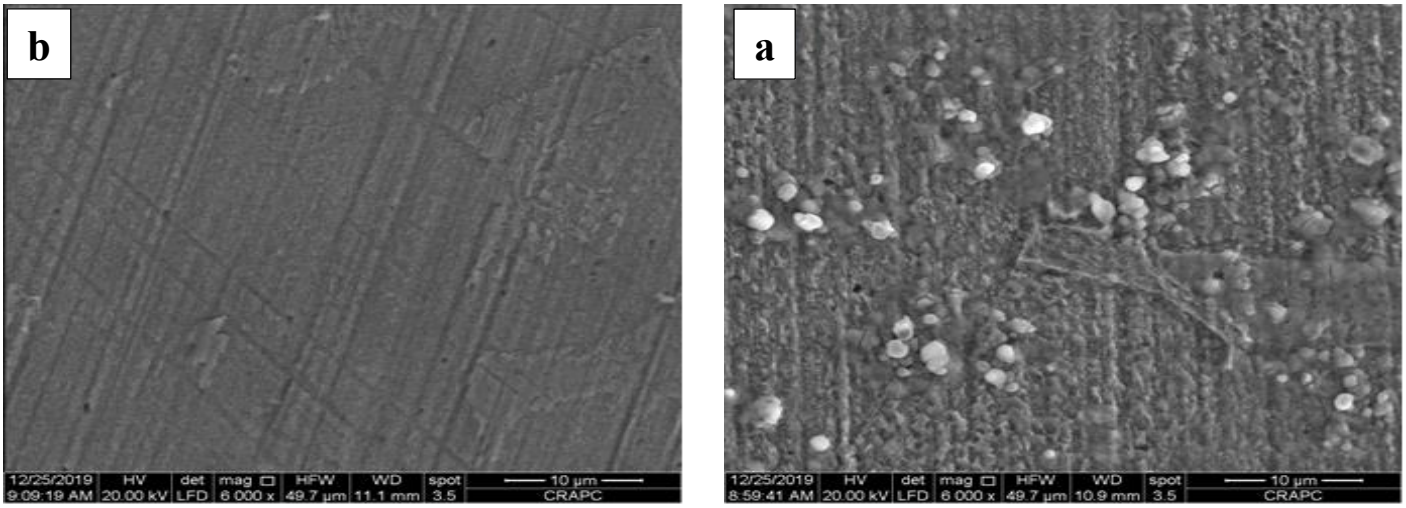


Figure III. 14 : Images MEB de CS après 6 heures d'immersion dans une solution acide 1,0 M contenant (a) 0 ppm (b) 900 ppm d'EAEBM.

III. 1. 4. Mécanisme d'inhibition de la corrosion

L'efficacité inhibitrice des extraits des plantes étudiées sur la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide repose sur leur adsorption à l'interface métal/solution. Cette couche adsorbée limite l'accès des agents corrosifs à la surface métallique, prévenant ainsi sa détérioration [168, 179, 181]. L'interaction fer-inhibiteur est importante pour comprendre comment l'inhibiteur prévient la corrosion. Plusieurs concepts importants régissent cette interaction :

- **Forces de Van der Waals :** ces interactions faibles entre la molécule d'inhibiteur et la surface métallique sont dues à des changements temporaires dans la distribution électronique.
- **Interactions électrostatiques :** les groupes chargés ou zones polaires de l'inhibiteur peuvent attirer les charges opposées à la surface du métal.
- **Liaisons de coordination** : La molécule d'inhibiteur peut partager ses électrons avec les orbitales d inoccupées des atomes de fer. Cette interaction, appelée liaison dative (ou liaison de coordination), crée une forte adhérence entre l'inhibiteur chimique et la surface du fer. Les cycles aromatiques et les éléments possédant des doublets non liants, comme l'oxygène, sont impliqués dans cette d'interaction.

Dans cette recherche, les extraits étudiés (les composants majoritaires) comportent des liaisons multiples (doubles liaisons O), des hétéroatomes et des cycles aromatiques, qui constituent les caractéristiques essentielles des inhibiteurs de corrosion. L'interaction entre les inhibiteurs et la surface du métal peut être classée en deux grandes catégories :

- Le milieu acide favorise la formation de composés inhibiteurs cationiques (chargés positivement). Ces cations peuvent ensuite s'adsorber sur la surface métallique chargée positivement (Fe^{2+}) via une interaction avec les ions chlorure (Cl^-) qui fonctionnent comme intermédiaires.
- Les molécules d'inhibiteur peuvent s'adsorber sur les surfaces métalliques (Fe) par une interaction de type donneur-accepteur. Les électrons "π" du cycle hétérocyclique de l'inhibiteur (donneur) sont attirés et peuvent occuper les orbitales "d" vacantes des atomes de fer (accepteur) en surface, créant une liaison chimique. Cette interaction fixe l'inhibiteur au métal et empêche les réactions indésirables comme la corrosion.

III. 2. PARTIE THEORIQUE

III. 2. 1. Calculs de la chimie quantique

Les méthodes de mécanique quantique (MQ) ont été appliquées pour étudier les propriétés de structure électronique de composés comme inhibiteurs de corrosion, dans le but de mieux comprendre le processus d'adsorption [7]. En raison du nombre important de molécules présentes dans les deux plantes étudiées, il serait difficile de déterminer précisément celles qui sont responsables de l'inhibition. Par conséquent, nous avons ciblé les composants majoritaires de ces plantes. Les principaux composés identifiés dans la plante *Bupleurum montanum* sont : Tamarixetin "TA" et Kaempferol-3-O-β-rutinoside "KOR", tandis que la plante *Daucus virgatus* contient : Méthyl-eugénol "ME" et du **β**-Bisabolene "BI". Des calculs ont été effectués sur ces composés à l'état neutre et protoné.

De nombreuses études montrent que la formation d'une liaison covalente coordinative entre le composé inhibiteur et la surface métallique est un facteur crucial dans le processus d'inhibition de la corrosion. Cette interaction est due au transfert d'électrons vers les orbitales "d" vacantes des atomes de métal en surface. Les hétéroatomes (oxygène "O", azote "N", soufre "S", phosphore "P") et les systèmes d'électrons "π" (cycles aromatiques, liaisons multiples) peuvent fournir ces électrons [169, 209]. Des nombreuses caractéristiques sont obtenues à partir de l'étude théorique. Parmi ces paramètres, les valeurs HOMO «Highest Occupied Molecular Orbital» et LUMO «Lowest Unoccupied Molecular Orbital» sont les plus importantes, car elles indiquent respectivement les capacités de donation et d'acceptation d'électrons [165].

Les configurations les plus stables et les orbitales HOMO et LUMO des formes neutre et protonée des molécules sont présentées dans les Figures (III. 15 et III. 16). La localisation de l'HOMO sur l'ensemble de la molécule TA (neutre et protonée) indique son caractère donneur d'électrons. En revanche, la localisation de la LUMO sur les atomes d'oxygène (en particulier O4) pour le TA protoné révèle sa forte aptitude à accepter des électrons de la surface métallique [7].

Pour le KOR neutre, les trois cycles principaux et les atomes d'oxygène (carbonyle, hydroxyle) constituent les sites de localisation des orbitales HOMO et LUMO. En revanche, pour la forme protonée, le cycle abondamment hydroxylé affiche une densité des orbitales frontières plus concentrés, soulignant le rôle crucial des groupements hydroxyles dans le don d'électrons et la réactivité chimique.

Pour le ME (neutre), le cycle et les atomes d'oxygène (O), où se localise l'orbitale HOMO, sont les sites clés pour les interactions électroniques associées à cette orbitale. La localisation de la LUMO sur les atomes de carbone du cycle indique qu'ils sont les principaux sites d'acceptation électronique de la molécule. La protonation de ME sur O1 crée un centre électrophile fort au niveau de cet oxygène. Cela va abaisser l'énergie de toutes les orbitales. L'HOMO est localisée sur les autres parties riches en électrons (cycle, autre O2), tandis que la LUMO se concentrera massivement sur le site O1-H^+ protoné, indiquant que c'est le site principal pour l'acceptation d'électrons dans la molécule protonée.

La localisation de l'orbitale HOMO sur le cycle et la double liaison C_5-C_{11} de la molécule BI (neutre) souligne le caractère riche en électrons et nucléophile de ces régions principales. La LUMO de BI est une orbitale π délocalisée sur le cycle cyclohexène et la double liaison latérale, désignant ces zones insaturées comme les principaux sites électrophiles. L'addition de l'atome d'hydrogène (H) sur le carbone C_{11} de la double liaison est conforme à la règle de Markovnikov, puisque C_{11} est le carbone le plus hydrogéné [7, 165, 210]. L'image de la LUMO du BI protoné, localisée sur la double liaison latérale, désigne ce site comme la cible principale d'une attaque nucléophile [165]. La localisation de la LUMO sur la zone protonée montre sa forte capacité à accepter des électrons (électrophilie), essentielle à la réactivité. Simultanément, les zones riches en électrons de la molécule favorisent le don aux orbitales d du fer (Fe), permettant l'adsorption et la liaison de l'inhibiteur à la surface métallique [169, 179].

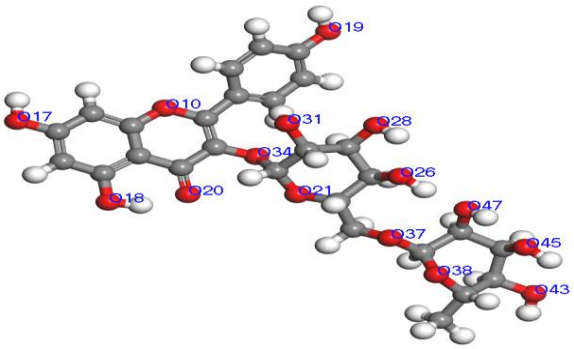
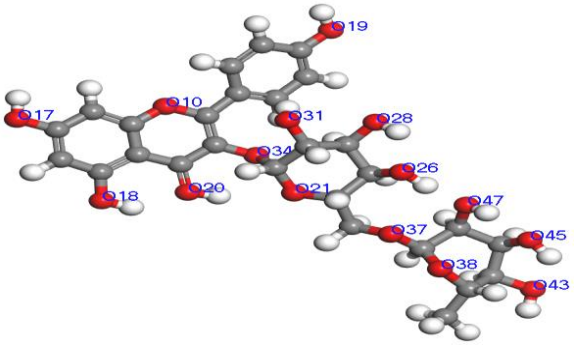
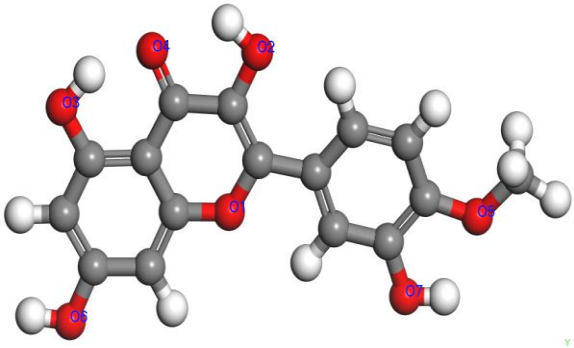
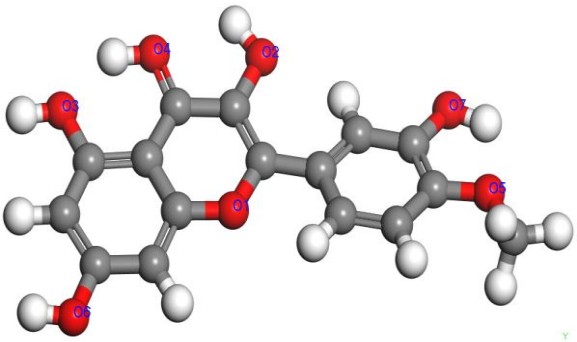
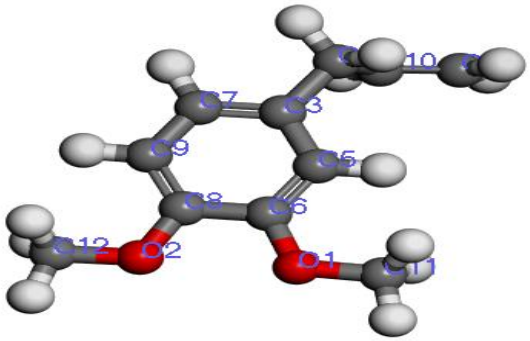
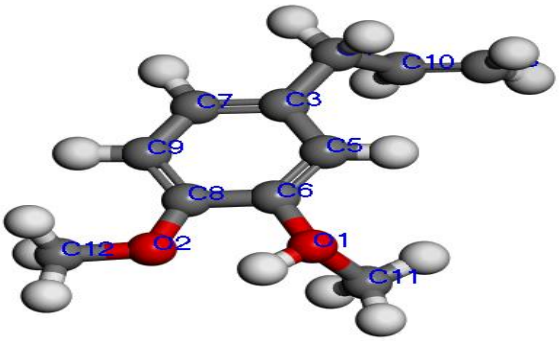
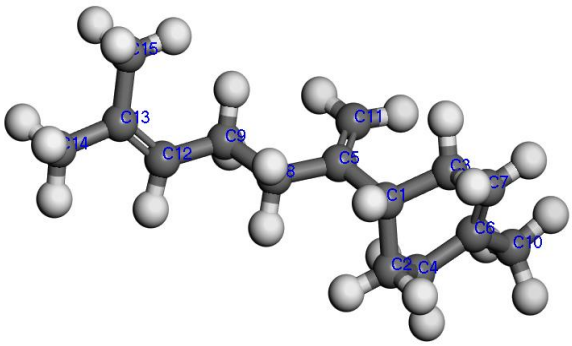
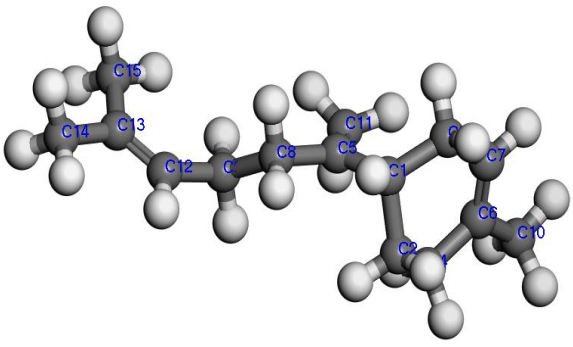
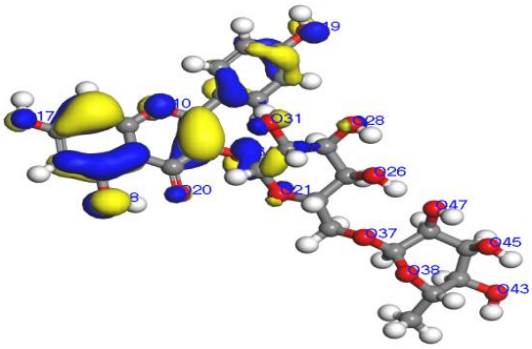
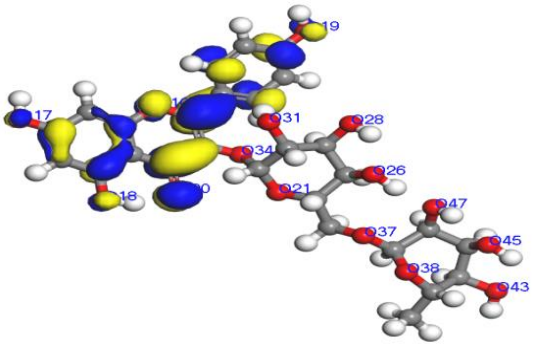
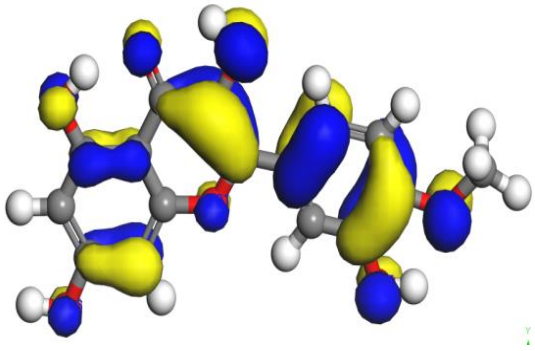
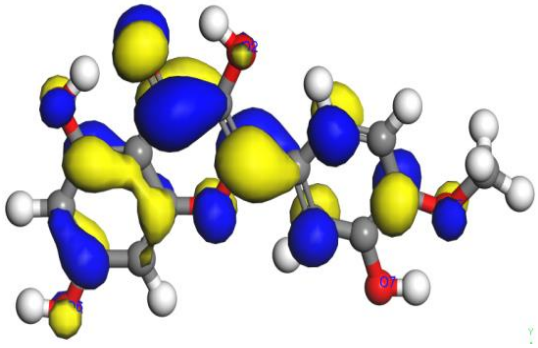
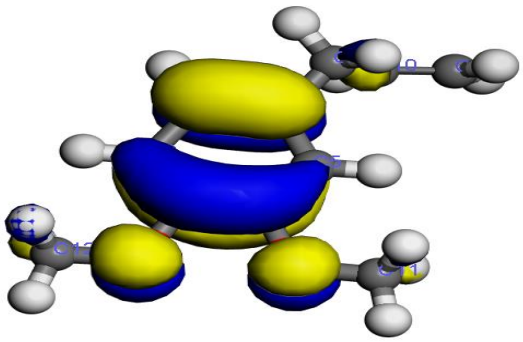
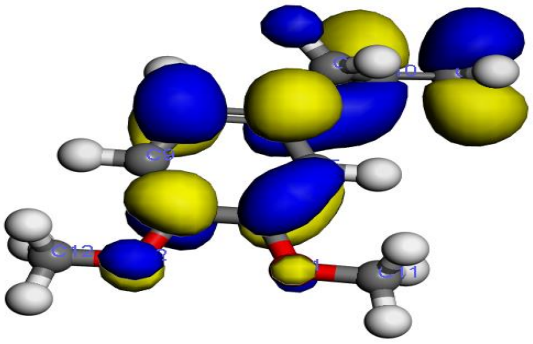
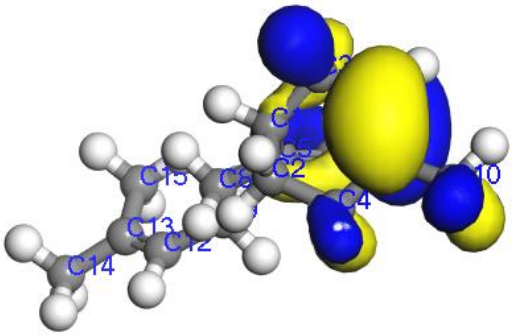
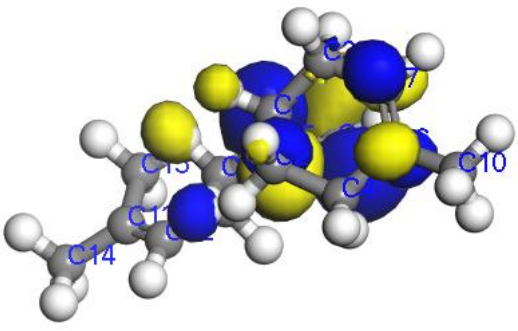
	Composé neutre	Composé protoné
Kaempferol-3-O-β-rutinoside		
Tamarixetin		
Méthyl-eugénol		
β-Bisabolene		

Figure III. 15 : Détermination des structures optimisées des formes neutres et protonées.

		HOMO	LUMO
Composé neutre	Kaempferol-3-O-β-rutinoside		
	Tamarixetin		
	Méthyl-eugénol		
	β-Bisabolene		

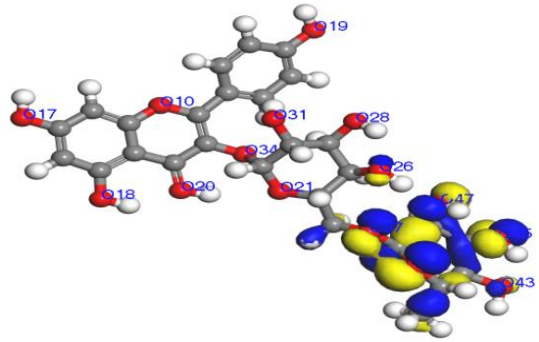
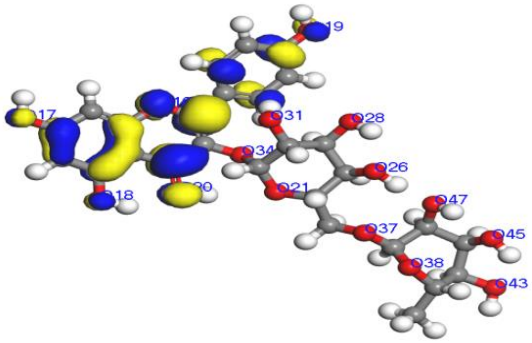
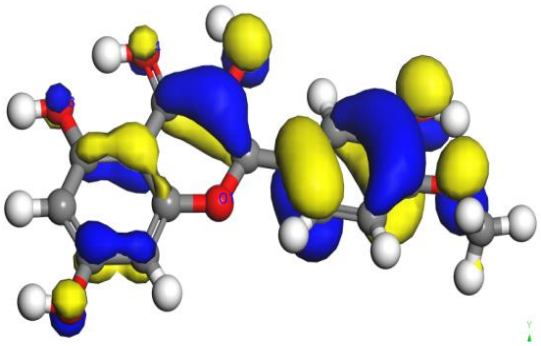
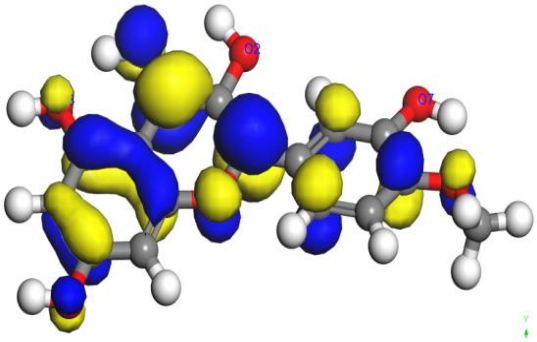
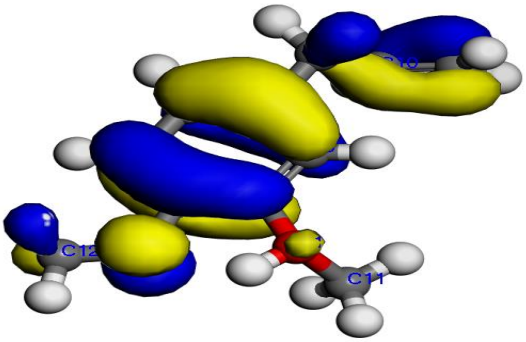
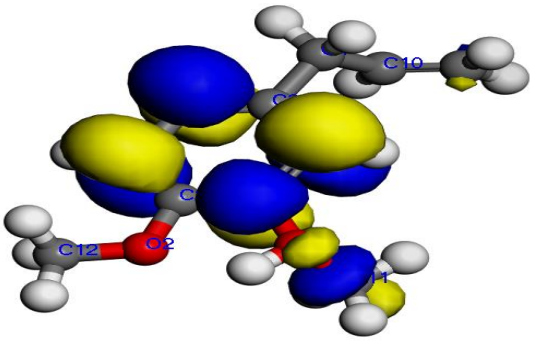
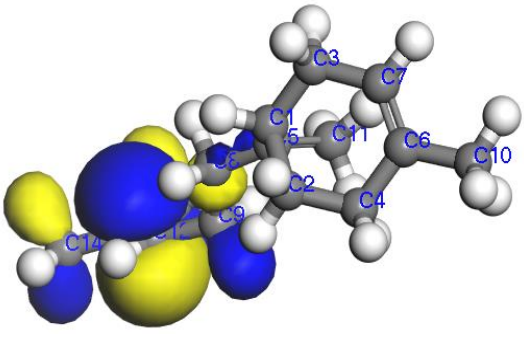
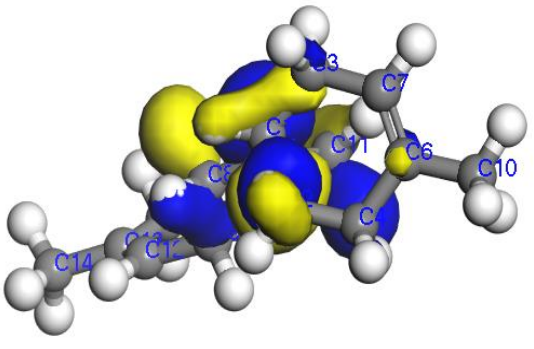
Composé protoné	Kaempferol-3-O-β-rutinoside		
	Tamarixetin		
	Méthyl-eugénol		
	β-Bisabolene		

Figure III. 16 : Les orbitales HOMO et LUMO des composés majoritaires neutres et protonés.

Parmi les propriétés de chimies quantiques étudiées, les énergies de l'HOMO (E_{HOMO}) et du LUMO (E_{LUMO}) et le gap énergétique (ΔE), jouent un rôle important dans l'intensité des interactions inhibitrices donneur-accepteur avec la surface de l'acier. D'autres paramètres électroniques étudiés incluent l'électronégativité (χ), le potentiel d'ionisation (I), la dureté (η), l'affinité électronique (A) et la fraction d'électrons transférés (ΔN). Ces paramètres, pour les inhibiteurs sous forme hydrogénée et neutre, sont présentées dans le Tableau III. 10.

Selon la théorie des orbitales moléculaires frontières, l'interaction entre un composé inhibiteur avec la surface du fer (Fe) dépend fortement des énergies HOMO et LUMO. Une énergie HOMO élevée facilite le transfert d'électrons de l'inhibiteur vers le fer, tandis qu'une énergie LUMO basse augmente la capacité de l'inhibiteur à accepter des électrons du métal. Par conséquent, cela favorise le processus d'adsorption, ce qui peut conduire à un inhibiteur plus efficace [209]. Le gap énergétique (ΔE) est utilisé pour estimer les capacités moléculaires à donner et à accepter des électrons [205].

Tableau III. 10 : Paramètres de chimie quantique pour les molécules étudiées.

Molécules / Paramètres	Kaempferol-3-O-β-rutinoside		Tamarixetin		Méthyl-eugénol		β-Bisabolene	
	Neutre	Protoné	Neutre	Protoné	Neutre	Protoné	Neutre	Protoné
E_{HOMO}	-5,392	-5,783	-5,172	-5,577	-5,227	-6,059	-5,433	-5,847
E_{LUMO}	-2,766	-3,703	-2,895	-3,788	-1,109	-1,985	-0,511	-3,288
I	5,392	5,783	5,172	5,577	5,227	6,059	5,433	5,847
A	2,766	3,703	2,895	3,788	1,109	1,985	0,511	3,288
ΔE	2,626	2,080	2,277	1,789	4,118	4,074	4,922	2,559
χ	4,079	4,743	4,034	4,682	3,168	4,022	2,972	4,567
μ	-4,079	-4,743	-4,034	-4,682	-3,168	-4,022	-2,972	-4,567
η	1,313	1,040	1,139	0,894	2,059	2,037	2,461	1,279
σ	0,762	0,962	0,878	1,117	0,486	0,491	0,406	0,782
ω	6,336	10,820	7,145	12,256	2,437	3,971	1,795	8,152
ε	0,158	0,093	0,140	0,081	0,410	0,252	0,557	0,123
ΔN	0,282	0,037	0,345	0,076	0,401	0,196	0,375	0,098

D'après les résultats (Tableau III. 10), on observe que TA (neutre et protoné) possède E_{HOMO} la plus élevée, E_{LUMO} la plus basse et le gap énergétique ΔE_{L-H} le plus faible. L'analyse montre que TA possède la structure électronique optimale parmi les quatre molécules étudiées pour les processus nécessitant un transfert d'électrons efficace (donneur-accepteur) et une haute réactivité chimique. Ceci s'explique par un potentiel élevé pour former des interactions fortes, telles que l'adsorption sur la surface métallique, agissant potentiellement comme un inhibiteur de surface efficace. KOR est une alternative viable, tandis que ME et BI apparaissent bien moins efficaces d'après ces calculs. Ainsi, un faible gap énergétique ΔE_{L-H}, inférieur à 3,6 [eV], augmente le transport d'électrons entre la surface métallique et les inhibiteurs de corrosion [118, 209, 211].

Les valeurs importantes du transfert électronique (ΔN) pour TA confirment sa capacité d'adsorption et d'interaction. L'interaction entre l'inhibiteur et le métal s'explique par la théorie HSAB (Acides et Bases Durs et Mous), considérant l'inhibiteur comme une base molle apte à transférer facilement des électrons à la surface métallique, qui agit comme un acide mou. En conséquence, les interactions de type mou-mou ont une importance majeure dans le processus d'adsorption des inhibiteurs à la surface du métal. Les valeurs d'électrophilie ($\boldsymbol{\omega}$) plus élevées, présentées au Tableau III. 9, suggèrent une meilleure capacité à se fixer aux surfaces métalliques pour cette inhibiteur [212, 213].

La capacité donneuse d'électrons des sites actifs a été évaluée par l'analyse de la distribution électronique moyenne dans les composés après optimisation géométrique. Les charges portées par les atomes d'oxygène et de carbone, représentées sur la Figure III. 17, indiquent leur capacité à donner des électrons. La charge négative importante observée sur les atomes O de TA, KOR et ME démontre leur aptitude à transférer des électrons vers les orbitales d vacantes des atomes de fer de la surface. La Figure III. 18 montre que la charge portée par ces atomes d'oxygène dans les inhibiteurs protonés est moins négative que leur charge dans la forme neutre. Ce résultat indique que ces sites après protonation, à savoir O (4) dans TA, O (20) dans KOR et O (1) dans ME, ont plutôt tendance à accepter des électrons depuis les atomes métalliques de la surface, ce qui est crucial pour comprendre son potentiel d'adsorption et d'inhibition de la corrosion [182, 212].

La Figure III. 18 représente la distribution de la densité électronique des orbitales moléculaires frontières pour les inhibiteurs (neutre/protonée). La Théorie des Orbitales Frontières permet d'identifier les zones moléculaires pour l'interaction directe avec la surface métallique et d'élucider le mécanisme d'inhibition de la corrosion [214].

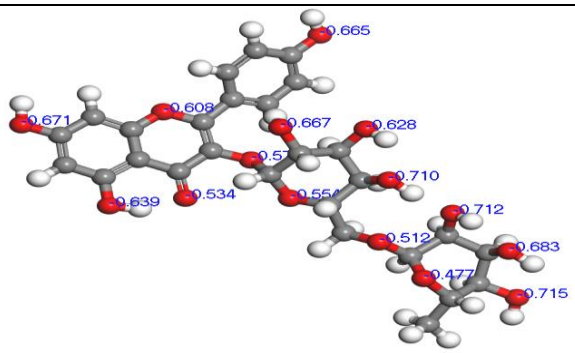
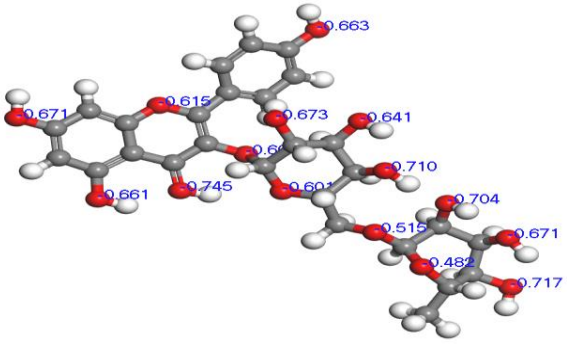
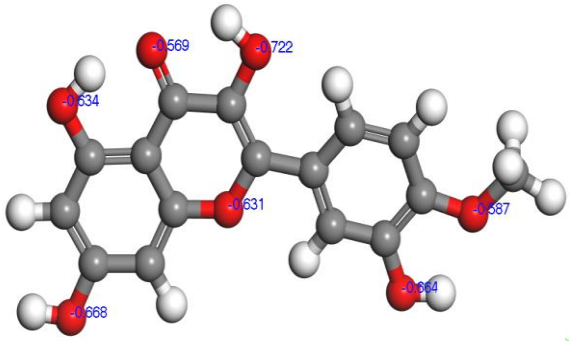
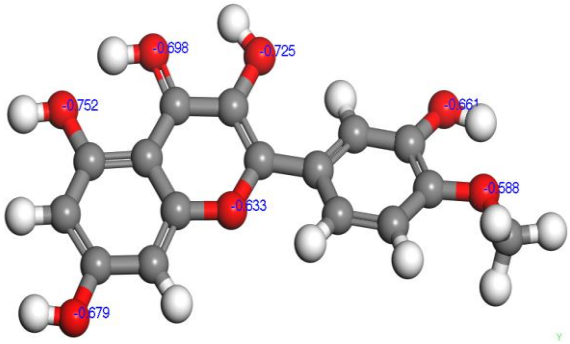
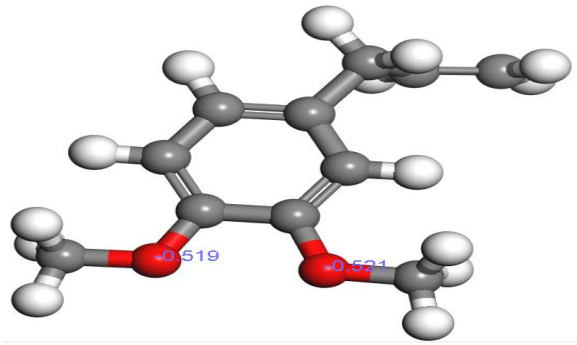
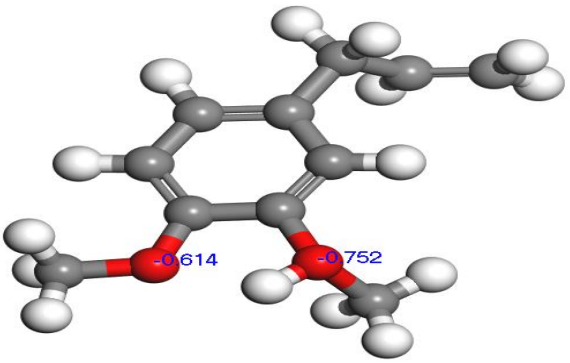
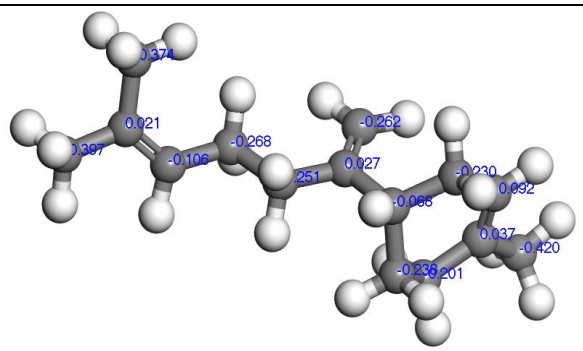
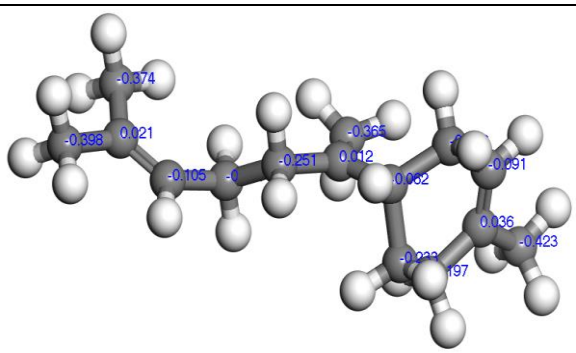
	Composé neutre	Composé protoné
Kaempferol-3-O-β-rutinoside		
Tamarixetin		
Méthyl-eugénol		
β-Bisabolene		

Figure III. 17: Charges des atomes O (dans KOR, TA et ME) et C (dans BI) pour les formes neutre et protonée optimisées de ces composés.

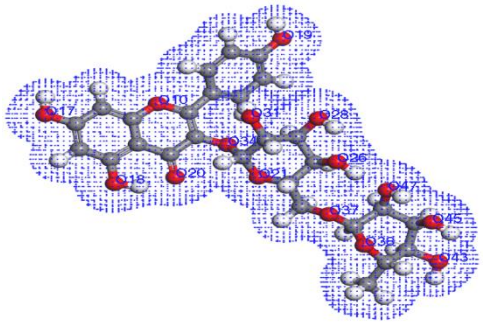
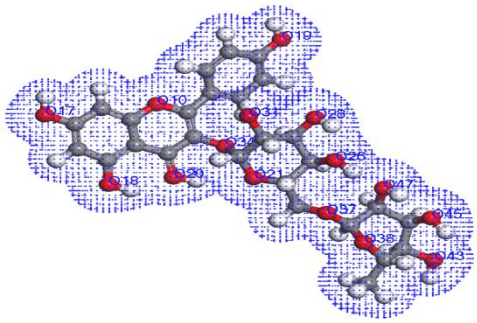
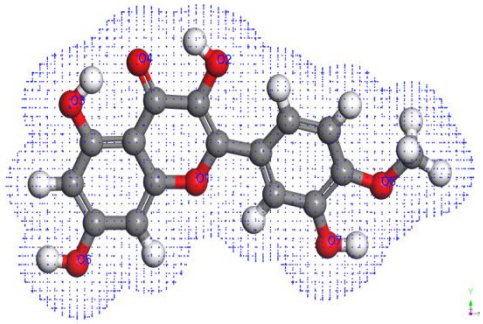
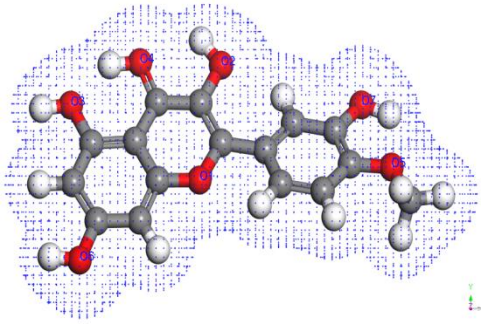
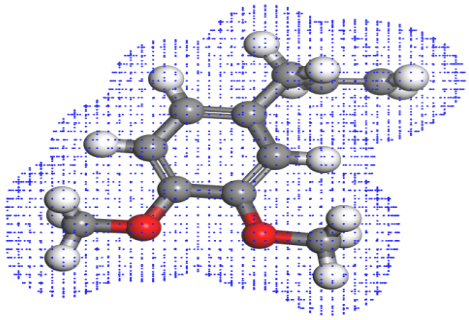
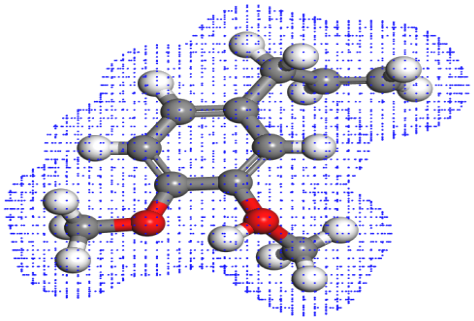
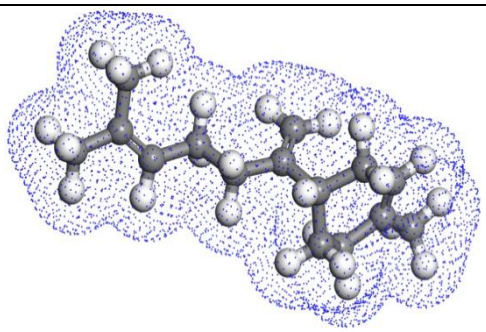
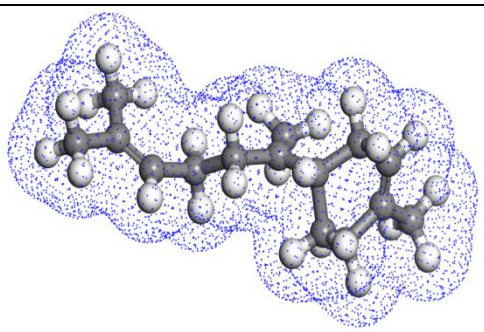
	Composé neutre	Composé protoné
Kaempferol-3-O-β-rutinoside		
Tamarixetin		
Méthyl-eugénol		
β-Bisabolene		

Figure III. 18: Distribution de densité des orbitales moléculaires frontières des composés neutres et protonés.

Les fonctions de Fukui pour les attaques électrophiles et nucléophiles (f^-et f^+) ont été analysées dans le but d'étudier les sites réactifs des inhibiteurs de corrosion. Les valeurs de ces indices pour les inhibiteurs (neutre/protonée) sont présentées dans le Tableau III. 11. Les valeurs f^- élevées suggèrent une forte capacité à donner des électrons, alors que des valeurs f^+ élevées indiquent une forte capacité d'accepter des électrons [182].

D'après le Tableau III. 11, les valeurs élevées de la fonction de Fukui (f^-) pour les atomes d'oxygène O (18) et O (38) de KOR (neutre/protonée) indiquent leur propension à subir des attaques électrophiles et révèlent leur capacité à donner des électrons. Les valeurs f^+ élevées pour l'atome O(20) indiquent qu'il s'agit du site principal de KOR sensible aux attaques nucléophiles [182].

En conséquence, ces atomes porteurs de doublets libres peuvent donner des électrons à des espèces électrophiles, comme les atomes de fer via leurs orbitales d vacantes, pour former des liaisons. Les valeurs élevées de Fukui (f^-) pour O (2) dans TA neutre ainsi que pour O (5) et O (7) dans TA protoné confirment la prédisposition de ces atomes d'oxygène aux attaques électrophiles, grâce à leur capacité à donner des électrons. L'analyse de la fonction (f^+) identifie l'atome O (4) de TA comme un site privilégié pour les attaques nucléophiles, indiquant sa sensibilité aux espèces riches en électrons [165]. La valeur (f^-) élevée pour l'atome O (1) du ME (Tableau III. 10), montre sa grande capacité à donner des électrons. Les valeurs (f^+) élevées pour l'atome C (11) indiquent sa forte aptitude à accepter des électrons.

Les résultats indiquent la corrélation entre les sites actifs engagés dans les interactions HOMO et la susceptibilité aux attaques électrophiles (f^-) pour les inhibiteurs. Ceci montre une propension de ces sites à donner des électrons, ciblant probablement les orbitales d inoccupées du métal Fe. De manière similaire, le fait que l'indice f^+ soit élevé sur des sites réactifs où se localise également la LUMO confirme leur tendance à accepter des électrons. Cela correspond bien à la définition de la LUMO comme étant l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée, destinée à recevoir des électrons. Les indices de Fukui indiquent que l'adsorption de l'inhibiteur implique probablement plusieurs sites réactifs. Une telle interaction multi-sites accroît la stabilité de l'adsorption et entraîne ainsi une meilleure efficacité d'inhibition [7, 165, 215].

Tableau III. 11 : Les indices de Fukui électrophiles et nucléophiles des composés neutres et protonés.

Atome	Kaempferol-3-O-β-rutinoside				Atome	Tamarixetin				Atome	Méthyl-eugénol				Atome	β-Bisabolene			
	Neutre		Protoné			Neutre		Protoné			Neutre		Protoné			Neutre		Protoné	
	f^-	f^+	f^-	f^+		f^-	f^+	f^-	f^+		f^-	f^+	f^-	f^+		f^-	f^+	f^-	f^+
O (10)	0,027	0,039	0,007	0,046	O (1)	0,016	0,033	0,006	0,042	O (1)	0,083	0,024	0,009	0,023	C (5)	-0,023	0,114	0,029	0,199
O (17)	0,029	0,026	0,013	0,034	O (2)	0,067	0,027	0,043	0,027	O (2)	0,075	0,016	0,096	0,019	C (6)	0,075	0,032	0,039	0,017
O (18)	0,059	0,033	0,017	0,033	O (3)	0,033	0,033	0,015	0,019						C (7)	0,103	0,042	0,065	0,023
O (19)	0,029	0,031	0,021	0,032	O (4)	0,038	0,087	0,025	0,061						C (11)	0,038	0,147	-0,003	-0,024
O (20)	0,034	0,090	0,006	0,052	O (5)	0,048	0,019	0,060	0,022						C (12)	0,064	0,04	0,109	0,014
O (21)	0,017	0,005	0,012	0,005	O (6)	0,025	0,028	0,026	0,032						C (13)	0,043	0,041	0,080	0,018
O (26)	0,010	0,001	0,021	0,002	O (7)	0,047	0,016	0,077	0,017										
O (28)	0,020	0,004	0,025	0,004															
O (31)	0,025	0,012	0,016	0,009															
O (34)	0,033	0,016	0,008	0,014															
O (37)	0,009	0,000	0,046	0,000															
O (38)	0,018	0,000	0,108	0,002															
O (43)	0,003	0,000	0,016	0,000															
O (45)	0,004	0,002	0,040	0,001															
O (47)	0,006	0,002	0,046	0,000															

III. 2. 2. Études de simulation Monte Carlo et dynamique

Des simulations Monte Carlo (MC) et de Dynamique Moléculaire (DM) ont été appliquées dans cette étude pour explorer les interactions moléculaires concernant l'adsorption d'inhibiteurs sur une surface de fer.

Grâce aux simulations numériques, les configurations d'adsorption les plus favorables et stables des inhibiteurs KOR, TA, ME et BI (neutre/protonée) sur la surface de fer (Fe (110)) ont été identifiées (Figure III. 19, Vue de dessus). Cette figure illustre que ces inhibiteurs, qu'ils soient neutres ou protonés, tendent à rester proches de la surface de fer, en se positionnant parallèlement (à plat) à celle-ci. Ceci s'applique à la structure fondamentale des molécules, ainsi qu'à leurs composants cycliques, qui reposent également à plat au lieu d'être inclinées [176, 209].

Le Tableau III. 12 regroupe les différentes propriétés énergétiques relatives aux configurations à l'équilibre obtenues par simulations MC. Ces résultats montrent que l'adsorption sur la surface métallique, pour ces composés, s'accompagne d'une libération d'énergie. Cette libération d'énergie, examinée par modélisation numérique, suggère que ces molécules se trouvent dans un état plus stable lorsqu'elles sont liées au métal comparativement à leur état libre [7, 9, 215].

L'énergie d'adsorption indique l'intensité de l'adhésion d'une substance à une surface. Une valeur négative plus grande suggère une fixation plus forte. Cette forte adhésion permet aux inhibiteurs de s'étaler et de couvrir la plus grande surface métallique possible [167, 216]. Lorsque la substance inhibitrice couvre une plus grande partie de la surface métallique, l'inhibiteur crée une barrière efficace qui bloque l'accès des molécules du substrat au métal et leur réaction avec lui [206]. D'après les résultats, les composés KOR et TA présentent une fixation (ou adhésion) plus forte à la surface comparée aux composés ME et BI. Ce qui confirme les résultats des calculs de chimie quantique.

Des simulations numériques ont été effectuées afin d'évaluer l'adhésion des composés à une surface en présence de molécules d'eau (H_2O). Les Figures (III. 20 et III. 21) illustrent les configurations finales obtenues par simulation de DM pour l'ensemble des composés (vues de dessus et de côté). D'après ces figures, tous les composés chimiques préfèrent se déplacer vers la surface de fer même lorsque des molécules d'eau les entourent [215, 216]. L'affinité des inhibiteurs pour la surface de fer suggère leur capacité à former un film protecteur sur l'acier, ce qui réduit la corrosion [209].

Cette théorie indique que les composés inhibiteurs adhèrent à la surface par des interactions faibles entre leurs atomes d'oxygène "O" et les atomes de fer "Fe" (interactions de van der Waals). La structure de l'inhibiteur permet de donner des électrons (issus des hétéroatomes et des doubles liaisons impliquant l'oxygène) vers les orbitales vacantes du métal, formant ainsi une liaison de coordination. À l'état protoné, l'inhibiteur peut agir à la fois comme donneur et accepteur des électrons vis-à-vis du métal [169, 206].

Tableau III. 12 : Les résultats énergétiques et les descripteurs générés par les calculs MC pour les espèces chimiques neutres ou protonées confirment leur rôle d'inhibiteurs verts de corrosion sur le substrat Fe (110).

Composés / Paramètres	Kaempferol-3-O-β-rutinoside		Tamarixetin		Méthyl-eugénol		β-Bisabolene	
	Neutre	Protoné	Neutre	Protoné	Neutre	Protoné	Neutre	Protoné
Énergie totale	-161,78	-93,27	-178,67	-96,81	-44,39	-37,60	-96,48	-77,71
Énergie d'adsorption	-184,35	-162,57	-141,86	-98,46	-64,04	-52,24	-67,29	-70,17
Énergie d'adsorption rigide	-218,53	-169,15	-146,04	-104,90	-66,83	-54,34	-68,86	-71,91
Énergie de déformation	34,17	6,58	4,18	6,44	2,79	2,11	1,56	1,74
dE_{ads}/dNi	-184,35	-162,57	-141,86	-98,46	-64,04	-52,24	-67,29	-70,17

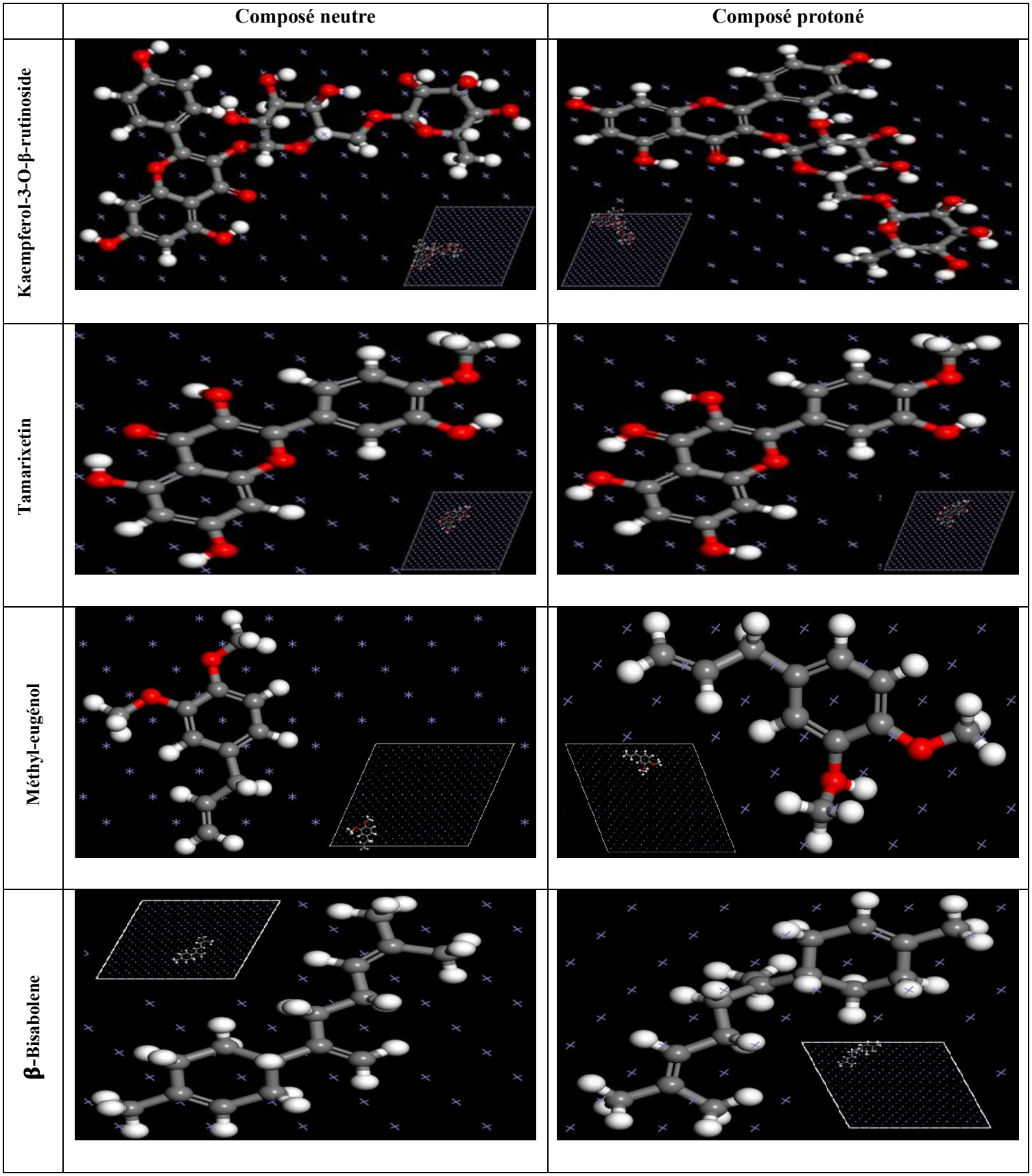


Figure III. 19: Images finales (Vue de dessus) des composés KOR, TA, ME et BI neutres/protonés sur la surface Fe (110), obtenues à partir des modèles Monte Carlo.

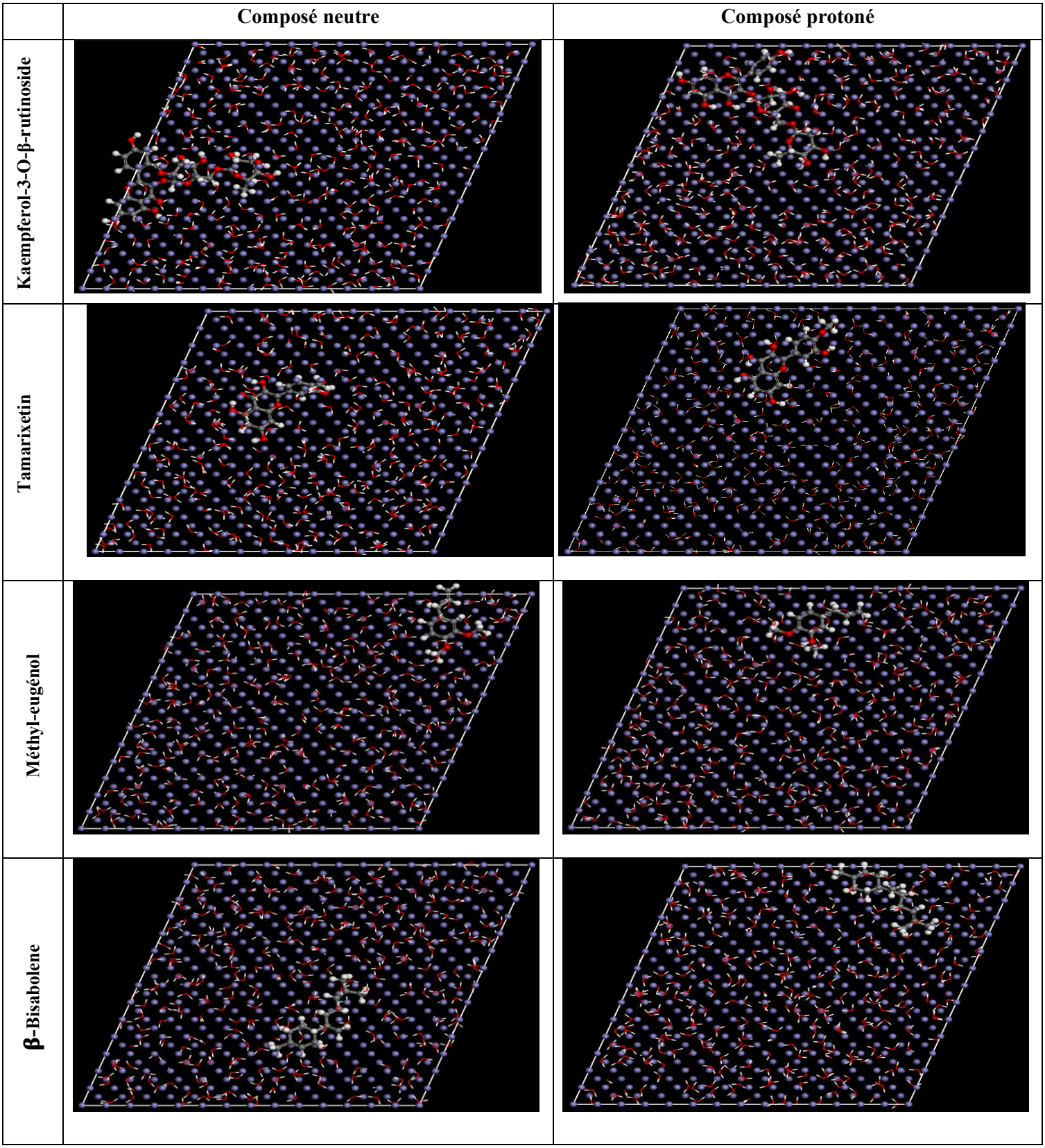


Figure III. 20: Les images finales (vue de dessus) des composés KOR, TA, ME et BI neutres/protonés sur la surface Fe (110), obtenues à partir de simulations de dynamique moléculaire.

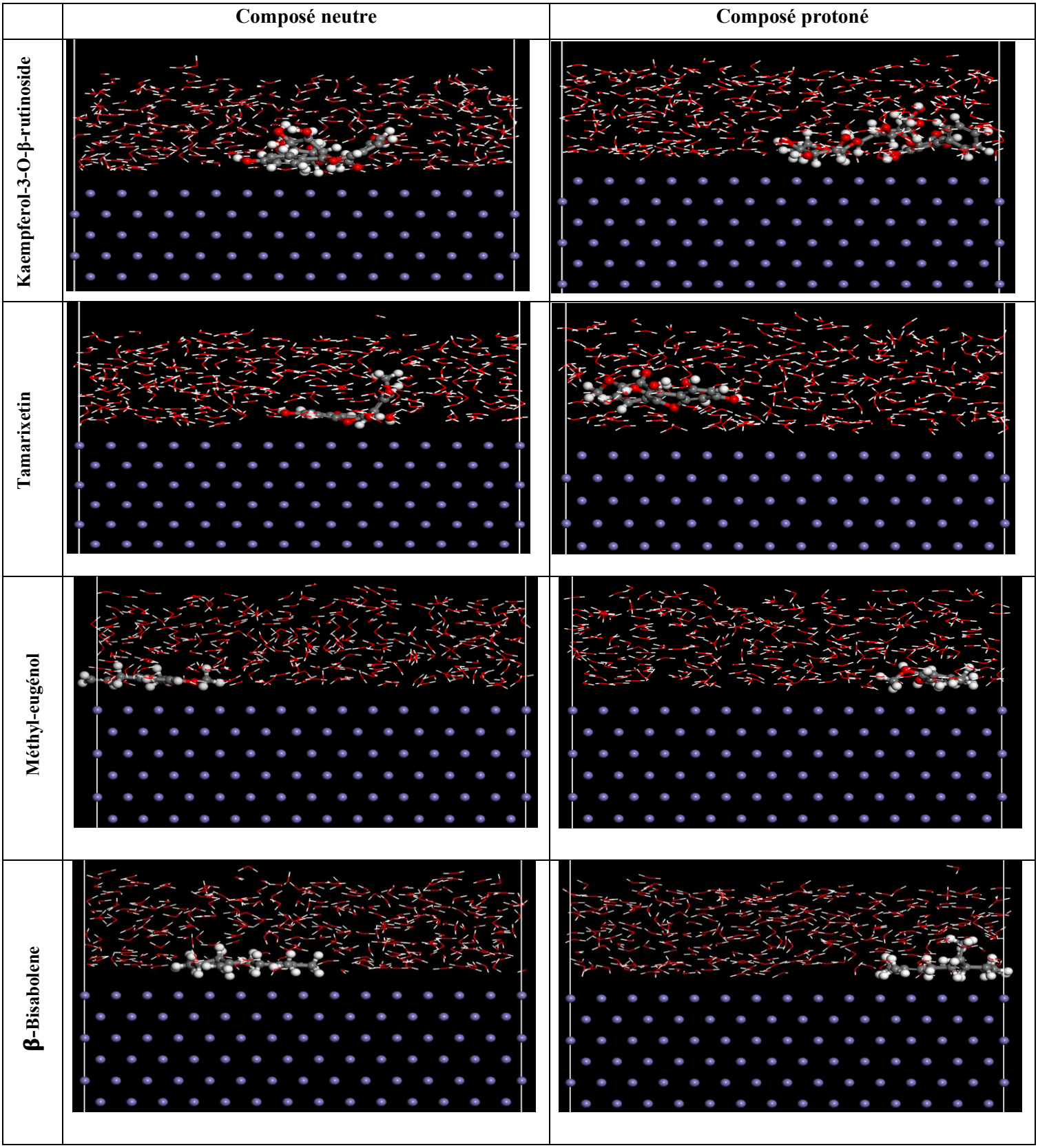


Figure III. 21: Les images finales (vue latérale) des composés KOR, TA, ME et BI neutres/protonés sur la surface Fe (110), obtenues à partir de simulations de dynamique moléculaire.

Conclusion



L'objectif de cette recherche est d'évaluer l'efficacité des extraits de *Bupleurum montanum* et *Daucus virgatus* comme inhibiteurs naturels de la corrosion de l'acier au carbone A283 en solution HCl 1,0 M. Pour cela, différentes concentrations des extraits ont été utilisées, et l'inhibition a été mesurée par diverses techniques (gravimétrie, spectroscopie d'impédance, courbes de polarisation, microscopie électronique). Des approches théoriques (modélisation, calculs) ont été employées pour étudier l'interaction des molécules inhibitrices avec le métal et comprendre comment leurs propriétés électroniques expliquent l'effet protecteur. L'évaluation de ces extraits a conduit aux conclusions suivantes :

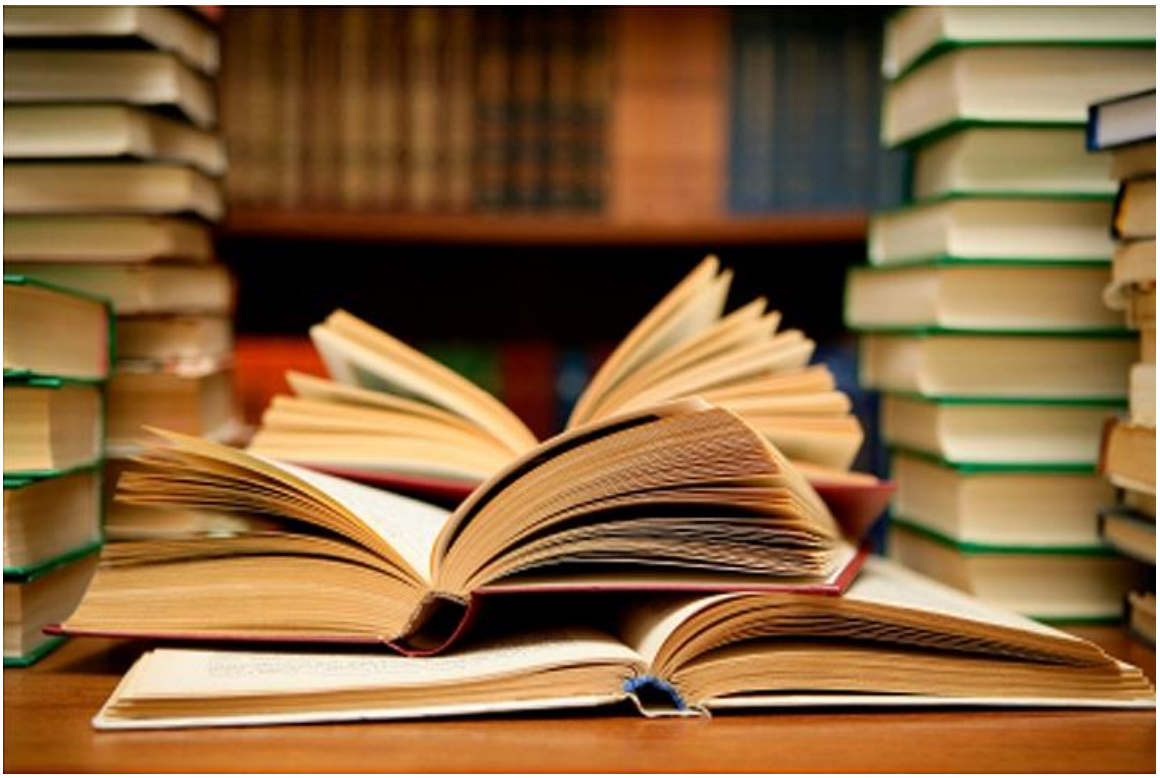
- Les extraits étudiés sont de bon inhibiteurs (gravimétrie), leurs efficacités augmentent avec la concentration et diminuent avec la température (max ~87% EBBM, ~83% EAEBM, ~88% EBDV et ~86% EAEDV à 283K). Leur mécanisme implique une adsorption spontanée sur l'acier A283, modélisée par l'isotherme de Freundlich. Cette adsorption augmente l'énergie d'activation de la corrosion, ralentissant ainsi la dissolution du métal.
- Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique indiquent que les inhibiteurs augmentent la résistance au transfert de charge et diminuent la capacité de la double couche. Ces résultats suggèrent une adsorption efficace formant une barrière inhibitrice sur la surface de l'acier, confirmée par l'efficacité calculée via SIE, (~78% EBBM, ~82% EAEBM, ~85% EBDV et ~82% EAEDV).
- Les courbes de polarisation confirment qu'il s'agit d'inhibiteurs de type mixte, agissant sur les processus anodiques et cathodiques. Les efficacités maximales (~83% pour EBBM, ~85% pour EAEBM, ~87% pour EBDV et ~86% pour EAEDV) attestent d'une bonne protection.
- Les images MEB confirment la protection efficace de l'acier par les extraits en milieu acide : les surfaces lisses indiquent la formation d'une barrière prévenant les dommages dus à la corrosion.
- Les calculs théoriques montrent que l'inhibition de la corrosion est due à l'adsorption des composés sur la surface de l'acier (Fe) par transfert d'électrons. Le mécanisme d'adsorption implique spécifiquement les atomes d'oxygène et les électrons des cycles aromatiques comme sites actifs formant des liaisons avec le métal, confirmant ainsi leur rôle d'inhibiteurs efficaces. Ces calculs montrent que ces extraits ont des structures moléculaires intéressantes pour inhiber le processus corrosif.

En conclusion, les extraits des deux plantes étudiées montrent de bonnes propriétés inhibitrices pour l'acier au carbone (A283) en milieu d'acide chlorhydrique, un résultat soutenu par la convergence des études expérimentales (électrochimiques) et théoriques. Cette double approche assure une compréhension fiable de leur puissance comme inhibiteurs de corrosion.

Pour approfondir et étendre les résultats de cette thèse, plusieurs axes de recherche peuvent être envisagés au futur :

- Évaluer l'existence d'un effet synergique entre deux ou plusieurs extraits en mesurant si leur combinaison produit une inhibition plus importante que la somme de leurs effets individuels.
- Tester l'efficacité de ces extraits comme inhibiteurs de corrosion dans d'autres milieux agressifs (différents acides, solutions neutres ou salines) et sur divers matériaux métalliques (autres nuances d'acier, alliages d'aluminium, etc.).
- Mener des analyses physico-chimiques complémentaires afin d'obtenir une compréhension plus détaillée du mode d'action des composés actifs et de leur interaction avec la surface de l'acier.
- Identification des molécules actives par fractionnement de l'extrait, afin d'isoler et de caractériser les composés phytochimiques spécifiques responsables de l'activité anticorrosive.

Références Bibliographiques



Références

1. Bhawsar, J., P. Jain, and P. Jain, *Experimental and computational studies of Nicotiana tabacum leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium.* Alexandria Engineering Journal, 2015. **54**(3): p. 769-775.
2. Benahmed, M., et al., *Steel corrosion inhibition by Bupleurum lancifolium (Apiaceae) extract in acid solution.* Transactions of the Indian Institute of Metals, 2015. **68**(3): p. 393-401.
3. Hussin, M.H. and M.J. Kassim, *The corrosion inhibition and adsorption behavior of Encaria gambir extract on mild.* Mater. Chem. Phys. , 2011. **125**: p. 461–468.
4. El Hamdani, N., et al., *Alkaloids extract of Retama monosperma (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies.* Applied Surface Science, 2015. **357**: p. 1294-1305.
5. Fergachi, O., et al., *Corrosion Inhibition of Ordinary Steel in 5.0 M HCl Medium by Benzimidazole Derivatives: Electrochemical, UV–Visible Spectrometry, and DFT Calculations.* Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 2019. **5**.
6. Ji, G., et al., *Musa paradisica peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution.* Corrosion Science, 2015. **90**: p. 107-117.
7. Asadi, N., et al., *Utilizing Lemon Balm extract as an effective green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: A detailed experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study.* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019. **95**: p. 252-272.
8. Benarioua, M., et al., *Mild steel corrosion inhibition by Parsley (Petroselium Sativum) extract in acidic media.* Egyptian Journal of Petroleum, 2019. **28**(2): p. 155-159.
9. Dehghani, A., et al., *Applying detailed molecular/atomic level simulation studies and electrochemical explorations of the green inhibiting molecules adsorption at the interface of the acid solution-steel substrate.* Journal of Molecular Liquids, 2020. **299**: p. 112220.
10. Thomas, B. and J.H. Schmitt, *Durcissement des aciers - Rôle de la microstructure.* Étude et propriétés des métaux, 2002.

11. Aziz, M., et al., *Characterisation and utilisation of steel slag for the construction of roads and highways.* Materials Research Innovations, 2014. **18**(sup6): p. S6-255-S6-259.
12. Cvetkovski, S., *Stainless steel in contact with food and bevarage.* Metallurgical and Materials Engineering, 2012. **18**(4): p. 283-294.
13. Galán, J., et al., *Advanced high strength steels for automotive industry.* Revista de metalurgia, 2012. **48**(2): p. 118.
14. Prentkovskis, O., et al., *Application of Alloys in Transport.* Metals, 2022.
15. Wang, Y., et al., *The Importance of Structure and Corrosion Resistance of Steels/Alloys.* Coatings, 2022.
16. Joardcr, A. *PHYSICAL METALLURGY OF STEELS*. 2011.
17. Esterby, S.R. *American Society for Testing and Materials*. 2006.
18. Singh, R.R.K. *Introduction to a New Journal: Corrosion and Materials Degradation*. 2018.
19. Zarras, P. and J.D. Stenger-Smith. *Corrosion processes and strategies for prevention: an introduction*. 2014.
20. Pedeferri, P. and P. Pedeferri, *General principles of corrosion.* Corrosion Science and Engineering, 2018: p. 1-16.
21. Baddoo, N., *100 years of stainless steel: A review of structural applications and the development of design rules.* SESOC journal, 2013. **26**(2): p. 17-27.
22. Ryl, J., *Recent advances in corrosion science.* Materials, 2020. **13**(8): p. 1927.
23. Gabrielli, C. and H. Takenouti, *Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion-techniques dynamiques.* 2010.
24. ANTONI, L. and A. GALERIE, *Corrosion sèche des métaux. Cas industriels: oxydation, carburation.* Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement, 2002(M4224): p. M4224. 1-M4224. 29.
25. Xu, D., Y. Li, and T. Gu, *Mechanistic modeling of biocorrosion caused by biofilms of sulfate reducing bacteria and acid producing bacteria.* Bioelectrochemistry, 2016. **110**: p. 52-8.
26. Little, B.j., P.A. Wagner, and F. Mansfeld, *Microbiologically influenced corrosion of metals and alloys.* International Materials Reviews, 1991. **36**: p. 253 - 272.

27. Gabrielli, C. and H. Takenouti, *Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - Techniques stationnaires.* Corrosion Vieillissement, 2010.
28. Heidersbach, R.H. *Forms of Corrosion*. 2010.
29. Cragnolino, G.A., *Corrosion fundamentals and characterization techniques*, in *Techniques for corrosion monitoring*. 2021, Elsevier. p. 7-42.
30. Song, G.-l., *The Grand Challenges in Electrochemical Corrosion Research.* Frontiers in Materials, 2014. **1**.
31. Hussein Farh, H.M., et al., *Analysis and ranking of corrosion causes for water pipelines: a critical review.* npj Clean Water, 2023. **6**: p. 1-17.
32. Gustavo, L., et al., *Influence of climate factors on copper corrosion in electronic equipment and devices.* Anti-corrosion Methods and Materials, 2010. **57**: p. 148-152.
33. Mainier, F.B. and R.B. Silva, *Evaluation of corrosion inhibitors in acid medium.* Anti-corrosion Methods and Materials, 2015. **62**: p. 241-245.
34. Avdeev, Y.G., et al., *Corrosion and hydrogenation of steels in solutions of mineral acids containing iron (III) salts.* International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2020. **9**(1): p. 320-333.
35. Gali, R.K., *Corrosion studies of various salt solutions on metals and alloys.* Global Journal of Engineering and Technology Advances, 2023. **16**(3): p. 007-018.
36. Xu, J., Q. Tan, and Y. Mei, *Corrosion protection of steel by Mg-Al layered double hydroxides in simulated concrete pore solution: Effect of SO42.* Corrosion Science, 2020.
37. Bernardi, E., et al., *Influence of inorganic anions from atmospheric depositions on weathering steel corrosion and metal release.* Construction and Building Materials, 2020. **236**: p. 117515.
38. Avdeev, Y.G. and Y.I. Kuznetsov, *Effect of iron (III) salts on steel corrosion in acid solutions. A review.* International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2021. **10**(3): p. 1069-1109.
39. Zhang, X., et al., *In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl− and SO42.* Engineering Failure Analysis, 2011. **18**(8): p. 1981-1989.

40. Behpour, M., et al., *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.
41. Li, X., et al., *An electrochemical study of pH influences on corrosion and passivation for a Q235 carbon steel in HNO3–NaNO2, HAc–NaNO2 and HCl–NaNO2 solutions.* RSC Advances, 2019. **9**: p. 39055 - 39063.
42. Marimuthu, V., I. Dulac, and K. Kannoorpatti, *Significance of Pourbaix Diagrams to Study the Corrosion Behaviour of Hardfacing Alloys Based on Chromium Carbides at 298 K (25 °C).* Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 2016. **2**: p. 1-7.
43. Liu, H., et al., *Reversible Hydrogen Electrode (RHE) Scale Dependent Surface Pourbaix Diagram at Different pH.* Langmuir, 2024. **40**: p. 7632 - 7638.
44. Singh, S.K., A.K. Mukherjee, and M.M. Singh, *Kinetics of mild steel corrosion in aqueous formic acid solutions.* Canadian Metallurgical Quarterly, 2011. **50**: p. 186 - 194.
45. Heppner, K.L., R.W. Evitts, and J.D. Postlethwaite, *Prediction of the Crevice Corrosion Incubation Period of Passive Metals at Elevated Temperatures: Part II — Model Verification and Simulation.* Canadian Journal of Chemical Engineering, 2008. **80**: p. 857-864.
46. Germgard, U., *The Arrhenius Equation is Still a Useful Tool in Chemical Engineering.* Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2017. **32**: p. 21 - 24.
47. Khadom, A.A., et al., *The Effect of Temperature and Acid Concentration on Corrosion of Low Carbon Steel in Hydrochloric Acid Media.* American Journal of Applied Sciences, 2009. **6**: p. 1403-1409.
48. Wang, K.L., B. Lu, and J.L. Luo, *Investigation of corrosion enhanced erosion of carbon steel in slurries using nanoindentation.* Canadian Metallurgical Quarterly, 2011. **50**: p. 181 - 185.
49. López, D.A., et al., *The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers.* Applied Surface Science, 2003. **207**: p. 69-85.
50. Al-rubaiey, S.I., E.A. Anoon, and M.M. Hanoon, *The influence of microstructure on the corrosion rate of carbon steels.* Engineering & Technology Journal, 2013. **31**(10): p. 1825-1836.

51. Milošev, I., *Contemporary Modes of Corrosion Protection and Functionalization of Materials.* Acta chimica Slovenica, 2019. **66 3**: p. 511-533.
52. Farh, H.M.H., M.E.A.B. Seghier, and T. Zayed, *A comprehensive review of corrosion protection and control techniques for metallic pipelines.* Engineering Failure Analysis, 2023. **143**: p. 106885.
53. Al-Amiery, A., W.N.R.W. Isahak, and W.K. Al-Azzawi, *Sustainable corrosion Inhibitors: A key step towards environmentally responsible corrosion control.* Ain Shams Engineering Journal, 2024: p. 102672.
54. Desai, P.D., et al., *Corrosion inhibitors for carbon steel: A review.* Vietnam Journal of Chemistry, 2023. **61**(1): p. 15-42.
55. ISO8044, *"Corrosion des métaux et alliages — Termes principaux et définitions," Norme internationale, Imprimé en Suisse.* 1999.
56. Norman, E., *NACE glossary of corrosion terms.* Materials Protection, 1965. **4**(1): p. 79.
57. Kuznetsov, Y.I., et al., *Progress in the science of corrosion inhibitors.* International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2015. **4**: p. 015-034.
58. Rani, B.E.A. and B.J. Basu, *Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview.* International Journal of Corrosion, 2012. **2012**: p. 1-15.
59. Sheetal, et al., *Advancement of corrosion inhibitor system through N-heterocyclic compounds: a review.* Corrosion Engineering, Science and Technology, 2023. **58**(1): p. 73-101.
60. Razaq, E. and S.A. Abdulsada, *Effect of corrosion inhibitors on internal corrosion in oil pipelines: a brief review.* Zastita Materijala, 2024. **65**(4): p. 645-652.
61. Mehr, M., T. Shahrabi, and M.g. Hosseini, *Determination of suitable corrosion inhibitor formulation for a potable water supply.* Anti-corrosion Methods and Materials, 2004. **51**: p. 399-405.
62. Inzunza, R.G., B. Valdez, and M. Schorr, *Corrosion Inhibitor Patents in Industrial Applications – A Review.* Recent Patents on Corrosion Science, 2014. **3**: p. 71-78.
63. Li, Y., et al., *Corrosion inhibitors for metals in maintenance equipment: introduction and recent developments.* Corrosion Reviews, 2014. **32**: p. 163 - 181.
64. Bolzoni, F., A. Brenna, and M. Ormellese, *Recent advances in the use of inhibitors to prevent chloride-induced corrosion in reinforced concrete.* Cement and Concrete Research, 2022. **154**: p. 106719.

65. Asmara, Y.P., et al., *Application of plants extracts as green corrosion inhibitors for steel in concrete-A review.* Indonesian Journal of Science and Technology, 2018. **3**(2): p. 158-170.
66. Zhu, H. and J. Li, *Advancements in corrosion protection for aerospace aluminum alloys through surface treatment.* International Journal of Electrochemical Science, 2024. **19**(2): p. 100487.
67. Singh, G., *CORROSION INHIBITORS.* Corrosion Reviews, 2009. **27**: p. 367 - 416.
68. Ding, Y., et al. *The Effect of Temperature and Critical Micelle Concentrations (CMC) on the Inhibition Performance of a Quaternary Ammonium-Type Corrosion Inhibitor*. in *NACE CORROSION*. 2020. NACE.
69. Meng, J.H. *Reliable corrosion inhibition in the oil and gas industry RR 1023 Research Report*. 2014.
70. Migahed, M.A., *Environmental factors affecting corrosion inhibition in oil and gas industry.* Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry, 2020: p. 77-109.
71. Malik, H., *Charge and pH effects on inhibitor performance.* Anti-corrosion Methods and Materials, 2001. **48**: p. 364-370.
72. Wang, X., et al., *How the Inhibition Performance Is Affected by Inhibitor Concentration: A Perspective from Microscopic Adsorption Behavior.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**: p. 16785-16792.
73. Sangeetha, M., et al., *Inhibition of Corrosion of Aluminium and its Alloys by Extracts of Green Inhibitors.* Portugaliae Electrochimica Acta, 2013. **31**: p. 41-52.
74. Ansari, F., et al., *Volatile corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys: A review.* International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2018. **7**(2): p. 126-150.
75. Srivastava, S., et al., *Sorption Isotherms and Kinetics.* Novel Biomaterials: Decontamination of Toxic Metals from Wastewater, 2010: p. 87-91.
76. Latour, R.A., *The Langmuir isotherm: a commonly applied but misleading approach for the analysis of protein adsorption behavior.* Journal of biomedical materials research. Part A, 2015. **103 3**: p. 949-58.
77. Chang, C.-K., H. Tun, and C.C. Chen, *An activity-based formulation for Langmuir adsorption isotherm.* Adsorption, 2019. **26**: p. 375-386.

78. Urbina, P.A.M., et al., *Physical insights from the Frumkin isotherm applied to electrolyte gated organic transistors as protein biosensors.* Journal of Materials Chemistry C, 2021. **9**(33): p. 10965-10974.

79. Yari, M., et al., *Polyethylene microplastics as adsorbent of diazinon in aqueous environments: optimization, and modeling, isotherm, kinetics, and thermodynamic studies.* Applied Water Science, 2024. **14**(7): p. 148.

80. Chu, K.H., *Revisiting the Temkin isotherm: dimensional inconsistency and approximate forms.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021. **60**(35): p. 13140-13147.

81. Lu, L. and C. Na, *Gibbsian interpretation of Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms for adsorption in solution.* Philosophical Magazine Letters, 2022. **102**: p. 239 - 253.

82. Debord, J., et al., *Yesterday, today, and tomorrow. Evolution of a sleeping beauty: The Freundlich isotherm.* Langmuir, 2023. **39**(8): p. 3062-3071.

83. Ng, K.C., et al., *A universal isotherm model to capture adsorption uptake and energy distribution of porous heterogeneous surface.* Scientific Reports, 2017. **7**(1): p. 10634.

84. Soto Puelles, J., et al., *Electrochemical and Surface Characterization Study on the Corrosion Inhibition of Mild Steel 1030 by the Cationic Surfactant Cetrimonium Trans-4-hydroxy-cinnamate.* ACS Omega, 2021. **6**: p. 1941 - 1952.

85. Pletnev, M., *Effect of inhibitors on the desorption potentials in the anodic dissolution of iron in acid solutions-A review.* International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2020. **9**(3): p. 842-866.

86. Bhardwaj, N., P. Sharma, and V. Kumar, *Phytochemicals as steel corrosion inhibitor: an insight into mechanism.* Corrosion Reviews, 2021. **39**: p. 27 - 41.

87. Božović, S., S. Martinez, and V. Grudić, *A Novel Environmentally Friendly Synergistic Mixture for Steel Corrosion Inhibition in 0.51 M NaCl.* Acta chimica Slovenica, 2019. **66 1**: p. 112-122.

88. Al-Amiery, A.A., et al., *A review of inorganic corrosion inhibitors: types, mechanisms, and applications.* Tribology in Industry, 2023. **44**(2): p. 313.

89. Østnor, T.A. and H. Justnes, *Anodic corrosion inhibitors against chloride induced corrosion of concrete rebars.* Advances in Applied Ceramics, 2011. **110**: p. 131 - 136.

90. Benhiba, F., et al., *Nitro substituent effect on the electronic behavior and inhibitory performance of two quinoxaline derivatives in relation to the corrosion of mild steel in 1M HCl.* Journal of Molecular Liquids, 2020. **312**: p. 113367.
91. Ress, J., et al., *Electrochemical and DFT study of NaNO2/NaNO3 corrosion inhibitor blends for rebar in simulated concrete pore solution.* Coatings, 2022. **12**(6): p. 861.
92. Al-Amiery, A.A., W.N.R.W. Isahak, and W.K. Al-Azzawi, *Corrosion inhibitors: natural and synthetic organic inhibitors.* Lubricants, 2023. **11**(4): p. 174.
93. Merimi, I., et al., *Pyrazole derivatives efficient organic inhibitors for corrosion in aggressive media: A comprehensive review.* International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2020.
94. Yang, H.-M., *Role of organic and eco-friendly inhibitors on the corrosion mitigation of steel in acidic environments—A state-of-art review.* Molecules, 2021. **26**(11): p. 3473.
95. Chen, Y. and W. Yang, *Formulation of corrosion inhibitors.* Water chemistry, 2019: p. 1-22.
96. Aramaki, K., *Action of Corrosion Inhibitors (Part 1).* Corrosion engineering, 2007. **56**: p. 243-251.
97. Ko, X. and S. Sharma. *Adsorption and self-assembly of corrosion inhibitors on metallic surfaces studied using molecular simulations*. in *NACE CORROSION*. 2020. NACE.
98. Kokalj, A., *Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed?* Corrosion Science, 2022. **196**: p. 109939.
99. Muralidharan, V., *ROLE OF ANIONS IN THE DISSOLUTION, PASSIVATION AND PITTING OF METALS. A REVIEW.* Corrosion Reviews, 2003. **21**: p. 327 - 348.
100. Kuznetsov, Y.I., *Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part III. Passivation and the role of the chemical structure of organophosphates.* Int. J. Corros. Scale Inhib, 2017. **6**(3): p. 209-239.
101. Magnussen, O.M., *Corrosion protection by inhibition.* Encyclopedia of Electrochemistry: Online, 2007.
102. Diomidis, N. and J.-P. Celis, *Anodic film formation on zinc in alkaline electrolytes containing silicate and tetraborate ions.* Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(12): p. C711.

103. Kruzhilin, A., et al., *Novel inhibitory compositions based on 4, 5, 6, 7-tetrahydro-[1, 2, 4] triazolo [1, 5-a] pyrimidin-7-ol derivatives for steel acid corrosion protection.* Int. J. Corros. Scale Inhib, 2022. **11**(2): p. 774-795.

104. Li, Y., et al., *Corrosion inhibitors for metals in maintenance equipment: introduction and recent developments.* Corrosion Reviews, 2014. **32**(5-6): p. 163-181.

105. El Basiony, N., et al., *Synthesis, characterization, experimental and theoretical calculations (DFT and MC) of ethoxylated aminothiazole as inhibitor for X65 steel corrosion in highly aggressive acidic media.* Journal of Molecular Liquids, 2020. **297**: p. 111940.

106. El Amri, A., et al., *Assessment of a New Epoxy Resin for Corrosion Prevention of Mild Steel in HCl Environment: Experimental and Theoretical Analyses.* Electrocatalysis, 2025.

107. Dewangan, A.K., et al., *Synthetic environment-friendly corrosion inhibitors*, in *Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors*. 2022, Elsevier. p. 71-95.

108. Reza, N.A., et al., *A review on plants and biomass wastes as organic green corrosion inhibitors for mild steel in acidic environment.* Metals, 2021. **11**(7): p. 1062.

109. Murungi, P.I. and A.A. Sulaimon, *Ideal corrosion inhibitors: a review of plant extracts as corrosion inhibitors for metal surfaces.* Corrosion Reviews, 2022. **40**(2): p. 127-136.

110. Baitule, P. and R. Manivannan, *Corrosion Protection in Acidic Medium for Mild Steel Using Various Plants Extract as Green Corrosion Inhibitor - A Review.* Key Engineering Materials, 2021. **882**: p. 50 - 63.

111. Buchweishaija, J., *Phytochemicals as green corrosion inhibitors in various corrosive media: a review.* Tanzania Journal of Science, 2009. **35**.

112. Patni, N., S. Agarwal, and P. Shah, *Greener Approach towards Corrosion Inhibition.* Chinese journal of engineering, 2013. **2013**: p. 1-10.

113. Singh, A., V. Singh, and M. Quraishi, *Effect of fruit extracts of some environmentally benign green corrosion inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution.* Journal of materials and environmental science, 2010. **1**(3): p. 162-174.

114. Okewale, A. and F. Omoruwuo, *Neem Leaf Extract as a Corrosion Inhibitor on Mild Steel in Acidic Solution.* International Journal of Engineering Research in Africa, 2018. **35**: p. 208-220.

115. Bouammali, H., et al., *The anti-corrosion behavior of Lavandula dentata aqueous extract on mild steel in 1M HCl.* International Journal of Electrochemical Science, 2013. **8**(4): p. 6005-6013.

116. Wang, Q., et al., *Evaluation of Ficus tikoua leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl media.* Bioelectrochemistry, 2019. **128**: p. 49-55.

117. Berrissoul, A., et al., *Evaluation of Lavandula mairei extract as green inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl solution. Experimental and theoretical approach.* Journal of Molecular Liquids, 2020. **313**: p. 113493.

118. Ojha, L.K., B. Tüzün, and J. Bhawsar, *Experimental and Theoretical Study of Effect of Allium sativum Extracts as Corrosion Inhibitor on Mild Steel in 1 M HCl Medium.* Journal of Bio-and Tribo-Corrosion, 2020. **6**(2): p. 1-10.

119. Abdelaziz, S., et al., *Green corrosion inhibition of mild steel in HCl medium using leaves extract of Arbutus unedo L. plant: An experimental and computational approach.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021. **619**: p. 126496.

120. Shahini, M.H., et al., *Combined atomic-scale/DFT-theoretical simulations & electrochemical assessments of the chamomile flower extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution.* Journal of Molecular Liquids, 2021. **342**: p. 117570.

121. Wang, Q., et al., *Insight into the anti–corrosion performance of Artemisia argyi leaves extract as eco–friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium.* Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2022. **27**: p. 100710.

122. Hossain, N., et al., *Terminalia arjuna leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution.* Results in Engineering, 2022. **14**: p. 100438.

123. Baskar, P., P. Rathinapriya, and M. Prabakaran, *Use of Trochodendron Aralioides Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1M HCl Solutions.* Processes, 2022. **10**(8): p. 1480.

124. Alimohammadi, M., et al., *Falcaria vulgaris leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid media.* Scientific Reports, 2023. **13**(1): p. 3737.

125. Hjouji, K., et al., *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.
126. Mamudu, U., et al., *Investigations of corrosion inhibition of ethanolic extract of Dillenia suffruticosa leaves as a green corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid medium.* Corrosion Communications, 2024. **15**: p. 52-62.
127. Boutoumit, A., et al., *Electrochemical, structural and thermodynamic investigations of methanolic parsley extract as a green corrosion inhibitor for C37 steel in HCl.* Coatings, 2024. **14**(7): p. 783.
128. Zeng, C., et al., *Exploration on the corrosion inhibition performance of Salvia miltiorrhiza extract as a green corrosion inhibitor for Q235 steel in HCl environment.* Journal of Materials Research and Technology, 2024. **32**: p. 3857-3870.
129. Sabiha, M., et al., *Investigating the Adsorption and Corrosion Protection Efficacy and Mechanism of Marjoram Extract on Mild Steel in HCl Medium.* Molecules, 2025. **30**(2): p. 272.
130. Aldahiri, R.H., et al., *Synergistic effect of Canarium strictum leaves extract and KI on the corrosion protection of mild steel in 15% HCl solution.* Scientific Reports, 2025. **15**(1): p. 3576.
131. El-Hashemy, M.A. and A.M. Almehmadi, *Evaluation of Glebionis coronaria L. flower extract as a novel green inhibitor for mild steel corrosion in acidic environment.* Biomass Conversion and Biorefinery, 2025. **15**(1): p. 1121-1137.
132. Tu, S., et al., *Gleditsia sinensic extract as green corrosion inhibitor for N80 steel in 1 M HCl.* Journal of Molecular Structure, 2025. **1321**: p. 139890.
133. Reduron, J.-P., *Taxonomy, origin and importance of the Apiaceae family*, in *Carrots and related Apiaceae crops*. 2020, CABI Wallingford UK. p. 1-8.
134. Filliat, P., *Les plantes de la famille des Apiacées dans les troubles digestifs.* 2012.
135. Ilbert, H., V. Hoxha, and L. Sahi, *Le marché des plantes aromatiques et médicinales: analyse des tendances du marché mondial et des stratégies économiques en Albanie et en Algérie [Rapport final]*. 2016, CIHEAM-IAMM; FranceAgriMer.
136. Azi, M., *Contribution à la valorisation de la flore d'Algérie étude phytochimique et biologique des espèces origanum floribundum Munby et Daucus virgatus (Poir.) Maire*. 2024.

137. Aćimović, M.G., *Nutraceutical Potential of Apiaceae*, in *Bioactive Molecules in Food*, J.-M. Mérillon and K.G. Ramawat, Editors. 2017, Springer International Publishing: Cham. p. 1-31.

138. Thiviya, P., et al., *Apiaceae family as a valuable source of biocidal components and their potential uses in agriculture.* Horticulturae, 2022. **8**(7): p. 614.

139. Sousa, R.M.O.F., A.C. Cunha, and M. Fernandes-Ferreira, *The potential of Apiaceae species as sources of singular phytochemicals and plant-based pesticides.* Phytochemistry, 2021. **187**: p. 112714.

140. Benahmed, M., et al., *Constituents from Bupleurum montanum (Coss. & Dur.)(Apiaceae).* Arabian Journal of Chemistry, 2014. **7**(6): p. 1065-1069.

141. Teng, L., et al., *A comprehensive review on traditional and modern research of the genus Bupleurum (Bupleurum L., Apiaceae) in recent 10 years.* Journal of Ethnopharmacology, 2023. **306**: p. 116129.

142. Malaret, F. and X.-S. Yang, *Exact calculation of corrosion rates by the weight-loss method.* Experimental Results, 2022. **3**: p. e13.

143. Hussin, M.H. and M.J. Kassim, *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.

144. Torres, V.V., et al., *Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution.* Corrosion Science, 2011. **53**(7): p. 2385-2392.

145. Abu-Dalo, M., A. Othman, and N. Al-Rawashdeh, *Exudate gum from acacia trees as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media.* Int. J. Electrochem. Sci, 2012. **7**(10): p. 9303-9324.

146. Hussin, M.H. and M.J. Kassim, *The corrosion inhibition and adsorption behavior of Uncaria gambir extract on mild steel in 1M HCl.* Materials Chemistry and Physics, 2011. **125**(3): p. 461-468.

147. Gabrielli, C., *Traité analyse et caractérisation.* Techniques d'ingénieur, CNRS-Université pierre Marie Curie, Paris, 2002: p. 1-21.

148. Ma, I.A.W., et al., *A concise review on corrosion inhibitors: types, mechanisms and electrochemical evaluation studies.* Journal of Coatings Technology and Research, 2022. **19**(1): p. 241-268.

149. Goudot, D., *Analyse theorique de la methode potentiodynamique a variation lineaire de tension. Application a l'ionisation de l'hydrogene sur le platine.* Electrochimica Acta, 1970. **15**(11): p. 1783-1796.

150. Dickinson, E.J.F. and A.J. Wain, *The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020. **872**: p. 114145.

151. Lukács, Z. and T. Kristóf, *Determination of kinetic parameters from a new quadratic approximation of the Butler-Volmer equation.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022. **918**: p. 116443.

152. Munir, S., M.H. Pelletier, and W.R. Walsh, *Potentiodynamic corrosion testing.* Journal of visualized experiments: JoVE, 2016(115): p. 54351.

153. Randviir, E.P. and C.E. Banks, *Electrochemical impedance spectroscopy: an overview of bioanalytical applications.* Analytical methods, 2013. **5**(5): p. 1098-1115.

154. Muthukrishnan, P., et al., *Anticorrosive activity of Kigelia pinnata leaves extract on mild steel in acidic media.* Metallurgical and Materials Transactions A, 2014. **45**: p. 4510-4524.

155. Gaona-Tiburcio, C., et al., *Corrosion resistance of multilayer coatings deposited by PVD on inconel 718 using electrochemical impedance spectroscopy technique.* Coatings, 2020. **10**(6): p. 521.

156. Verma, C., et al., *5-(Phenylthio)-3H-pyrrole-4-carbonitriles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl: Experimental and theoretical investigation.* Journal of Molecular Liquids, 2015. **212**: p. 209-218.

157. De Levie, R., *On porous electrodes in electrolyte solutions—IV.* Electrochimica acta, 1964. **9**(9): p. 1231-1245.

158. Hollner, S., *Développement de nouveaux traitements de protection à base d'acide carboxylique pour la conservation d'objets en fer du patrimoine culturel.* Université Henri Poincaré, Nancy, 2009.

159. Chang, B.-Y. and S.-M. Park, *Integrated description of electrode/electrolyte interfaces based on equivalent circuits and its verification using impedance measurements.* Analytical chemistry, 2006. **78**(4): p. 1052-1060.

160. Morakchi, K., et al., *Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement.* Journal of Renewable Energies, 2008. **11**(3): p. 357–362-357–362.

161. PAQUETON, H. and J. RUSTE, *Microscopie électronique à balayage Principe et équipement.* Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, 2006(P865v2).

162. Singh, A., A. Kumar, and T. Pramanik, *A theoretical approach to the study of some plant extracts as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution.* Orient. J. Chem, 2013. **29**(1): p. 277-283.

163. Akrom, M., *DFT Investigation of Syzygium Aromaticum and Nicotiana Tabacum Extracts as Corrosion Inhibitor.* Science Tech: Jurnal Ilmu Pengetahuan dan Teknologi, 2022. **8**(1): p. 42-48.

164. Obot, I., Z. Gasem, and S. Umoren, *Molecular level understanding of the mechanism of aloes leaves extract inhibition of low carbon steel corrosion: a DFT approach.* International Journal of Electrochemical Science, 2014. **9**(2): p. 510-522.

165. Dehghani, A., et al., *Potential of Borage flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel: electrochemical and theoretical studies.* Journal of Molecular Liquids, 2019. **277**: p. 895-911.

166. Abdullahi, A., N. Aondofa, and A. Shehu Muhammad, *Density functional theory and molecular dynamic simulation studies on the corrosion inhibition of some thiosemicarbazide derivatives on aluminum metal.* Journal of Applied Surfaces and Interfaces, 2020. **8**: p. 7-14.

167. Verma, C., et al., *Adsorption characteristics of green 5-arylaminomethylene pyrimidine-2, 4, 6-triones on mild steel surface in acidic medium: Experimental and computational approach.* Results in physics, 2018. **8**: p. 657-670.

168. Saxena, A., et al., *Use of Saraca ashoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H2SO4.* Journal of Molecular Liquids, 2018. **258**: p. 89-97.

169. Ramezanzadeh, M., et al., *Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by ethanolic extract of eco-friendly Mangifera indica (mango) leaves: electrochemical, molecular dynamics, Monte Carlo and ab initio study.* Applied Surface Science, 2019. **463**: p. 1058-1077.

170. Yan, Y., et al., *Theoretical evaluation of inhibition performance of purine corrosion inhibitors.* Molecular Simulation, 2013. **39**(13): p. 1034-1041.

171. Pucci, R. and G.G.N. Angilella, *Density functional theory, chemical reactivity, and the Fukui functions.* Foundations of Chemistry, 2022. **24**(1): p. 59-71.

172. Li, X., S. Deng, and H. Fu, *Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H2SO4 solutions by bamboo leaf extract.* Corrosion Science, 2012. **62**: p. 163-175.

173. Azghay, I., et al., *Elucidating the corrosion inhibition mechanisms: A computational and statistical exploration of the molecular structure-efficiency relationship for phenolic Schiff bases in acidic medium on the mild steel surface.* Journal of Molecular Liquids, 2024. **393**: p. 123648.

174. Berisha, A., *Experimental, Monte Carlo and molecular dynamic study on corrosion inhibition of mild steel by pyridine derivatives in aqueous perchloric acid.* Electrochem, 2020. **1**(2): p. 188-199.

175. Nourpour, P., et al., *Theoretical evaluation of spirocyclic compounds as green corrosion inhibitors for carbon steel.* Thin Solid Films, 2023. **766**: p. 139658.

176. Sanaei, Z., et al., *Use of Rosa canina fruit extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: A complementary experimental, molecular dynamics and quantum mechanics investigation.* Journal of industrial and engineering chemistry, 2019. **69**: p. 18-31.

177. Pournazari, S., M.H. Moayed, and M. Rahimizadeh, *In situ inhibitor synthesis from admixture of benzaldehyde and benzene-1, 2-diamine along with FeCl3 catalyst as a new corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M sulphuric acid.* Corrosion science, 2013. **71**: p. 20-31.

178. Djeddi, N., et al., *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.

179. Dehghani, A., et al., *Detailed macro-/micro-scale exploration of the excellent active corrosion inhibition of a novel environmentally friendly green inhibitor for carbon steel in acidic environments.* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019. **100**: p. 239-261.

180. Kalla, A., et al., *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.

181. Hanini, K., et al., *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.

182. Al-Fakih, A.M., H.H. Abdallah, and M. Aziz, *Experimental and theoretical studies of the inhibition performance of two furan derivatives on mild steel corrosion in acidic medium.* Materials and Corrosion, 2019. **70**(1): p. 135-148.

183. Yahya, S., et al., *The influence of temperature on the inhibition of carbon steel corrosion in acidic lignin.* Anti-Corrosion Methods and Materials, 2015. **62**(5): p. 301-306.

184. Bilgiç, S. and M. Şahin, *The corrosion inhibition of austenitic chromium–nickel steel in H2SO4 by 2-butyn-1-ol.* Materials Chemistry and Physics, 2001. **70**(3): p. 290-295.

185. Umoren, S. and E. Ebenso, *The synergistic effect of polyacrylamide and iodide ions on the corrosion inhibition of mild steel in H2SO4.* Materials Chemistry and Physics, 2007. **106**(2-3): p. 387-393.

186. Mourya, P., S. Banerjee, and M. Singh, *Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by Tagetes erecta (Marigold flower) extract as a green inhibitor.* Corrosion Science, 2014. **85**: p. 352-363.

187. El-Etre, A., *Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root.* Materials Chemistry and Physics, 2008. **108**(2-3): p. 278-282.

188. Lebrini, M., et al., *Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from Oxandra asbeckil plant* Corros. Sci., 2011. **53**: p. 687-695.

189. Muthukrishnan, P., B. Jeyaprabha, and P. Prakash, *Adsorption and corrosion inhibiting behavior of Lannea coromandelica leaf extract on mild steel corrosion.* Arabian Journal of Chemistry, 2017. **10**: p. S2343-S2354.

190. Jmiai, A., et al., *Application of Zizyphus Lotuse-pulp of Jujube extract as green and promising corrosion inhibitor for copper in acidic medium.* Journal of Molecular Liquids, 2018. **268**: p. 102-113.

191. Kumar, C.P. and K. Mohana, *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.

192. Umoren, S.A., et al., *Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of Sida acuta for mild steel in 1 M H2SO4 solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques.* Arabian J. Chem., 2011.

193. Behpour, M., et al., *Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of Punica granatum peel and main constituents.* Mater. Chem. Phys, 2012. **131**: p. 621-633.

194. Singh, A., V.K. Singh, and M.A. Quraishi, *Aqueous extract of Kalmegh (A. paniculata) leaves as green inhibitorfor mild steel in hydrochloric acid solution.* Int. J. Corros. , Article in press, doi/10.1155/2010/275983.

195. Deniz, F. and S.D. Saygideger, *Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of Acid Orange 52 dye biosorption by Paulownia tomentosa Steud. leaf powder as a low-cost natural biosorbent.* Bioresource technology, 2010. **101**(14): p. 5137-5143.

196. Soltani, N., et al., *Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some double Schiff bases.* Corrosion Science, 2010. **52**(4): p. 1351-1361.

197. Singh, A.K., et al., *Investigation of adsorption characteristics of N, N'-[(methylimino) dimethylidyne] di-2, 4-xylidine as corrosion inhibitor at mild steel/sulphuric acid interface.* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012. **43**(3): p. 463-472.

198. Benahmed, M., et al., *Saccocalyx satureioides as corrosion inhibitor for carbon steel in acid solution.* International Journal of Industrial Chemistry, 2016. **7**(2): p. 109-120.

199. Popova, A., A. Vasilev, and T. Deligeorgiev, *Evaluation of the electrochemical impedance measurement of mild steel corrosion in an acidic medium, in the presence of quaternary ammonium bromides.* Portugaliae Electrochimica Acta, 2018. **36**(6): p. 423-435.

200. Baux, J., et al., *Film-forming amines for the corrosion protection of carbon steels in nuclear power plant secondary circuit conditions: an impedance study.* Journal of The Electrochemical Society, 2020. **167**(6): p. 061504.

201. Bobina, M., et al., *Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of l-histidine as corrosion inhibitor.* Corrosion Science, 2013. **69**: p. 389-395.

202. Brug, G.J., et al., *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element.* J. Electroanal. Chem. , 1984. **176**(1-2, 25): p. 275-295.

203. Mobin, M., M. Basik, and J. Aslam, *Pineapple stem extract (Bromelain) as an environmental friendly novel corrosion inhibitor for low carbon steel in 1 M HCl.* Measurement, 2019. **134**: p. 595-605.

204. Etaiw, S., et al., *Nano-metal–organic frameworks as corrosion inhibitors for strengthening anti-corrosion behavior of carbon steel in a sulfuric acid environment: from synthesis to applications.* RSC advances, 2023. **13**(22): p. 15222-15235.

205. Tan, B., et al., *Experimental and theoretical studies on the inhibition properties of three diphenyl disulfide derivatives on copper corrosion in acid medium.* Journal of Molecular Liquids, 2020. **298**: p. 111975.

206. Elabbasy, H. and H. Gadow, *Study the effect of expired tenoxicam on the inhibition of carbon steel corrosion in a solution of hydrochloric acid.* Journal of Molecular Liquids, 2021. **321**: p. 114918.

207. Khaled, M.A., et al., *Novel pyrimidine-bichalcophene derivatives as corrosion inhibitors for copper in 1 M nitric acid solution.* RSC advances, 2021. **11**(41): p. 25314-25333.

208. Ahamad, I., R. Prasad, and M. Quraishi, *Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media.* Corrosion Science, 2010. **52**(4): p. 1472-1481.

209. Ramezanzadeh, M., et al., *Studying the Urtica dioica leaves extract inhibition effect on the mild steel corrosion in 1 M HCl solution: Complementary experimental, ab initio quantum mechanics, Monte Carlo and molecular dynamics studies.* Journal of Molecular Liquids, 2018. **272**: p. 120-136.

210. Arnold, D.R., M.S. Chan, and K.A. McManus, *Photochemical nucleophile–olefin combination, aromatic substitution (photo-NOCAS) reaction, Part 12. Factors controlling the regiochemistry of the reaction with alcohol as the nucleophile.* Canadian journal of chemistry, 1996. **74**(11): p. 2143-2166.

211. Anupama, K., K. Ramya, and A. Joseph, *Electrochemical and computational aspects of surface interaction and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by Phyllanthus amarus leaf extract (PAE).* Journal of Molecular Liquids, 2016. **216**: p. 146-155.

212. Obot, I.B., et al., *Theoretical prediction and electrochemical evaluation of vinylimidazole and allylimidazole as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl.* Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **21**: p. 1328-1339.

213. Saha, S.K., et al., *Density functional theory and molecular dynamics simulation study on corrosion inhibition performance of mild steel by mercapto-quinoline Schiff base corrosion inhibitor.* Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2015. **66**: p. 332-341.

214. Singh, A., E.E. Ebenso, and M. Quraishi, *Theoretical and electrochemical studies of Cuminum cyminum (Jeera) extract as green corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution.* Int. J. Electrochem. Sci, 2012. **7**: p. 8543-8559.

215. Guo, L., et al., *Theoretical evaluation of the corrosion inhibition performance of 1,3-thiazole and its amino derivatives.* Arabian Journal of Chemistry, 2017. **10**(1): p. 121-130.

216. Kaya, S., et al., *Determination of corrosion inhibition effects of amino acids: Quantum chemical and molecular dynamic simulation study.* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016. **58**: p. 528-535.