

Université du 20 Août 1955- Skikda  
Faculté des Sciences  
Département de Chimie  
Réf :.....



جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة  
كلية العلوم  
قسم الكيمياء  
المرجع .....

## Thèse de Doctorat en sciences

Spécialité : Chimie

Option : Electrochimie – Corrosion

Réalisée par

**BOUGHAZI HIND**

**Épouse BENRELEM**

Intitulée

---

# Contribution à l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone en milieu agressif

---

Soutenue le 31/01/2026

Devant le jury composé de :

M. Fayçal DJAZI	Professeur émérite	Président	Université 20Août 1955 - Skikda
Mme. Yamina BOUDINAR	MCA	Rapporteur	Université 20Août 1955 - Skikda
M. Smail BRIOUA	MCA	Examineur	Université 20Août 1955 - Skikda
M. Hakim BENSABRA	Professeur	Examineur	Université Mohamed Seddik Ben Yahia -Jijel
M. Mohamed Khalil AOUATI	MCA	Examineur	Ecole nationale supérieur-Constantine 3
Mme. Naima MAOUCHE	Professeur	Examinatrice	Université Ferhat Abbas-Sétif 1
M Kamel BELMOKRE	Professeur	Invité	Université 20Août 1955 - Skikda

# Remerciements

La réalisation de cette thèse n'aurait pas été possible sans l'appui et la collaboration de nombreuses personnes et institutions qui m'ont accompagné tout au long de cette aventure. Ces lignes sont sans doute à la fois les plus simples et les plus difficiles à rédiger : simples, car il s'agit de nommer celles et ceux qui m'ont soutenu, mais difficiles, car il me sera impossible de leur exprimer toute ma gratitude à la hauteur de ce qu'ils méritent. Je vais néanmoins tenter de le faire

Je remercie avant tout « ALLAH », tout puissant, de m'avoir donné la force, le courage et la volonté de poursuivre et dépasser toutes les difficultés.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de thèse, Dr. Yamina BOUDINAR, pour son encadrement attentif, sa disponibilité et la qualité de ses conseils tout au long de ce travail. Son exigence scientifique, sa rigueur et sa bienveillance ont été pour moi une source constante d'inspiration et de motivation. Je la remercie sincèrement pour la confiance qu'elle m'a accordée et pour l'accompagnement précieux qu'elle m'a offert tout au long de ces années de recherche.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le professeur Kamel BELMOKRE pour avoir accepté mon invitation. En tant qu'ancien directeur de thèse, il a été un guide précieux et une source d'inspiration constante. Je ne pourrai jamais le remercier assez pour m'avoir fait découvrir et apprécier le domaine de la corrosion, qui est aujourd'hui au cœur de mes recherches et de ma passion scientifique.

Mes remerciements s'adressent également au Professeur DJAZI Fayçal, professeur émérite à l'université de Skikda, pour avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury de ma soutenance. Je tiens également à lui exprimer ma gratitude pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Recherche sur la Physico-Chimie des Surfaces et Interfaces (LPCSI), Faculté de Technologie, Université 20 Août 1955 - Skikda. Cet accueil a été pour moi un grand honneur.

Mes remerciements vont également à Monsieur Hakim BENSABRA, Professeur à l'université Mohamed Seddik Ben Yahia de Jijel, pour avoir accepté d'évaluer ce travail et de faire partie du jury de soutenance.

Je remercie sincèrement Madame Naïma MAOUCHE, Professeure à l'Université de Sétif 1, pour avoir accepté de faire partie du jury et pour sa contribution à l'évaluation de cette thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Mohamed Khalil AOUATI, Maître de Conférences classe A à l'École Nationale Supérieure de Constantine 3, pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'honorer le jury de soutenance de sa présence.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur BRIOUA Smail, Maître de Conférences classe A à l'université de Skikda qui m'a fait l'honneur en acceptant de juger mon travail.

Mes remerciements vont également à Docteur Samira TLILI pour son aide précieuse dans la réalisation des analyses MEB-EDX au Laboratoire de Recherche en Mines, Métallurgie et Matériaux de l'École Nationale Supérieure de Technologie et d'Ingénierie d'Annaba.

Mes remerciements s'adressent également à Docteur NAILI Noura, Maître de Conférences classe A à l'Université 20 Août 1955 de Skikda, pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée dans l'étude théorique présentée dans ce travail.

J'exprime ma gratitude à Madame Amel Djedouani, enseignante à l'École Normale Supérieure Assia Djebbar de Constantine 3, pour l'aide qu'elle m'a apportée dans la mise à disposition de la molécule organique nécessaire à la réalisation de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Noura ABDENNOURI, Samira CHENNIKI et Khaoula FLIGHA ingénieures au laboratoire de la faculté des sciences de l'université 20 Août 1955 à Skikda, pour leur aide précieuse, leur disponibilité et leurs conseils techniques qui ont grandement facilité la réalisation expérimentale de ce travail.

Je tiens aussi à exprimer toute ma reconnaissance à mes parents, dont l'amour, les sacrifices et les encouragements ont toujours été le moteur de ma réussite. Ce travail est en grande partie le fruit de leurs efforts, de leur confiance et de leurs valeurs qu'ils m'ont transmises.

Je souhaite exprimer mes plus tendres remerciements à mon cher époux ALi, pour son soutien indéfectible, sa patience et sa compréhension tout au long de la réalisation de ce travail. Il a su, dans les moments de doute et de fatigue, m'encourager, me reconforter et me rappeler la valeur de mes efforts. Sans sa présence bienveillante, ce mémoire n'aurait pas vu le jour.

Mes pensées les plus douces vont à mes enfants Amir et Wassim, véritables rayons de soleil dans ma vie. Leur sourire, leur amour et leur joie m'ont donné la force et la motivation nécessaires pour avancer, même lorsque les journées semblaient trop longues.

Hind BOUGHAZI

## *DEDICACE*

*Avant tout, je dédie ce modeste travail*

*A mes chers parents*

*A mon cher Mari Ali*

*A mes chers fils Amir et Wassim. J'espère que ma thèse sera pour vous une source de fierté et qu'elle sera un exemple à suivre.*

*A mes frères Ramzi et Alla*

*A mes chères sœurs : Zineb et Abir*

*A toute ma famille et ma belle famille*

*A tous mes collègues et amies*

*A tous ceux qui me sont chers*

*A tous ceux qui m'ont encouragé de près ou de loin pour l'élaboration de cette thèse.*

## Résumé :

Un nouvel inhibiteur organique, (E)-2-((2-hydroxybenzylidène))hydrazine-1-carboxamide (HBHC), et un nano-inhibiteur LN-ZnO, obtenu par synthèse verte à partir des feuilles de *Laurus Nobilis*, ont été caractérisés par UV-Vis, FT-IR et MEB. Leur capacité à protéger l'acier au carbone A179 contre la corrosion en milieu agressif 1M HCl a été évaluée par potentiel à circuit ouvert (OCP), polarisation potentiodynamique (PPD), spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), essais d'immersion prolongée, ainsi que par caractérisation de la surface (MEB, EDX, cartographie élémentaire). HBHC présente une efficacité maximale de 94,50 % par PPD et 93,33 % par SIE à 200 ppm, tandis que LN-ZnO atteint 99,07 % par PPD et 97,46 % par SIE à 150 ppm. Les deux inhibiteurs démontrent une stabilité exceptionnelle tout au long des 30 jours d'immersion, avec un taux d'efficacité maintenu à un niveau très élevé. Leur adsorption suit l'isotherme de Langmuir, et les valeurs négatives de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  indiquent un mécanisme mixte de physisorption et chimisorption. Les analyses MEB, EDX et cartographie élémentaire révèlent la formation d'un film protecteur homogène, enrichi en atomes provenant des deux inhibiteurs couvrant uniformément la surface métallique.

Les calculs DFT, les simulations de dynamique moléculaire et les prédictions ADMET confirment la grande réactivité, la stabilité remarquable et le profil écologique favorable du HBHC, corroborant parfaitement les résultats expérimentaux.

**Mots clés :** Inhibiteur organique, nano-inhibiteur, acier doux, adsorption, mesures électrochimiques, MEB, calculs DFT, analyse ADMET.

**Abstract :**

A novel organic inhibitor, (E)-2-((2-hydroxybenzylidene))hydrazine-1-carboxamide (HBHC), and a nano-inhibitor LN-ZnO, obtained via green synthesis from *Laurus Nobilis* leaves, were characterized by UV-Vis, FT-IR, and SEM. Their ability to protect A179 carbon steel against corrosion in HCl was evaluated using open-circuit potential (OCP), potentiodynamic polarization (PPD), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), long-term immersion tests, and detailed surface analyses (SEM, EDX, elemental mapping).

HBHC exhibited a maximum inhibition efficiency of 94.50 % by PPD and 93.33 % by EIS at 200 ppm, while LN-ZnO reached 99.07 % by PPD and 97.46 % by EIS at 150 ppm. Both inhibitors demonstrate exceptional stability throughout the 30 days of immersion, maintaining a very high level of efficiency. Their adsorption follows the Langmuir isotherm, with negative  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  values indicating a mixed physisorption–chemisorption mechanism. SEM, EDX, and elemental mapping analyses revealed the formation of a uniform protective film, enriched with atoms from both inhibitors, evenly covering the metal surface.

DFT calculations, molecular dynamics simulations, and ADMET predictions confirmed the high reactivity, remarkable stability, and favorable ecological profile of HBHC, in excellent agreement with the experimental findings.

**Key Words :** Organic inhibitor, nano-inhibitor, mild steel, adsorption, electrochemical measurements, SEM, DFT calculations, ADMET analysis.

## الملخص:

تمت دراسة مثبط عضوي جديد، -2-(E)((2-هيدروكسيبيزنز يلدين))هيدرازين-1-كربوكساميد(HBHC) ، ومثبط نانوي LN-ZnO تم الحصول عليه عبر تخليق صديق للبيئة من أوراق الغار(الرنند)، وتمت خصائصهما باستخدام التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية(UV-Vis) ، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء(FT-IR) ، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM). تم تقييم قدرتهما على حماية الفولاذ الكربوني A179 ضد التآكل في محلول HCl باستخدام جهد الدائرة المفتوحة(OCP) ، والاستقطاب البوتنوديناميكي(PPD) ، والتحليل الطيفي للمقاومة الكهربائية(EIS) ، واختبارات الانغماس الطويلة الأمد، بالإضافة إلى تحليل مفصل لسطح المعدن(SEM) ، EDX، ورسم الخرائط العنصرية.

أظهر HBHC كفاءة قصوى في التثبيط بلغت 94.50% بواسطة PPD و93.33% بواسطة SIE عند تركيز 200 جزء في المليون، في حين وصل LN-ZnO إلى 99.07% بواسطة PPD و97.46% بواسطة EIS عند تركيز 150 جزء في المليون. ظهر المثبطان ثباتًا استثنائيًا طوال فترة الغمر التي استمرت 30 يومًا، مع الحفاظ على مستوى عالٍ جدًا من الكفاءة. يتبع امتصاصهما نموذج إيزوثرم لانغمير، مع قيم  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  سالبة تشير إلى آلية مختلطة من الامتصاص الفيزيائي والكيميائي. كشفت تحليلات SEM و EDX ورسم الخرائط العنصرية عن تكوين طبقة واقية متجانسة، غنية بالذرات من كلا المثبتين، تغطي سطح المعدن بشكل متساو.

أكدت حسابات DFT ، ومحاكاة الديناميكا الجزيئية، وتنبؤات ADMET على التفاعل العالي، والاستقرار الملحوظ، والملف البيئي المفضل لـ HBHC ، بما يتوافق تمامًا مع النتائج التجريبية.

**الكلمات المفتاحية:** مثبط عضوي، نانو-مثبط، فولاذ طري، امتزاز، قياسات كهروكيميائية، مجهر إلكتروني ماسح(SEM) ، حسابات DFT ، تحليل ADMT .

**Chapitre I : Approches nanotechnologiques pour l'inhibition de la corrosion**

Fig. I.1.	Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celle des principales structures.	9
Fig. I.2.	Classification des nano-objets selon leur degré de dimension nanométrique.	10
Fig. I.3.	Différents types de nanoparticules.	13
Fig. I.4.	Différentes morphologies des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs).	14
Fig. I.5.	Effet de la diminution de la taille des particules sur l'augmentation du rapport surface/volume.	13
Fig. I.6.	Différentes formes de regroupement des Nanoparticules.	15
Fig. I.7.	Schéma des approches "top-down" et "bottom-up" de synthèse des nanoparticules (NPs).	16
Fig. I.8.	Synthèse verte des nanoparticules.	23
Fig. I.9.	Processus de synthèse verte des nanoparticules de ZnO à partir d'extraits de plantes.	25
Fig. I.10.	Mécanisme de formation des nanoparticules de ZnO utilisant un extrait de plante.	27

**Chapitre II : Les inhibiteurs de corrosion organiques**

Fig. II.1.	Illustration du mécanisme d'interaction entre un inhibiteur organique et une surface métallique	56
Fig. II.2.	Mécanisme schématique des processus d'adsorption physique et chimique à l'interface métal/solution	57
Fig. II.3.	Mécanisme d'action des inhibiteurs organiques sur l'acier carbone en milieu acide	59
Fig. II.4.	Classifications des inhibiteurs de corrosion organiques	65
Fig. II 5.	Représentation du processus d'inhibition anodique (a)sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur	66
Fig. II.6.	Représentation du processus d'inhibition cathodique(a)sans Inhibiteur, (b) avec inhibiteur.	67

Fig. II.7.	Structure moléculaire de l'inhibiteur d'o-hydroxyacétophénone benzoyl hydrazone (HABH).	75
Fig. II.8.	Structure moléculaire de l'inhibiteur 1,5-diméthyl-1H-pyrazole-3-carbohydrazide(PyHz).	76
Fig. II.9.	Structure moléculaire de l'inhibiteur 2-hydrazino-4,6-diméthoxy-1,3,5-tiazine (DMeHT), 2,4-dihydrazino-6-méthoxy-1,3,5-triazine (DHMeT) et 2,4,6-tridiazino-1,3,5-triazine (TH3).	77
Fig. II.10.	Structure moléculaire de l'inhibiteur N'-[(Z)-(4-chlorophényl)méthylidène]-2-(5-méthoxy-2-méthyl-1H-indol-3-yl)acétohydrazide.	77
Fig. II.11.	Structure moléculaire de l'inhibiteur N'-[(4-méthyl-1H-imidazole-5-yl)méthylidène]-2-(naphtalén-2-yloxy)acétohydrazide (IMNH).	78
Fig. II.12.	Structure moléculaire de l'inhibiteur : (a) (E)-N'-(2,4-diméthoxybenzylidène)-2-(6-méthoxynaphtalén-2-yl)propanehydrazide (HYD-1) et (b) N'-cyclohexylidène-2-(6-méthoxynaphtalén-2-yl)propanehydrazide (HYD-2).	79
Fig. II.13.	Structure moléculaire des inhibiteurs (a) 5-Amino-N'-((2-méthoxynaphtalén-1-yl)méthylène)-isoxazole-4-carbohydrazide (H4), (b) 2,4-Diamino-N'-((2-méthoxynaphtalén-1-yl)méthylène)pyrimidine-5-carbohydrazide(H5) et (c) N'-((2-Méthoxynaphtalén-1-yl)méthylène)-7,7-diméthyl-2,5-dioxo-4a,5,6,7,8,8a-hexahydro-2H-chromène-3-carbohydrazid (H6).	81
Fig. II.14.	Structures chimiques des inhibiteurs synthétisés par Khamaysa et al.	82

### Chapitre III : Matériaux, milieu, Méthodes d'études et Conditions expérimentales

Fig.III.1.	Préparation de l'échantillon (Feuilles de Laurus Nobilis).	98
Fig.III.2.	Étapes de préparation de l'extrait aqueux de Laurus Nobilis.	99
Fig. III.3.	Préparation de nitrate de Zinc.	100
Fig.III.4.	Protocole de biosynthèse des nanoparticules de zinc par extrait de Laurus Nobilis.	101
Fig.III.5.	Mécanisme possible de synthèse des nanoparticules de ZnO utilisant l'extrait de plante.	102

Fig.III.6.	Structure moléculaire de (E)-2-((2 hydroxybenzylidène)) hydrazine-1-carboxamide HBHC ; formule = $C_8H_9N_3O_2$ , masse molaire = $179.07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .	103
Fig.III.7.	Électrode utilisées pour les mesures électrochimiques : vue latérale et vue de face.	104
Fig.III.8.	Différentes allures du potentiel de corrosion d'une électrode.	106
Fig.III.9.	Détermination de la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) par extrapolation des droites de Tafel.	108
Fig.III.10.	Détermination de la densité de courant de corrosion par la méthode de Stern basée sur la mesure de la résistance de polarisation.	109
Fig.III.11.	Représentation simplifiée du principe de l'impédance électrochimique.	110
Fig.III.12.	Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point $M(E_s ; I_s)$ de la courbe de polarisation stationnaire.	111
Fig.III.13.	Illustration de l'impédance électrochimique selon les représentations de Nyquist (a) et de Bode (b).	112
Fig.III.14.	Exemples de circuits électriques équivalents couramment utilisés.	114
Fig.III.15.	Montage pour les essais électrochimiques : (gauche) Potentiostat AUTOLAB PGSTAT 302 N et logiciel, (droite) cellule électrochimique en configuration expérimentale.	115
Fig.III.16.	Microscope Electronique à Balayage Quanta FEG-250.	118

#### **Chapitre IV: Inhibition de la corrosion de l'acier A 179 par LN-ZnO NPs en Milieu acide**

Fig.IV.1.	Les spectres d'absorption UV-visible de l'extrait de Laurus Nobilis et des nanoparticules LN-ZnO.	127
Fig.IV.2.	Spectre FTIR de (a) l'extrait de LN et (b) de LN-ZnO NPs.	129
Fig.IV.3.	SEM images of LN-ZnO NPs synthétisées.	130
Fig.IV.4.	Courbes du potentiel à circuit ouvert de l'acier au carbone A179 en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur LN-ZnO NPs.	131
Fig.IV.5.	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier A179 dans une solution de 1 M HCl, en l'absence et en présence de LN-ZnO à différentes concentrations à 298K.	133

Fig.IV.6.	Diagrammes de (a) Nyquist et (b,c) diagrammes de Bode de l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1 M, en absence et en présence de LN-ZnO NPs à différentes concentrations, après 1 h d'immersion à 298K	136
Fig.IV.7.	Circuit équivalent utilisé pour l'ajustement des données EIS avec et sans l'inhibiteur LN-ZnO NPS.	138
Fig.IV.8.	Isothermes d'adsorption de l'inhibiteur LN-ZnO sur la surface de l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1 M : (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin et (d) Frumkin.	140
Fig.IV.9.	Les diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier A179 immergé pendant 1, 6, 12, 18, 24 et 30 jours dans (a) une solution de HCl 1 M et (b) une solution de HCl 1 M contenant 150 ppm d'inhibiteur LN-ZnO.	145
Fig.IV.10.	Variation de la résistance de charge ( $R_{tc}$ ) de la solution de HCl 1 M inhibée et non inhibée ainsi que de l'efficacité d'inhibition en fonction du temps d'immersion.	148
Fig.IV.11.	Micrographies MEB de la surface de l'acier au carbone A179 : (a) échantillon fraîchement poli ; immergé dans HCl 1 M pendant (b) 1 jour ; (c) 30 jours ; immergé dans HCl 1 M en présence de 150 ppm d'inhibiteur LN-ZnO nps pendant (d) 1 jours ; (e) 30 jours.	152
Fig.IV.12.	Spectres EDX et Cartographie élémentaire de la surface de l'acier au carbone A179 immergé dans HCl 1 M pendant : (a) 1 jour, (b) 30 jours ; dans HCl 1 M avec 200 ppm de LN-ZnO NPs pendant (c) 1 jour et (d) 30 jours.	154

**Chapitre V : Inhibition de la corrosion de l'acier A179 par le HCBC en milieu acide.**

Fig. V.1.	Spectre FTIR de la substance HBHC.	159
Fig. V.2.	Courbes du potentiel à circuit ouvert de l'acier au carbone A179 en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur HBHC.	161

Fig. V.3.	Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier A179 dans une solution de 1 M HCl, en l'absence et en présence de HBHC à différentes concentrations.	162
Fig. V.4.	Diagrammes de Nyquist (a) et diagrammes de Bode (b) de l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1 M, en absence et en présence de HBHC à différentes concentrations, après 1 h d'immersion.	166
Fig. V.5.	Circuit équivalent utilisé pour l'ajustement des données EIS (a) sans et (b) avec l'inhibiteur HBHC.	167
Fig. V.6.	Isothermes d'adsorption de l'inhibiteur HBHC sur la surface de l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1 M : (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin et (d) Frumkin.	169
Fig. V.7.	Réponse EIS mesurée des échantillons d'acier A179 immergés pendant 1, 6, 12, 18, 24 et 30 jours dans (a) une solution de HCl 1 M et (b) une solution de HCl 1 M contenant 200 ppm d'inhibiteur HBHC.	172
Fig. V.8.	Variation de la résistance de charge ( $R_{ct}$ ) de la solution de HCl 1 M inhibée et non inhibée ainsi que de l'efficacité d'inhibition en fonction du temps d'immersion.	175
Fig. V.9.	Micrographies MEB de la surface de l'acier au carbone A179 : (a) échantillon fraîchement poli ; immergé dans HCl 1 M pendant (b) 6 jours ; (c) 30 jours ; immergé dans HCl 1 M en présence de 200 ppm d'inhibiteur HBHC pendant (d) 6 jours ; (e) 30 jours.	176
Fig.V.10.	Spectres EDX et résultats de cartographie EDS de la surface de l'acier au carbone A179 immergé dans HCl 1 M pendant : (a) 6 jours ; (b) 30 jours ; HCl 1 M avec 200 ppm d'HBHC pendant (c) 6 jours ; (d) 30 jours.	179
Fig.V.11.	Répartition en pourcentage des différentes formes de HBHC en fonction du pH, obtenue à l'aide du logiciel Marvin Sketch.	180
Fig.V.12.	Géométrie optimisée, orbitales HOMO et LUMO de HBHC et HBHC <sup>+</sup> dans leurs formes neutre et protonée en solution aqueuse.	182
Fig.V.13.	Cartes du potentiel électrostatique (ESP) et distributions des fonctions de Fukui ( $f^+$ et $f^-$ ) pour les formes neutre et protonée de HBHC.	185
Fig.V.14.	Cartes du potentiel électrostatique (ESP) et distributions des fonctions de Fukui ( $f^+$ et $f^-$ ) pour les formes neutre et protonée du HBHC.	188

- Fig.V.15. Comparative NCI (RDG) Isosurfaces and Scatter Plots for Protonated and Neutral HBHC Inhibitors. 190
- Fig.V.16 Mécanisme proposé d'adsorption et de protection de la surface métallique en milieu acide par l'inhibiteur HBHC. 192

**Chapitre I : Approches nanotechnologiques pour l'inhibition de la corrosion.**

Tableau I.1.	Synthèse verte des nanoparticules de ZnO à l'aide d'extraits de plantes.	24
Tableau I.2.	Inhibition de la corrosion sur différents métaux à l'aide de nanoparticules d'oxydes métalliques synthétisées par une méthode verte.	41

**Chapitre III : Matériaux, milieu, Méthodes d'études et Conditions expérimentales**

Tableau III.1.	La composition élémentaire de l'acier au carbone A179.	103
----------------	--	-----

**Chapitre IV: Inhibition de la corrosion de l'acier A 179 par LN-ZnO NPs en Milieu acide**

Tableau IV.1.	Paramètres de polarisation de la corrosion de l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1 M avec différentes concentrations de LN-ZnO.	134
Tableau IV.2.	Paramètres EIS de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone A179 avec et sans l'inhibiteur LN-ZnO dans une solution de HCl 1 M à différentes concentrations.	139
Tableau IV.3.	Influence de la masse molaire effective sur la constante d'adsorption et l'énergie libre standard d'adsorption du ZnO biosynthétisé.	143
Tableau IV.4.	Paramètres d'impédance électrochimique de la corrosion de l'acier A179 dans une solution de HCl 1 M en présence de 150 ppm d'inhibiteur LN-ZnO à différentes durées d'immersion.	147

**Chapitre V : Inhibition de la corrosion de l'acier A179 par le HCBC en milieu acide.**

Tableau V.1.	Paramètres de polarisation de la corrosion de l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1 M avec différentes concentrations de HBHC.	163
--------------	---	-----

Tableau V.2.	Paramètres EIS de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone A179 avec et sans l'inhibiteur HBHC dans une solution de HCl 1 M à différentes concentrations.	167
Tableau V.3.	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier doux A179 dans une solution de HCl 1 M à 25 °C.	170
Tableau V.4.	Paramètres d'impédance électrochimique de la corrosion de l'acier A179 dans une solution de HCl 1 M en présence de 200 ppm d'inhibiteur HBHC à différentes durées d'immersion.	174
Tableau V.5.	Descripteurs chimiques quantiques et indices de réactivité calculés par DFT au niveau M062x/6-31G(d) pour les formes neutre et protonée de la molécule HBHC.	183
Tableau V.6.	Fonctions de Fukui et valeurs de différence de densité de charge (CDD) pour les atomes sélectionnés dans les formes neutre et protonée de HBHC.	186
Tableau V.7.	Paramètres énergétiques issus des simulations de Monte Carlo pour le HBHC neutre et protoné sur la surface Fe (110) (kcal/mol).	187
Tableau V.8.	Distances entre les principaux atomes réactifs des molécules inhibitrices protonées (HBHC <sup>+</sup> ) et non protonées (HBHC) et les atomes de Fe sur la surface Fe(110).	189
Tableau V.9.	Principales propriétés ADMET du HBHC et du HBHC <sup>+</sup> .	194

Liste des abréviations

LN	Laurus Nobilis
NPs	Nanoparticules
HBHC	(E)-2-(2-hydroxybenzylidène) hydrazine-1-carboxamide
nm	Nanomètre
mm	Millimètre
Cm	Centimètre
Ppm	Partie par million
$\beta_a$	Constante de Tafel cathodique
$\beta_c$	Constante de Tafel anodique
$i_{corr}$	Densité de courant de corrosion
$E_{corr}$	Potentiel de corrosion ;
$R_p$	Résistance de polarisation
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
$\theta$	Taux de recouvrement
EI%	Efficacité d'inhibition
$\mu A$	Microampère
mV	Millivolt
S	Secondes
$\Omega$	Ohm
OCP	Potentiel a circuit ouvert
C	Capacité
CPE	Elément à phase constant
EDX	Energie dispersive X-ray.
$\Delta G_{ads}$	Enthalpie libre
FTIR	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
PPD	Polarisation potentiodynamique
MEB	Microscope électronique a balayage
UV-Vis	Ultraviolet visible
R	Constante des gaz parfaits
$R^2$	Coefficient de corrélation
$\Delta G^\circ_{ads}$	Enthalpie libre standard d'adsorption

T	Température thermodynamique en (K)
C	Concentration
Log	Logarithme décimal
$K_{ads}$	Constante d'équilibre du processus d'adsorption ;
$\Delta E$	Écart des énergies HOMO et LUMO ;
$E_{LUMO}$	L'énergie de la plus basse orbitale moléculaire vacante
$E_{HOMO}$	L'énergie de la plus Haute orbitale moléculaire occupée
$\Delta N$	Fraction d'électrons transférés
DILI	Lésion hépatique induite par un médicament (Drug-Induced Liver Injury) ;
Ames	Test de mutagénicité d'Ames ;
LC50FM	Concentration létale 50 % – Poisson tête-de-boule (Fathead Minnow) ;
LC50DM	Concentration létale 50 % – Daphnia magna ;
logS	Logarithme de la solubilité aqueuse.
ADMET	Absorption, Distribution, Métabolisme, et Toxicité,

**Table des matières**

Résumé	i
Listes des figures	iv
Liste des tableaux	x
Liste des abréviations	xii
Introduction générale	1

**Chapitre I : les nanoparticules et leur synthèse**

I.1. Introduction	7
I.2. Les nanoparticules	8
I.2.1. Définition	8
I.2.2. Types des nanoparticules	11
I.2.2.1. Nanoparticules céramiques	11
I.2.2.2. Nanoparticules biologiques ou bio nanoparticules.	11
I.2.2.3. Nanoparticules organiques.	11
I.2.2.4. Nanoparticules inorganiques.	12
I.2.2.4.1. Nanoparticules métalliques.	12
I.2.2.4.2. Nanoparticules d'oxyde métallique.	12
I.2.3. Caractéristiques des nanoparticules	13
I.2.3.1. La taille	13
I.2.3.2. La forme	14
I.2.3.3. Surface spécifique.	14
I.2.3.4. L'agglomération des nanoparticules.	15
I.3. Procédés de synthèse des nanoparticules	16
I.3.1. Procédés par voie physique.	17
I.3.2. Procédés par voie mécanique	18
I.3.3. Procédés par voie chimique	19
I.3.3.1. Les techniques sol-gel	19
I.3.2. Méthode hydrothermale.	19
I.3.3. Méthodes vertes	20
I.4. Nanoparticules d'oxyde métallique : Synthèse et application en inhibition de la corrosion	20
I.4.1. Synthèse verte des nanoparticules d'oxydes métalliques	21

I.4.1.1. Types d'extraits de plantes utilisés pour la synthèse verte	
I.4.1.2. Principe de la synthèse verte des ZnO NPs	22
I.4.1.3. Mécanismes de formation des nanoparticules de ZnO à l'aide d'extraits de plantes	24 26
I.4.1.4. Facteurs influençant la taille et la morphologie des nanoparticules	
I.4.1.5. Avantages et limites de l'utilisation des extraits de plantes dans la synthèse des nanoparticules de ZnO	28 30
I.4.2. Le rôle des nanomatériaux dans la protection anticorrosion	
I.4.2.1. Types des nanomatériaux utilisés comme inhibiteurs de corrosion	32
I.4.2.1.1. Les revêtements nanostructurés (Nanocoatings)	33
I.4.2.1.2. Les Nano-inhibiteurs	33
I.4.2.1.3. Les alliages nanostructurés	34
I.4.2.1.4. Les films nanométriques intelligents (Smart Nanofilms)	34
I.4.2.2. Mécanismes d'action des inhibiteurs de corrosion à base de nanoparticules	34 34
I.4.2.2.1. Formation de Films Protecteurs	
I.4.2.2.2. Passivation chimique	35
I.4.2.2.3. Action électrochimique	35
I.4.2.2.4. Interactions physiques et chimiques	35
I.4.2.2.5. Synergie avec les inhibiteurs organiques	36
I.4.2.3. Influence de la taille, de la forme et de la morphologie des nanoparticules sur l'inhibition de la corrosion	36 36
I.4.2.4. Propriétés des nanoparticules en tant qu'inhibiteurs de corrosion.	
I.5. Rappels bibliographiques sur ZnO NPs biosynthétisés comme inhibiteurs organiques de corrosion	37 38

## **Chapitre II : Les inhibiteurs de corrosion organiques**

II.1. Introduction	55
II.2. Mécanismes d'action des inhibiteurs de corrosion organiques	55
II.2.1. Adsorption des molécules organiques	55
II.2.1.1. Physisorption (Adsorption physique)	57

II.2.1.2. Chimisorption (Adsorption chimique)	57
II.2.2. Formation du film protecteur	58
II.3. Structure et classification des inhibiteurs organiques	59
II.3.1. Principaux éléments structuraux des inhibiteurs organiques	59
II.3.2. Classification par composition chimique	60
II.3.1.1. Composés azotés	60
II.3.1.2. Composés soufrés	62
II.3.1.3. Composés oxygénés	63
II.3.1.4. Composés phosphorés	64
II.3.2.5. Composés mixtes	64
II.3.3. Classification par mode d'action électrochimique	65
II.3.3.1. Inhibiteurs anodiques	65
II.3.3.2. Inhibiteurs cathodiques	66
II.3.3.3. Inhibiteurs mixtes	67
II.4. Facteurs influençant l'efficacité des inhibiteurs organiques	67
II.4.1. Nature et structure de l'inhibiteur	68
II.4.2. Concentration de l'inhibiteur	68
II.4.3. Nature du métal et de son état de surface	69
II.4.4. Conditions du milieu corrosif	69
II.5. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur (Isothermes d'adsorption)	70
II.5.1. Isotherme de Langmuir	70
II.5.2. Isotherme de Freundlich	71
II.5.3. Isotherme de Temkin	71
II.6. Energie libre d'adsorption	72
II.7. Caractéristiques des inhibiteurs organiques	72
II.7.1. Solubilité dans l'eau	73
II.7.2. Stabilité thermique	73
II.7.3. Compatibilité des inhibiteurs de corrosion organiques avec d'autres additifs	73
II.8. Toxicité et impact environnemental des inhibiteurs organiques	74
II.9. Rappels bibliographiques sur les Dérivés de l'hydrazine comme inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide.	74

### Chapitre III : Matériaux, milieu, Méthodes d'études et Conditions expérimentales

III.1. Présentation et synthèse des inhibiteurs	95
III.1.1. L'inhibiteur LN-ZnO NPs (Nano-inhibiteur)	95
III.1.1.1. Présentation de la plante <i>Laurus Nobilis</i>	95
III.1.1.2. Protocole de biosynthèse des LN-ZnO NPs	96
II.1.1.2.1. Préparation d'échantillon de plante (feuilles de <i>Laurus Nobilis</i> )	97
II.1.1.2.2. Préparation de l'extrait des feuilles	97
II.1.1.2.3. Préparation de nitrate de Zinc	99
II.1.1.2.4. Synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de Zinc par extrait de <i>Laurus Nobilis</i> (LN-ZnO NPs)	100
III.1.2. L'inhibiteur organique (E)-2-((2 hydroxybenzylidène)) hydrazine-1-carboxamide (HBHC)	102
III.2. Matériau étudié	103
III.2.1. Préparation de l'échantillon	104
III.3. Milieux d'études	104
III.4. Etude électrochimique	105
III.4.1. Méthodes d'analyse électrochimique	105
III.4.1.1. Les méthodes électrochimiques stationnaires	105
III.4.1.1.1. Suivi du potentiel d'abandon au cours du temps	105
III.4.1.1.2. La polarisation potentiodynamique	106
III.4.1.2. Les méthodes électrochimiques transitoires	109
III.4.1.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	109
III.4.2. Dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques	114
III.4.3. Conditions expérimentales	115
III.5. Technique d'analyse de surface	116
III.5.1. Analyse de surface par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	116
III.5.2. Analyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) et cartographie de surface	117
III.6. Étude chimique quantique de l'inhibiteur organique	118
III.6.1. Approche théorique et détails des calculs	118
III.6.2. Simulations de Monte Carlo (MC)	120
III.6.3. Dynamique moléculaire (DM)	120
III.7. Évaluation ADMET des inhibiteurs de corrosion	121

**Chapitre IV : Inhibition de la corrosion de l'acier A 179 par LN-ZnO NPs en Milieu acide**

IV.1. Caractérisation des LN-ZnO nanoparticules biosynthétisés	127
IV.1.1. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible	127
IV.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	128
IV.1.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	130
IV.2. Etudes de l'efficacité de l'inhibiteur LN-ZnO NPs par les méthodes électrochimiques	130
IV.2.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur	130
IV.2.1.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP)	130
IV.2.1.2. Mesures de polarisation potentiodynamique	132
IV.2.1.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	135
IV.2.1.4. Analyse de l'isotherme d'adsorption	139
IV.2.2. Étude de l'effet de la durée d'immersion	144
IV.3. Évaluation de la morphologie de surface	150
IV.3.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	150
IV.3.2. Analyse EDX	153

**Chapitre V : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier par HBHC en milieu acide**

V.1. Caractérisation de l'inhibiteur HBHC par spectroscopie Infra rouge	159
V.2. Etudes de l'efficacité de l'inhibiteur HBHC par les méthodes électrochimiques	160
V.2.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur	160
V.2.1.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP)	160
V.2.1.2. Mesures de polarisation potentiodynamique	162
V.2.1.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS)	164
V.2.2. Analyse de l'isotherme d'adsorption	168
V.2.3. Étude de l'effet de la durée d'immersion	171
V.3. Évaluation de la morphologie de surface	157
V.3.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	175
V.3.2. Analyse EDX	177
V.4. Résultats théoriques	180

V.4.1. Prédiction des principales microspecies (Analyse du pKa)	180
V.4.2. Descripteurs DFT et orbitales moléculaires frontières	181
V.4.3. Fonctions de Fukui et cartographie du potentiel électrostatique	185
V.4.4. Simulations de Monte Carlo	187
V.4.5. Simulations de dynamique moléculaire (MD)	187
V.4.6. Étude des interactions non covalentes	189
V.5. Mécanisme d'inhibition proposé	191
V.6. Analyse ADMET de l'inhibiteur de corrosion HBHC	193
Conclusion générale et perspectives	201

# **Introduction générale**

## 1. Contexte général

La corrosion métallique constitue un phénomène spontané et inévitable, responsable de pertes économiques considérables à l'échelle mondiale [1,2]. Elle affecte la performance, la sécurité et la durabilité des infrastructures métalliques et des installations industrielles [3].

L'acier au carbone, largement utilisé pour ses excellentes propriétés mécaniques, sa disponibilité et son faible coût [4,5], demeure néanmoins particulièrement vulnérable à la corrosion, notamment en milieu acide [6,7]. Ces environnements agressifs sont fréquemment rencontrés dans diverses opérations industrielles telles que le décapage, le nettoyage des installations, la stimulation des puits pétroliers ou encore l'élimination des dépôts calcaires [8,9]. Ces conditions accélèrent la dégradation de l'acier et limitent sa durée de vie en service.

Face à ce problème, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion apparaît comme l'une des stratégies les plus efficaces, simples et économiquement viables pour protéger les métaux. Ces substances, introduites en faibles concentrations dans le milieu corrosif, agissent principalement en formant un film protecteur adsorbé à la surface métallique, réduisant ainsi les réactions anodiques et cathodiques responsables de la dégradation du matériau [10,11].

Traditionnellement, les inhibiteurs sont classés en deux grandes catégories : les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs inorganiques. Les inhibiteurs organiques, souvent riches en hétéroatomes (N, O, S, P) et en systèmes conjugués, possèdent une forte affinité pour la surface métallique [12]. Leurs doublets d'électrons libres et leurs orbitales  $\pi$  favorisent l'adsorption, bloquant les sites actifs de corrosion [13]. Cependant, de nombreux inhibiteurs organiques conventionnels présentent des inconvénients liés à leur toxicité, leur faible biodégradabilité et leur impact environnemental [11]. Ces limites ont stimulé le développement de nouvelles molécules éco-compatibles, issues de sources naturelles ou obtenues par des procédés de synthèse verte.

En parallèle, l'émergence des nanotechnologies a ouvert de nouvelles perspectives dans le domaine de la protection anticorrosion [14-16]. Les nanomatériaux, en raison de leur grande surface spécifique, de leur réactivité chimique élevée et de leurs propriétés de passivation, se révèlent particulièrement efficaces. Parmi eux, l'oxyde de zinc (ZnO) attire une attention croissante pour ses qualités anticorrosives, antibactériennes et photoactives, combinées à une non-toxicité et un coût réduit [16,17].

La synthèse verte du ZnO à partir d'extraits végétaux représente une alternative durable aux méthodes chimiques classiques. Ce procédé permet d'obtenir des nanoparticules stables et performantes sans recourir à des solvants ou réactifs nocifs, tout en respectant les principes de la chimie verte [18,19].

### 2. Objectifs de l'étude

Dans ce contexte, le présent travail vise à évaluer l'efficacité inhibitrice de deux systèmes distincts pour la protection de l'acier doux A179 en milieu acide (HCl 1M) :

Un inhibiteur organique, le (E)-2-(2-hydroxybenzylidène)hydrazine-1-carboxamide (HBHC), et un nano-inhibiteur inorganique, constitué d'oxyde de zinc (ZnO) biosynthétisé à partir d'extraits de *Laurus Nobilis*.

Le choix du HBHC repose sur sa structure multifonctionnelle comportant plusieurs centres d'adsorption. Le groupement hydrazine (-NH-NH-) contient des atomes d'azote susceptibles de se coordonner aux orbitales vacantes du fer, tandis que le cycle aromatique benzylidène favorise les interactions  $\pi$ -électrons. Le substituant hydroxyle (-OH) renforce la polarité et la capacité de formation de liaisons hydrogène, et le groupe carboxamide (-CONH<sub>2</sub>) contribue à la stabilité du film protecteur. Ces caractéristiques confèrent au HBHC un fort potentiel inhibiteur. Bien que plusieurs dérivés hydrazidiques aient déjà montré leur efficacité, le HBHC n'a, à notre connaissance, jamais été étudié pour la protection de l'acier doux en milieu acide.

De son côté, le nano-inhibiteur à base de ZnO biosynthétisé à partir de *Laurus Nobilis* présente un double intérêt scientifique et environnemental. L'extrait végétal contient naturellement des molécules actives (phénols, flavonoïdes, tanins, huiles essentielles) capables de réduire les ions métalliques et de stabiliser les nanoparticules formées [20]. Ces composés bioactifs favorisent à la fois la formation et la stabilisation des nanoparticules, ainsi qu'une adsorption efficace sur la surface de l'acier, créant une barrière protectrice contre la corrosion. Ce procédé vert offre ainsi un matériau non toxique, biodégradable, économique et facilement reproductible, parfaitement adapté aux exigences de la chimie durable [21,22].

Afin d'évaluer et de comprendre les mécanismes d'action de ces inhibiteurs, une approche multidisciplinaire a été adoptée. Les études électrochimiques (polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique) permettront de déterminer les paramètres cinétiques et thermodynamiques du processus de corrosion. Les analyses de

surface (microscopie électronique à balayage SEM, spectroscopie EDX et cartographie élémentaire) serviront à caractériser la morphologie et la composition chimique des films formés.

En complément, des investigations théoriques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la dynamique moléculaire (MD) seront menées spécifiquement pour l'inhibiteur organique HBHC, afin de modéliser ses interactions à l'échelle atomique avec la surface métallique. Par ailleurs, des études ADMET permettront d'évaluer le profil environnemental et toxicologique de cette molécule.

### 3. Structure du manuscrit

Ce travail de thèse est organisé de manière à guider le lecteur depuis les fondements théoriques jusqu'aux résultats expérimentaux et numériques.

Le manuscrit s'articule autour de cinq chapitres principaux, offrant une progression logique depuis les bases conceptuelles jusqu'à l'analyse approfondie des résultats expérimentaux.

- **Introduction générale** : Présente le contexte, la problématique scientifique, les objectifs de la recherche ainsi que la méthodologie adoptée.
- **Chapitre I** : Revue bibliographique sur les approches nanotechnologiques appliquées à la protection anticorrosion.
- **Chapitre II** : Étude des inhibiteurs de corrosion organiques, leurs mécanismes d'action et les facteurs influençant leur efficacité.
- **Chapitre III** : Présentation du matériau étudié, du milieu électrolytique, des techniques expérimentales et des méthodes de caractérisation de surface.
- **Chapitres IV et V** : Présentation, discussion et interprétation des résultats obtenus concernant l'efficacité inhibitrice des deux composés inhibiteurs étudiés.
- **Conclusion générale** : Synthétise les principaux résultats, met en évidence les contributions scientifiques du travail et propose des perspectives pour de futures recherches dans le domaine de la protection anticorrosion verte.

## Références

- [1] M. A. Jafar Mazumder, « Global Impact of Corrosion: Occurrence, Cost and Mitigation », *Glob. J. Eng. Sci.*, vol. 5, n° 4, juin 2020, doi: 10.33552/GJES.2020.05.000618.
- [2] M. Komary, S. Komarizadehasl, N. Tošić, I. Segura, J. A. Lozano-Galant, et J. Turmo, « Low-Cost Technologies Used in Corrosion Monitoring », *Sensors*, vol. 23, n° 3, p. 1309, janv. 2023, doi: 10.3390/s23031309.
- [3] L. Di-Sarno et A. Majidian, « Seismic risk of typical ageing petrochemical steel structure in harsh atmospheric conditions », *Bull. Earthq. Eng.*, vol. 21, n° 9, p. 4615-4641, juill. 2023, doi: 10.1007/s10518-023-01702-1.
- [4] H. Wang, L. Cao, Y. Li, M. Schneider, E. Detemple, et G. Eggeler, « Effect of cooling rate on the microstructure and mechanical properties of a low-carbon low-alloyed steel », *J. Mater. Sci.*, vol. 56, n° 18, p. 11098-11113, juin 2021, doi: 10.1007/s10853-021-05974-3.
- [5] E. G. Zumba Novay, C. J. Santillan Mariño, D. E. Cuenca Pérez, et J. D. Espinoza Gallo, « Comparison of Properties (stress, resistance and deformation) between low and high carbon steel », *Rev. Tecnológica Cienc. Educ. Edw. Deming*, vol. 9, n° 1, p. 1-17, janv. 2025, doi: 10.37957/rfd.v9i1.141.
- [6] J. C. Fortes, A. T. Luís, M. Santisteban, et J. A. Grande, « A Time Series Proposal Model to Define the Speed of Carbon Steel Corrosion in an Extreme Acid Environment », *Materials*, vol. 18, n° 1, p. 27, déc. 2024, doi: 10.3390/ma18010027.
- [7] M. Javidi, H. Karimi Abadeh, F. Namazi, H. R. Yazdanpanah, et N. Shirvani Shiri, « A new perspective on the corrosion of carbon steels in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acid environments: Statistical analysis of corrosion mechanisms by response surface modeling », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 312, p. 128608, janv. 2024, doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.128608.
- [8] H.-M. Yang, « Role of Organic and Eco-Friendly Inhibitors on the Corrosion Mitigation of Steel in Acidic Environments—A State-of-Art Review », *Molecules*, vol. 26, n° 11, p. 3473, juin 2021, doi: 10.3390/molecules26113473.
- [9] Vincent Onuegu Izionworu, Wan Mohd Norsani Wan Nik, Mohammad Fakhratul Ridwan Zulkifli, Walid Daoudi, Mohd Sabri Mohd Ghazali, et Richard Victor James, « Corrosion inhibition of acid pickling—descaling-cleaning action on mild steel using aqueous hydroxyethyl

cellulose », *Int. J. Front. Eng. Technol. Res.*, vol. 6, n° 2, p. 045-053, avr. 2024, doi: 10.53294/ijfetr.2024.6.2.0032.

[10] A. A. Al-Amiery, W. N. R. W. Isahak, et W. K. Al-Azzawi, « Corrosion Inhibitors: Natural and Synthetic Organic Inhibitors », *Lubricants*, vol. 11, n° 4, p. 174, avr. 2023, doi: 10.3390/lubricants11040174.

[11] D.-I. (Gheorghe) Răuță, E. Matei, et S.-M. Avramescu, « Recent Development of Corrosion Inhibitors: Types, Mechanisms, Electrochemical Behavior, Efficiency, and Environmental Impact », *Technologies*, vol. 13, n° 3, p. 103, mars 2025, doi: 10.3390/technologies13030103.

[12] D. K. Verma, Y. Dewangan, A. K. Dewangan, et A. Asatkar, « Heteroatom-Based Compounds as Sustainable Corrosion Inhibitors: An Overview », *J. Bio-Tribo-Corros.*, vol. 7, n° 1, p. 15, mars 2021, doi: 10.1007/s40735-020-00447-7.

[13] H. Assad et A. Kumar, « Understanding functional group effect on corrosion inhibition efficiency of selected organic compounds », *J. Mol. Liq.*, vol. 344, p. 117755, déc. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117755.

[14] A. Shmait, R. Awad, H. T. Rahal, M. Azouri, et A. M. Abdel-Gaber, « Studies on coatings containing nano-zinc oxide for steel protection », *Mater. Corros.*, vol. 72, n° 5, p. 859-867, mai 2021, doi: 10.1002/maco.202012010.

[15] B. T. S. AL-Mosawi, M. M. Sabri, et M. A. Ahmed, « Synergistic effect of ZnO nanoparticles with organic compound as corrosion inhibition », *Int. J. Low-Carbon Technol.*, vol. 16, n° 2, p. 429-435, mai 2021, doi: 10.1093/ijlct/ctaa076.

[16] S. N. H. Azmi et M. Alam, « Exploring the Anti-Corrosion, Photocatalytic, and Adsorptive Functionalities of Biogenically Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles », *Inorganics*, vol. 12, n° 7, p. 199, juill. 2024, doi: 10.3390/inorganics12070199.

[17] A. K. Mandal et al., « Current Research on Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Biomedical Applications », *Nanomaterials*, vol. 12, n° 17, p. 3066, sept. 2022, doi: 10.3390/nano12173066.

[18] R. Hamed, R. Z. Obeid, et R. Abu-Huwajj, « Plant mediated-green synthesis of zinc oxide nanoparticles: An insight into biomedical applications », *Nanotechnol. Rev.*, vol. 12, n° 1, p. 20230112, sept. 2023, doi: 10.1515/ntrev-2023-0112.

- [19] M. Y. Al-darwesh, S. S. Ibrahim, et M. A. Mohammed, « A review on plant extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles and their biomedical applications », *Results Chem.*, vol. 7, p. 101368, janv. 2024, doi: 10.1016/j.rechem.2024.101368.
- [20] Naima Layachi , Amel Berrezeg, « Phytochemical Composition, Antioxidant, and Anti-Inflammatory Activities of *Laurus nobilis* Leaf Extracts Using Solvent Fractionation », *J. Angiother.*, vol. 9, n° 1, p. 1-8, janv. 2025, doi: 10.25163/angiotherapy.9110175.
- [21] E. Önem, F. Mert SiVri, S. Akkoç, C. Çirrik, et A. Ezer, « Biosynthesis of ZnO nanoparticles using *Laurus nobilis* leaf extract and investigation of antiproliferative and antibacterial activity potential », *Int. J. Second. Metab.*, vol. 10, n° 3, p. 414-424, août 2023, doi: 10.21448/ijsm.1266244.
- [22] F. Mert Sivri, S. Akkoc, E. Önem, et E. Uysal, « Biosynthesis of Ag nanoparticles using *Laurus nobilis* leaf extract and biomedical applications », *Inorg. Nano-Met. Chem.*, vol. 55, n° 9-10, p. 1072-1079, oct. 2025, doi: 10.1080/24701556.2024.2358339.

**Partie A**  
**Aspect théorique**

# **Chapitre I**

## **Approches nanotechnologiques pour l'inhibition de la corrosion**

## I.1. Introduction

La corrosion constitue l'un des phénomènes les plus destructeurs auxquels sont confrontés les matériaux métalliques utilisés dans les milieux industriels et environnementaux. Elle résulte de réactions électrochimiques spontanées conduisant à la dégradation progressive du métal par interaction avec son environnement. Ce processus, souvent inévitable, provoque non seulement des pertes économiques considérables, mais également des risques de défaillance structurelle et de contamination environnementale.

Face à ce problème, l'une des stratégies les plus efficaces et les plus étudiées demeure l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion, substances ajoutées en faible concentration à un milieu agressif pour réduire la vitesse de dissolution du métal. Depuis plusieurs décennies, les inhibiteurs inorganiques ont occupé une place prépondérante dans la protection anticorrosive des aciers, des alliages d'aluminium et du cuivre, notamment dans les environnements acides et salins.

Cependant, les composés inorganiques traditionnellement employés, tels que les chromates, nitrites ou phosphates, présentent de sérieuses limites environnementales et toxicologiques [1,2]. Leur caractère oxydant, parfois carcinogène, et leur persistance dans les écosystèmes ont conduit à un désintérêt progressif et à la recherche de solutions plus durables.

Dans ce contexte, les avancées de la nanotechnologie et de la chimie verte ont ouvert de nouvelles perspectives. L'émergence de nanoparticules d'oxydes métalliques, en particulier l'oxyde de zinc (ZnO), offre une alternative prometteuse. Ces matériaux présentent une forte stabilité, une surface spécifique élevée et une capacité d'interaction accrue avec les surfaces métalliques. Mieux encore, leur biosynthèse à partir d'extraits végétaux s'inscrit dans une approche écoresponsable respectant les principes du développement durable [3-5].

Parallèlement, l'émergence des nanomatériaux a ouvert de nouvelles perspectives dans le domaine de la protection anticorrosion [6-8]. Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) ont attiré une attention particulière en raison de leurs propriétés uniques, notamment leur stabilité chimique, leur capacité d'adsorption, leur conductivité modérée et leur compatibilité écologique [9,10]. En combinant ces caractéristiques avec la richesse biochimique des extraits végétaux, la biosynthèse verte des nanoparticules de ZnO offre une alternative prometteuse, conciliant efficacité inhibitrice, durabilité et respect des normes environnementales [6,8,11].

En somme, l'intégration de la nanotechnologie verte dans le domaine de la corrosion constitue une étape déterminante vers le développement de solutions anticorrosion écologiquement sûres, hautement performantes et durables.

Le présent chapitre a pour objectif de présenter les nanoparticules et leurs principaux procédés de synthèse, avant de se concentrer sur la biosynthèse verte de l'oxyde de zinc (ZnO). Il vise également à élucider les mécanismes d'inhibition de la corrosion mis en œuvre par ces nanomatériaux, à identifier les facteurs influençant leur efficacité inhibitrice, et à illustrer, à travers quelques travaux récents, le potentiel des ZnO nanoparticules comme inhibiteurs de corrosion prometteurs.

## **I.2. Les nanoparticules**

### **I.2.1. Définition**

Une nanoparticule ou particule ultrafine est une combinaison de quelques centaines à quelques milliers d'atomes qui forme un objet de taille nanométrique.

L'une des propriétés fondamentales des nanomatériaux réside dans leurs dimensions extrêmement réduites, généralement exprimées en nanomètres (nm). Un nanomètre correspond à un millionième de millimètre, soit environ cent mille fois plus petit que le diamètre moyen d'un cheveu humain.

Les nanoparticules peuvent se former naturellement dans l'environnement ou être synthétisées artificiellement à partir de différents éléments chimiques, tels que le carbone ou certains minéraux comme l'argent.

Par définition, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm, ce qui lui confère des propriétés physiques, chimiques et mécaniques particulières. En raison de leur taille nanométrique, ces matériaux sont invisibles à l'œil nu et indétectables par les microscopes optiques classiques, nécessitant le recours à des techniques de caractérisation avancées telles que la microscopie électronique pour leur observation et leur étude détaillée [12].

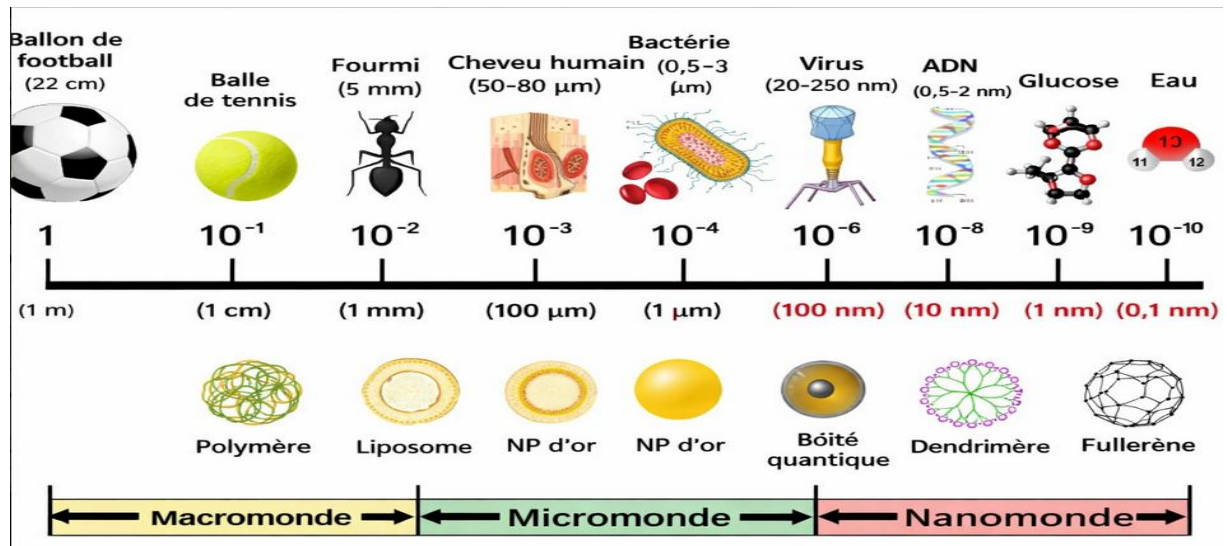


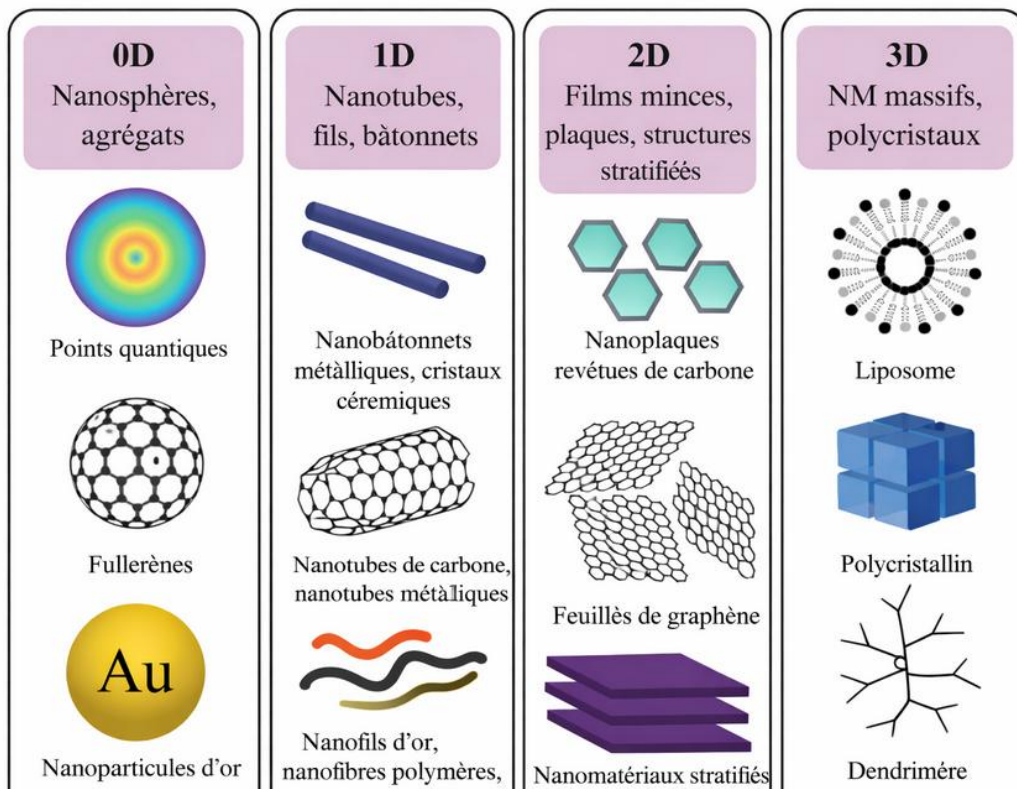
Fig. I.1. Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celle des principales structures [12].

La petite taille des particules leur donne des caractéristiques extrêmement bénéfiques. La Fig. I.1 présente la variété de tailles des nanoparticules en comparaison avec celle des principales structures. Certaines de ces caractéristiques découlent de l'augmentation considérable de la surface lorsqu'un matériau en poudre est transformé en particules de quelques nanomètres de diamètre. La croissance de la surface provoquera une augmentation du taux de réactions éventuelles à la surface du matériau [13,14]. Les petites dimensions des nanomatériaux permettent aussi de créer des mélanges intimes avec d'autres matériaux afin d'améliorer leurs caractéristiques [15,16].

La classification des nano-objets basée sur leur dimensionnalité est un aspect fondamental de la nanotechnologie, car elle influence directement leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications potentielles. Cette classification distingue les matériaux en fonction du nombre de leurs dimensions qui se situent à l'échelle nanométrique (généralement entre 1 et 100 nanomètres).

Les nanoparticules (0D) sont des matériaux dont les trois dimensions (longueur, largeur et hauteur) sont confinées à l'échelle nanométrique [17]. Elles sont souvent de forme sphérique ou quasi sphérique, bien que des morphologies variées comme des agrégats atomiques, des points quantiques ou des fullerènes existent également [18]. Les propriétés des nanoparticules sont fortement influencées par leur taille, ce qui conduit à des effets de confinement quantique et à des ratios surface/volume élevés [19,20].

Les nanobâtonnets, les nanofils et les nanotubes (1D) sont des matériaux qui possèdent deux dimensions à l'échelle nanométrique et une troisième dimension significativement plus grande, souvent à l'échelle micrométrique [17]. Cette morphologie allongée leur confère des propriétés électroniques et mécaniques uniques. Les nanotubes de carbone, par exemple, sont des molécules cylindriques de carbone reconnues pour leur conductivité électrique élevée, leur grande résistance mécanique et leurs propriétés thermiques [18,21]. Les nanofils et nanobâtonnets métalliques, polymériques ou céramiques sont utilisés dans diverses applications, allant de la détection à l'électronique [18]. Des études ont montré que des nanobâtonnets de ZnO peuvent être synthétisés par des méthodes assistées par micro-ondes, avec une augmentation de leurs dimensions (diamètre et longueur) en fonction de la puissance de synthèse [22]. Les nanobâtonnets magnétiques de titane (Fe-TiO<sub>2</sub>) sont également explorés pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM) et la photothérapie anticancéreuse [23].



**Fig I.2. Classification des nano-objets selon leur degré de dimension nanométrique [18].**

Les nanofilms ou nanocouches (2D) sont caractérisés par une seule dimension (leur épaisseur) à l'échelle nanométrique, tandis que les deux autres dimensions s'étendent sur des échelles macroscopiques [17]. Le graphène, une seule couche d'atomes de carbone agencés en réseau hexagonal, est l'exemple le plus emblématique de matériau 2D, offrant des propriétés

électriques, mécaniques et thermiques extraordinaires [18,21]. Ces matériaux sont utilisés dans les revêtements anti-corrosion, les isolants pour dispositifs électroniques et l'électronique flexible [24]. Les nanoplates revêtues de carbone et d'autres nanomatériaux stratifiés sont également des exemples de matériaux 2D avec des propriétés de surface uniques [18].

Enfin, les nanocomposites (3D) sont des matériaux hétérogènes composés de deux ou plusieurs phases, dont au moins une a des dimensions nanométriques [25,26]. L'intégration de nanomatériaux dans une matrice polymère ou inorganique permet d'obtenir des propriétés améliorées, telles qu'une résistance mécanique, thermique ou électrique accrue, par rapport aux matériaux conventionnels [26,27]. Ces matériaux peuvent être des composites polymère-métal, des aérogels ou des structures poreuses [25]. La formation de super-réseaux (superlattices) à partir de nanoparticules inorganiques greffées sur des polymères est un exemple de nanocomposite 3D ordonné, offrant des propriétés collectives distinctes de celles des nanoparticules individuelles [28].

## **I.2.2. Types des nanoparticules**

Les nanoparticules sont divisées en diverses catégories en fonction de leur morphologie, de leur taille et de leur forme.

### **I.2.2.1. Nanoparticules céramiques**

Les nanoparticules de céramique, également connues sous le nom de solides inorganiques non métalliques, sont synthétisées par chauffage ou refroidissement successif. Elles peuvent avoir une forme polycristalline, amorphe, poreuse, dense ou creuse [29,30].

### **I.2.2.2. Nanoparticules biologiques ou bio nanoparticules.**

Les nanoparticules biologiques, également appelées bios, sont des ensembles d'atomes ou de molécules préparés dans le système biologique, avec une taille d'au moins 1 à 100 nm. Elles jouent un rôle clé dans la communication cellulaire, le transport de biomolécules et présentent un fort potentiel biomédical. Les nanoparticules biologiques sont des nanoparticules naturelles qui peuvent être classées en deux catégories : la structure intracellulaire et la structure extracellulaire [31,32].

### **I.2.2.3. Nanoparticules organiques.**

Les nanoparticules organiques, aussi appelées nanoparticules polymères, sont des systèmes colloïdaux de taille nanométrique (1–1000 nm) constitués de polymères naturels ou

synthétiques. Elles se présentent principalement sous forme de nanosphères ou de nanocapsules, ce qui les rend particulièrement adaptées à l'administration ciblée de médicaments [33,34].

#### **I.2.2.4. Nanoparticules inorganiques.**

Les nanoparticules inorganiques sont des particules nanométriques ne contenant pas d'atomes de carbone, souvent à base de métaux (argent, or, cuivre), d'oxydes ou de silice. Elles sont reconnues pour leur stabilité chimique, leur potentiel hydrophile et leur faible toxicité dans certaines conditions, mais ces propriétés dépendent fortement de leur composition et de leur surface [35,36].

La classification des nanoparticules inorganiques se fait en nanoparticules de métal et d'oxyde métallique.

##### **I.2.2.4.1. Nanoparticules métalliques.**

Les propriétés des nanoparticules métalliques sont particulières en raison de leur taille réduite : caractéristiques de surface, charge de surface, taille des pores, densité de charge de surface, structure (cristalline et amorphe), formes (sphériques, en bâtonnets, hexagonales, tétraogonales, cylindriques et irrégulières), couleur et facteur environnemental (lumière du soleil, humidité, air et chaleur) [37,38].

##### **I.2.2.4.2. Nanoparticules d'oxyde métallique.**

Les nanoparticules d'oxyde métallique sont des particules nanométriques composées d'atomes métalliques associés à l'oxygène. Elles sont généralement des semi-conducteurs et incluent des exemples courants comme l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>), l'oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), l'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), l'oxyde de cérium (CeO<sub>2</sub>) et l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) [39,40].

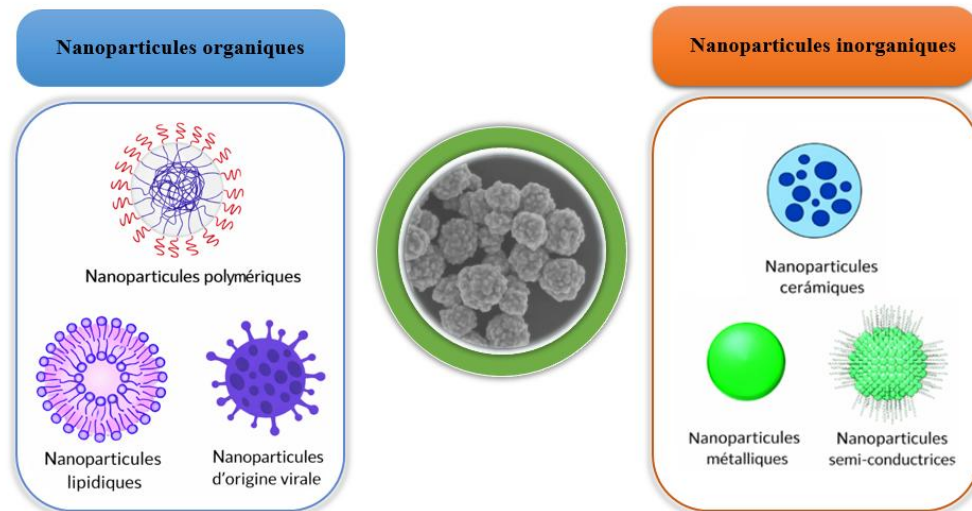


Fig I.3. Différents types de nanoparticules [41].

### I.2.3. Caractéristiques des nanoparticules

Les propriétés des nanoparticules diffèrent considérablement de celles des atomes ou d'autres matériaux. Elles sont propres à eux et nous permettent de les trier en fonction de :

#### I.2.3.1. La taille

La taille des particules joue un rôle essentiel dans leur réactivité ainsi que dans leurs propriétés optiques, mécaniques et catalytiques, en raison de la très petite dimension des nanoparticules [42], deux types de dispersion sont distingués :

- **Mono dispersion**

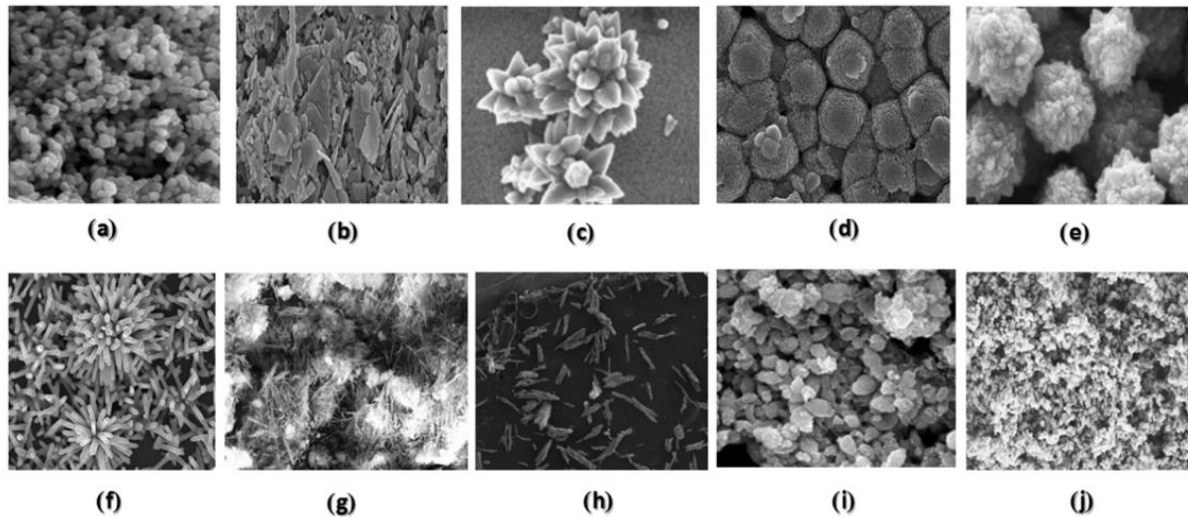
Un échantillon monodisperse contient des particules de taille uniforme. Cela permet d'obtenir des propriétés homogènes, une meilleure reproductibilité et des performances optimisées [43].

- **Poly dispersion**

Un échantillon polydisperse présente une large gamme de tailles. Cela peut entraîner des propriétés moins prévisibles, une diminution de l'efficacité (par exemple, en catalyse ou en transfert thermique) et une hétérogénéité fonctionnelle [44].

#### I.2.3.2. La forme

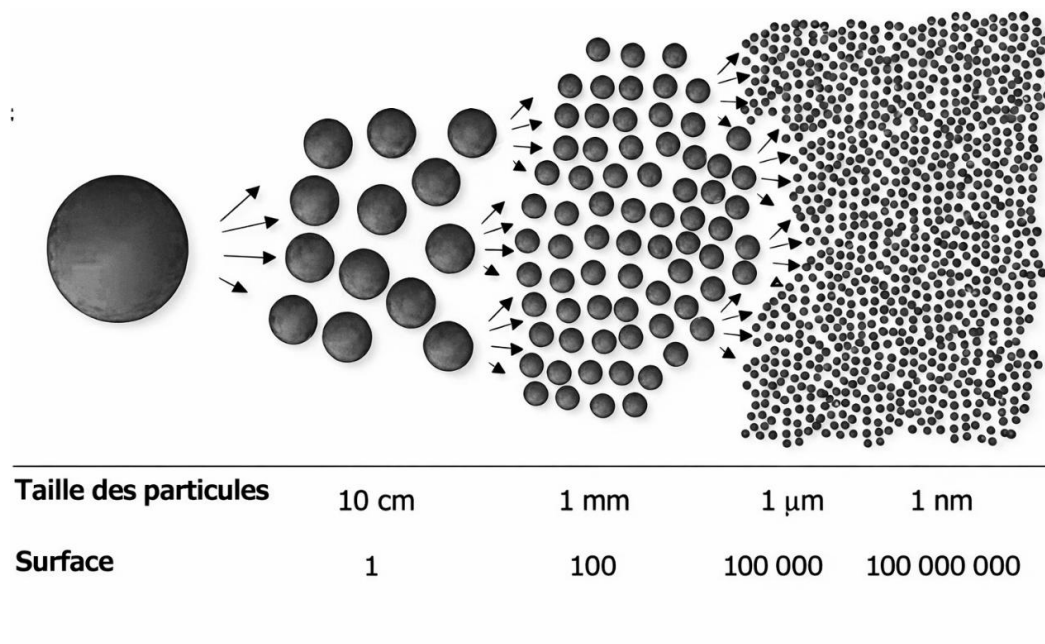
La forme des nanoparticules est extrêmement variée (sphériques, tubes, plaques, bâtonnets, étoiles, etc.), ce qui rend leur classification complexe. Cette diversité de formes influence fortement leurs propriétés physiques, leur comportement biologique et leur efficacité dans diverses applications [45,46].



**Fig. I.4. Différentes morphologies des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) :** (a) sphérique, (b) triangulaire, (c) en forme de fleur, (d) en forme de tache, (e) en forme de chou-fleur, (f) hexagonale, (g) en forme d'aiguille, (h) en forme de flocons et de bâtonnets, (i) en forme de feuillet, et (j) cylindrique [10].

#### I.2.3.3. Surface spécifique.

La surface spécifique des nanoparticules joue un rôle déterminant dans leurs propriétés globales. En raison de leur grande surface d'échange, elles présentent une réactivité chimique et catalytique nettement supérieure à celle des matériaux de plus grande taille, car un plus grand nombre d'atomes sont disponibles pour interagir avec l'environnement. Cette surface importante confère également aux nanoparticules des propriétés physico-chimiques uniques, telles qu'une énergie de surface élevée, une capacité d'adsorption accrue et des interactions moléculaires particulières, qui dépendent étroitement de la nature et de la structure de leur surface. Par ailleurs, ces propriétés peuvent être modulées par des traitements chimiques ou par la fixation de ligands spécifiques, permettant ainsi d'optimiser la stabilité, la dispersion, la sélectivité catalytique ou encore la biocompatibilité des nanoparticules [47,48].



**Fig. I.5. Effet de la diminution de la taille des particules sur l'augmentation du rapport surface/volume [49].**

#### I.2.3.4. L'agglomération des nanoparticules.

Les nanoparticules ont une forte tendance à s'associer pour former des structures plus grandes, appelées agrégats ou agglomérats. La distinction principale réside dans la nature des forces qui les maintiennent : les agrégats sont liés par des liaisons chimiques fortes (covalentes, métalliques), tandis que les agglomérats sont maintenus par des forces physiques faibles (Van der Waals, électrostatiques) [49,50]. Les NPs peuvent plus ou moins s'agréger ou s'agglomérer dans des liquides ou dans l'air (Fig. I.6) et former des structures complexes pouvant atteindre des dimensions de plusieurs microns.

##### ➤ Mécanismes d'agglomération et d'agrégation

- **Agglomération** : Processus courant où les nanoparticules s'assemblent via des forces physiques faibles, formant des structures réversibles et souvent poreuses. Les agglomérats peuvent se dissocier dans certains milieux (eau, air) [50].
- **Agrégation** : Formation de structures plus stables et irréversibles, où les particules sont soudées par des liaisons chimiques fortes. Les agrégats conservent moins les propriétés de surface des nanoparticules individuelles [50].

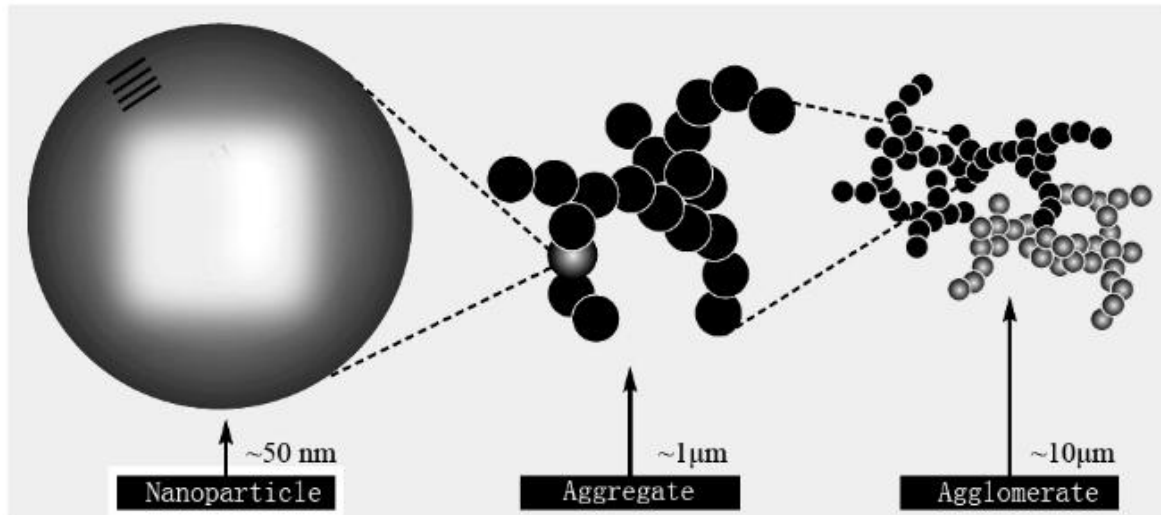
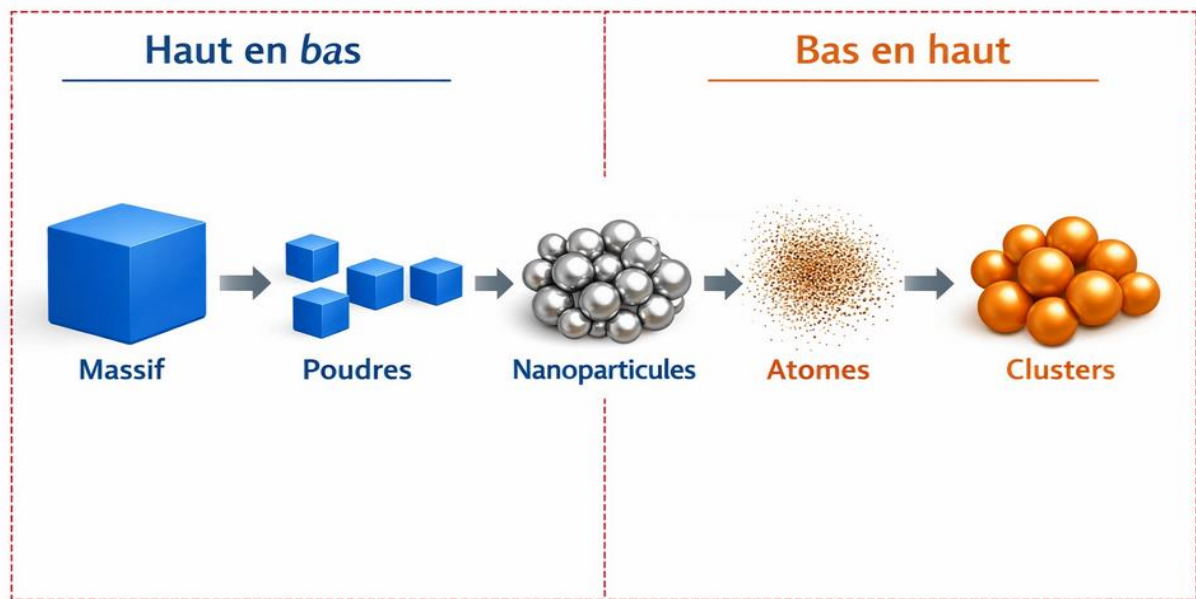


Fig I.6: Différentes formes de regroupement des Nanoparticules [51].

### I.3. Procédés de synthèse des nanoparticules

La synthèse des nanoparticules repose principalement sur deux grandes approches : la méthode ascendante « bottom-up », qui assemble des atomes ou molécules pour former des nanoparticules, et la méthode descendante « top-down », qui fragmente un matériau massif en particules nanométriques. La méthode ascendante implique la création de nano-objets atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. Les atomes, les molécules ou les agrégats sont assemblés de manière précise et contrôlée, ce qui permet de produire des matériaux dont la structure est totalement maîtrisée. La technique descendante implique de réduire la taille des objets déjà existants de taille micro ou macrométrique afin de se rapprocher des dimensions nanométriques. Les deux méthodes offrent la possibilité d'obtenir des nanoparticules, mais la méthode ascendante est la technique privilégiée par les chimistes car elle permet un contrôle beaucoup plus strict de l'architecture et des tailles des nanoparticules formées[52,53].

Le broyage mécanique, l'électro-explosion, l'ablation et le sputtering sont des exemples de techniques top-down. En revanche, les approches bottom-up intègrent des processus biologiques, chimiques et physiques, tous essentiels à la création des nanoparticules.



**Fig. I.7. Schéma des approches “top-down” et “bottom-up” de synthèse des nanoparticules (NPs) [54].**

Les méthodes actuelles de production de nanomatériaux peuvent être réparties en trois catégories principales :

### I.3.1. Procédés par voie physique.

Les procédés physiques utilisant la phase vapeur sont largement employés pour produire des nanoparticules de haute pureté et de taille contrôlée. Ces méthodes reposent sur l'extraction d'atomes ou de clusters à partir d'un matériau source par chauffage, fusion, bombardement électronique, ablation ou pyrolyse laser, suivie d'une condensation rapide en phase gazeuse [55,56].

Il existe une autre méthode pour obtenir des nanopoudres en utilisant l'effet de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. L'avantage de cette technique réside dans son caractère non polluant et sa capacité à produire en continu des poudres de toutes natures.

Il est possible d'obtenir des nanotubes de carbone en utilisant différentes méthodes telles que l'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition catalytique [56,57].

Finalement, il est possible de produire des couches minces d'une épaisseur nanométrique en utilisant la méthode PVD (Physical Vapor Deposition) ou en utilisant la croissance épitaxiale [58].

### I.3.2. Procédés par voie mécanique

Les procédés mécaniques "top-down" sont des méthodes majeures pour la production de nanomatériaux, permettant la réduction de particules micrométriques à l'échelle nanométrique par des actions mécaniques intenses [59]. Ces techniques présentent l'avantage de produire des quantités importantes de nanomatériaux tout en assurant un bon contrôle de la microstructure.

#### a. Broyage à haute énergie ou mécanosynthèse

La mécanosynthèse, ou broyage à haute énergie, consiste à soumettre des poudres métalliques ou céramiques micrométriques à des impacts répétés dans des broyeurs à boulets ou planétaires. Ce procédé provoque des déformations plastiques, des ruptures et des soudures successives des particules, favorisant la formation de structures nanométriques homogènes et de nano-précipités dans la matrice [60]. Cette méthode permet d'obtenir des nanopoudres métalliques, d'oxydes ou de composites à l'échelle du kilogramme à la tonne, ce qui la rend adaptée à la production industrielle.

#### b. Consolidation et densification

Pour transformer les poudres nanométriques en matériaux massifs, il est nécessaire de passer par une étape de consolidation et de densification. Ce processus comprend généralement deux phases : le compactage et le frittage. Le compactage peut s'effectuer à froid, soit à sec, soit avec l'ajout d'un lubrifiant ou d'un solvant dans le cadre du pressage humide, une méthode particulièrement adaptée aux matériaux céramiques tels que les oxydes. Cette technique facilite la mise en forme tout en limitant les contraintes mécaniques [61]. Le frittage, réalisé à haute température, permet ensuite d'assurer la cohésion du matériau par diffusion atomique entre les grains, entraînant une réduction de la porosité et une augmentation de la densité [62]. Dans certains procédés avancés, comme la compression isostatique à chaud (CIC), les opérations de compactage et de frittage sont menées simultanément afin d'améliorer la densification. Le principal enjeu de cette étape consiste à maîtriser la croissance des grains, afin de préserver les propriétés spécifiques des nanomatériaux [62,63].

#### c. Techniques de forte déformation

Les techniques de déformation plastique sévère représentent une approche alternative et efficace pour obtenir des structures nanocristallines. Elles consistent à soumettre les matériaux, qu'il s'agisse de métaux, de céramiques ou de composés intermétalliques, à de fortes

déformations par torsion, extrusion ou laminage sous haute pression. Ces procédés entraînent une fragmentation progressive des grains cristallins jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Le raffinement de la structure ainsi obtenu se traduit généralement par une amélioration significative des propriétés mécaniques, notamment la dureté, la ductilité et la résistance à la rupture, tout en conservant une microstructure homogène [64,65].

### **I.3.3. Procédés par voie chimique**

#### **II.3.3.1. Les techniques sol-gel**

La méthode sol-gel repose sur la transformation de précurseurs métalliques (souvent des alcooxydes ou des sels métalliques) dissous dans un solvant (eau ou alcool) en un gel par des réactions d'hydrolyse et de condensation. Après séchage et éventuellement calcination, on obtient des poudres, films, fibres, monolithes ou revêtements nanostructurés [66]. Ce procédé permet un contrôle précis de la composition chimique, de la taille des particules et de la porosité, grâce à des conditions douces (basses températures) et à la possibilité d'ajuster les paramètres de synthèse (pH, température, nature des précurseurs) [66,67].

Les techniques sol-gel sont largement utilisées pour la synthèse de céramiques inorganiques, de matériaux vitreux, amorphes et nanostructurés, ainsi que d'oxydes multicomposés. Ce procédé permet d'obtenir des matériaux homogènes à l'échelle moléculaire, avec un excellent contrôle de la composition et de la microstructure. Grâce à sa grande flexibilité, la méthode sol-gel est employée pour la fabrication de revêtements minces, de fibres, de membranes, de verres optiques, de capteurs, de catalyseurs et de matériaux fonctionnels avancés. Elle est particulièrement appréciée pour la production de nanomatériaux et de films transparents présentant des propriétés mécaniques, optiques et chimiques améliorées [68,69].

#### **I.3.3.2. Méthode hydrothermale**

La synthèse hydrothermale s'effectue exclusivement dans un autoclave, utilisant l'eau comme solvant, sans recourir à des solvants organiques ni à des traitements supplémentaires comme le broyage ou la calcination [70,71]. Cette méthode permet la formation de nanomatériaux à des températures relativement basses, tout en offrant un contrôle précis sur la taille, la forme et la morphologie des cristaux en ajustant la composition initiale, la température, la pression, le pH et la durée du procédé [72,73]. Le procédé favorise la croissance de cristaux homogènes, hautement cristallins et de grande pureté.

### I.3.3.3. Méthodes vertes

La synthèse verte des nanoparticules repose sur l'utilisation de sources biologiques renouvelables (plantes, micro-organismes, algues, champignons, lichens) capables d'assurer à la fois la réduction des ions métalliques et la stabilisation des particules formées, sans recourir à des agents chimiques toxiques ni à des conditions extrêmes [74,75]. Les biomolécules naturelles (protéines, polyphénols, flavonoïdes, enzymes, polysaccharides) agissent comme agents réducteurs et stabilisants, permettant la formation de nanoparticules de taille, forme et stabilité contrôlées [74,76].

## I.4. Nanoparticules d'oxyde de Zinc : Synthèse et application en inhibition de la corrosion

Les nanoparticules d'oxydes métalliques représentent une classe importante de nanomatériaux constitués de métaux combinés à l'oxygène, dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm. Elles se distinguent par leurs propriétés physico-chimiques, optiques, électriques, magnétiques et catalytiques uniques, découlant des effets quantiques et de surface prédominants à l'échelle nanométrique. Leur grande surface spécifique favorise une réactivité chimique accrue et une adsorption efficace des molécules environnantes, rendant ces particules particulièrement utiles dans la photocatalyse, la dégradation de polluants, la conversion d'énergie, la biomédecine ou encore les capteurs. Les oxydes les plus étudiés comprennent le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), l'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}$ ) et l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ). Chacun présente des caractéristiques spécifiques : le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{ZnO}$  sont d'excellents semi-conducteurs utilisés en photocatalyse et protection UV, tandis que les oxydes de fer possèdent des propriétés magnétiques exploitées en imagerie médicale ou en dépollution. La morphologie, la taille cristalline et la structure de surface influencent fortement leurs performances et leur stabilité, ce qui fait de la maîtrise de leurs méthodes de synthèse (sol-gel, hydrothermale, précipitation, etc.) un enjeu essentiel pour le développement de nouveaux matériaux fonctionnels.

Les nanoparticules d'oxydes métalliques peuvent être synthétisées par diverses méthodes, telles que la précipitation chimique, le procédé sol-gel, la synthèse hydrothermale, ou encore des approches plus récentes de synthèse verte utilisant des extraits végétaux ou des agents biologiques naturels. Ces procédés permettent de contrôler finement la morphologie, la taille cristalline et la distribution granulométrique des particules, paramètres essentiels pour optimiser leurs propriétés fonctionnelles. Dans le cadre de cette étude, l'accent est mis sur la synthèse

verte, une approche écoresponsable qui vise à remplacer les réactifs chimiques toxiques par des substances naturelles, contribuant ainsi à la réduction de l'impact environnemental et à la valorisation de ressources renouvelables dans la production de nanoparticules d'oxyde métalliques [77-79].

#### **I.4.1. Synthèse verte des nanoparticules d'oxydes de Zinc**

Les oxydes de Zinc occupent une place essentielle dans de nombreux domaines industriels grâce à ses propriétés multiples, encore améliorées lorsqu'il est élaboré à l'échelle nanométrique. Toutefois, les préoccupations croissantes liées à la durabilité et à l'impact environnemental ont conduit à la mise au point de procédés de synthèse plus écologiques [80].

Les nanoparticules d'oxyde de zinc peuvent être élaborées via divers procédés physiques et chimiques par exemple le sol-gel, la coprécipitation ou le dépôt en phase vapeur [81,82]. Cependant, ces méthodes comportent des inconvénients majeurs : elles consomment beaucoup d'énergie, requièrent souvent des réactifs nocifs et peuvent engendrer des sous-produits polluants [83,84]. Pour surmonter ces limites, la synthèse verte constitue aujourd'hui une stratégie de choix. Elle exploite des systèmes biologiques, extraits de plantes, champignons, bactéries ou algues, afin de produire des nanoparticules de façon plus sûre, économique et respectueuse de l'environnement.

La biosynthèse verte des nanoparticules d'oxyde de zinc repose sur l'utilisation de ressources naturelles renouvelables, en particulier les extraits de plantes, qui agissent à la fois comme agents réducteurs et stabilisants. Cette méthode exploite les biomolécules présentes dans les matrices végétales, telles que les flavonoïdes, les tanins ou les protéines, pour favoriser la formation des nanoparticules dans un milieu aqueux, sous des conditions douces de température et de pH [85-87]. Cette approche s'inscrit dans le cadre de la chimie durable, visant à réduire l'empreinte écologique du processus de synthèse, tout en assurant la qualité, la pureté et les propriétés fonctionnelles des nanoparticules produites. Cette approche présente plusieurs atouts, dont la réduction de l'impact écologique et l'amélioration de la biocompatibilité des nanoparticules obtenues. La composition phytochimique des extraits végétaux joue un rôle déterminant dans la cinétique de formation et la stabilité des ZnO-NPs. Chaque espèce végétale possède un profil chimique unique qui influence la taille, la morphologie et la distribution des particules, faisant du choix de la plante un paramètre crucial dans la conception d'inhibiteurs de corrosion à base de ZnO biosynthétisé [88,89].

Les extraits végétaux sont riches en composés bioactifs tels que les polyphénols, flavonoïdes, tanins, alcaloïdes, protéines, enzymes et sucres réducteurs, capables d'interagir avec les ions métalliques en solution [90,91]. La synthèse débute généralement par le mélange d'une solution aqueuse d'un sel de métal, nitrate, acétate ou chlorure, avec l'extrait végétal filtré. Les molécules réductrices présentes dans l'extrait convertissent les ions  $M^{+n}$  en espèces intermédiaires, initiant la nucléation et la croissance des nanoparticules d'oxyde de zinc. Simultanément, les composés organiques assurent la stabilisation colloïdale en empêchant l'agglomération excessive et en contrôlant la taille ainsi que la forme des particules [90,92].

#### **I.4.1.1. Types d'extraits de plantes utilisés pour la synthèse verte**

Des extraits de plantes ont été produits à partir de différentes parties, les graines, les feuilles et les fleurs, pour étudier leurs capacités à synthétiser les NPs, chacun offrant des avantages spécifiques en fonction de leur profil phytochimique unique [93,94]:

##### **a) Extraits de feuilles**

Les feuilles de plantes telles que Aloe vera, Moringa oleifera et Eucalyptus ont été largement utilisées en raison de leur forte teneur en antioxydants et en polyphénols, qui facilitent la réduction et la stabilisation efficaces des nanoparticules d'oxydes métallique [95-97].

##### **b) Extraits de fruits**

Des fruits comme le citron, l'orange et le raisin sont riches en acide citrique, flavonoïdes et acide ascorbique, ce qui rend leurs extraits d'excellents agents réducteurs pour la synthèse des nanoparticules. Ces extraits conduisent souvent à des nanoparticules présentant des propriétés antibactériennes et antioxydantes améliorées [98-100].

##### **c) Extraits de fleurs**

Des fleurs telles que Hibiscus rosa-sinensis et Bougainvillea sont utilisées pour leurs divers composés bioactifs, notamment les flavonoïdes et anthocyanines, qui aident à la formation et à la stabilisation des nanoparticules [101,102].

### d) Extraits d'écorce

L'écorce d'arbres comme Cinnamon (Cannelle) et Neem (Margousier) contient des tanins et d'autres composés phénoliques qui réduisent efficacement les ions zinc et stabilisent les nanoparticules obtenues, offrant des applications potentielles dans les domaines antimicrobiens et thérapeutiques [103,104].

### e) Extraits de racines

Les racines de plantes telles que le gingembre et le curcuma sont reconnues pour leur forte concentration en composés bioactifs comme la curcumine et le gingérol, qui contribuent à la synthèse de nanoparticules de ZnO aux activités biologiques puissantes [105,106].

### f) Extraits de graines

Les graines de plantes telles que le fenugrec et le lin sont riches en protéines et huiles essentielles, qui agissent comme agents de couverture (capping agents), favorisant la formation de nanoparticules de ZnO stables et uniformes.

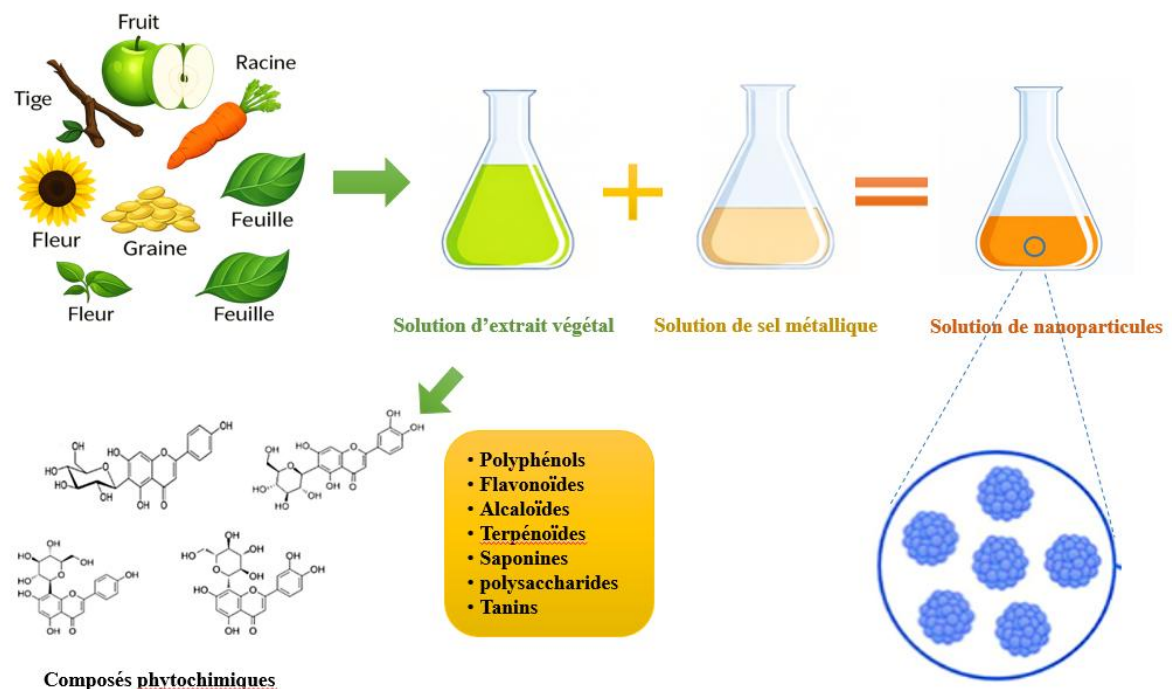


Fig.I.8. Synthèse verte des nanoparticules [75].

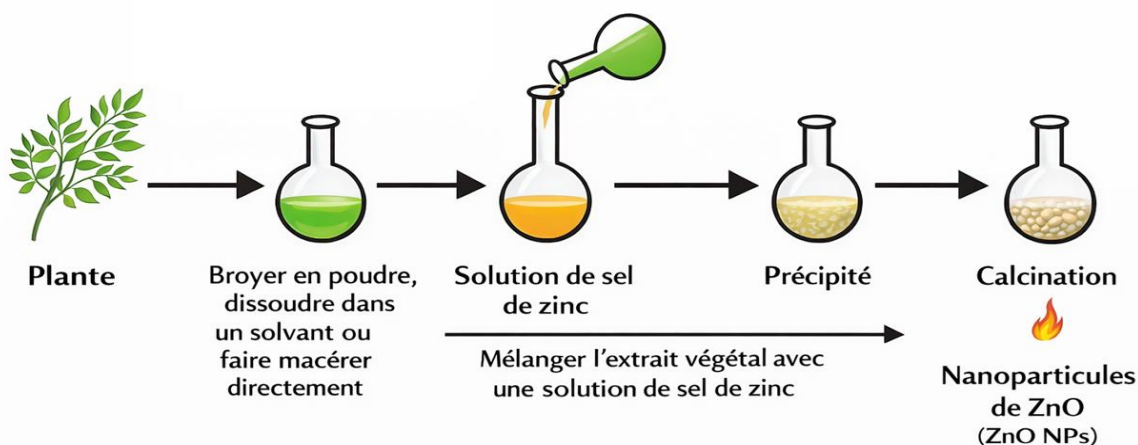
Tableau I.1. Synthèse verte des nanoparticules de ZnO à l'aide d'extraits de plantes.

Source végétale (partie utilisée)	Précurseur utilisé	Taille des ZnO NPs	Référence
Salvia officinalis (feuilles)	Nitrate de Zinc (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	24-28 nm	[107]
Jatropha podagrica (feuilles)	Nitrate de zinc (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	12-18	[108]
Phoenix dactylifera (feuilles)	Acétate de zinc dihydraté (Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	18-62 nm	[109]
Zingiber officinale (racines)	Nitrate de zinc (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	100-150 nm	[110]
Nigella sativa (graines)	Nitrate de Zinc (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	50-100 nm	[111]
Terminalia catappa (fruit)	Acétate de zinc dihydraté (Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	1-30 nm	[112]
Myristica fragrans (fruit)	Nitrate de Zinc (Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	43 to 83 nm	[113]

#### I.4.1.2. Principe de la synthèse verte des ZnO NPs

Le processus de synthèse verte des NPs à l'aide d'extraits végétaux implique généralement la réaction entre l'extrait végétal et les précurseurs à base de métaux. Dans cette réaction, l'extrait végétal agit comme un agent réducteur et coiffant qui réduit le précurseur à base de métal qui agit comme un agent oxydant pour former des NPs à base de métal [114]. La réduction des ions métalliques par ces substances dans les extraits végétaux conduit à la formation de nanomatériaux respectifs.

Le mécanisme exact et les composants responsables des NPs synthétiques d'origine végétale restent à élucider. Il a été proposé que les protéines, les acides aminés, les acides organiques, les vitamines, ainsi que les métabolites secondaires, tels que les flavonoïdes, les alcaloïdes, les polyphénols, les terpénoïdes, les composés hétérocycliques et les polysaccharides [115,116], ont des rôles importants dans la réduction des sels métalliques et, en outre, agissent comme agents de coiffage et stabilisants pour les NPs synthétisées [95-97].



**Fig. I.9. Processus de synthèse verte des nanoparticules de ZnO à partir d'extraits de plantes [117].**

Dans un premier temps, la partie de la plante sélectionnée (feuilles, tiges, racines ou fruits, selon le cas d'étude) est soigneusement lavée à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés organiques et minérales susceptibles d'altérer la réaction de synthèse. Elle est ensuite bouillie dans une quantité adéquate d'eau distillée afin d'extraire les composés bioactifs responsables de la réduction et de la stabilisation des ions métalliques [118,119].

Après refroidissement, le mélange est filtré afin d'obtenir un extrait végétal clair, riche en métabolites secondaires (tels que les polyphénols, flavonoïdes et alcaloïdes). Cet extrait est ensuite mélangé à la solution aqueuse du sel de zinc ( $Zn^{2+}$ ), généralement sous agitation constante et à température contrôlée, afin d'assurer une homogénéisation optimale du milieu réactionnel.

Au cours de la réaction, les composés phytochimiques présents dans l'extrait induisent la réduction des ions  $Zn^{2+}$  et favorisent la nucléation progressive des nanoparticules de ZnO. Le changement de couleur observé dans la solution constitue un indicateur visuel caractéristique de la formation des nanoparticules. Les nanoparticules ainsi formées sont ensuite séparées du milieu réactionnel par filtration ou centrifugation, puis lavées successivement avec de l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés résiduelles. Le précipité obtenu est finalement séché et

calciné à température élevée, permettant d'obtenir des nanoparticules de ZnO pures, cristallisées et stables [11,99,100,101], comme illustré à la Fig. I.9.

#### **I.4.1.3. Mécanismes de formation des nanoparticules de ZnO à l'aide d'extraits de plantes**

La synthèse des nanoparticules de ZnO à l'aide d'extraits de plantes implique plusieurs mécanismes clés, facilités par les composés bioactifs présents dans les extraits. La compréhension de ces mécanismes est essentielle pour optimiser le processus de synthèse et adapter les propriétés des nanoparticules à des applications spécifiques [120].

##### **a. Réduction des ions zinc**

Les extraits de plantes contiennent divers agents réducteurs tels que flavonoïdes, polyphénols et alcaloïdes. Ces composés réduisent les ions zinc ( $Zn^{2+}$ ) en atomes de zinc ( $Zn^0$ ) via des réactions de transfert d'électrons. Par exemple, les composés phénoliques donnent des électrons aux ions zinc, entraînant leur réduction.

##### **b. Nucléation**

Une fois les atomes de zinc formés, ils s'agrègent pour former de petits clusters, initiant le processus de nucléation. La formation initiale de ces clusters est cruciale car elle détermine la taille et la forme des nanoparticules obtenues. La forte concentration de composés bioactifs dans les extraits de plantes fournit un environnement favorable à la nucléation.

##### **c. Croissance des nanoparticules**

Après la nucléation, la phase de croissance consiste en l'ajout de nouveaux atomes de zinc aux noyaux existants. Les composés bioactifs présents dans les extraits de plantes jouent un double rôle en stabilisant les nanoparticules en croissance et en prévenant l'agrégation excessive, garantissant ainsi la formation de nanoparticules bien définies.

##### **d. Enrobage et stabilisation**

Les extraits de plantes contiennent des agents de capping naturels, tels que protéines, polysaccharides et acides organiques, qui s'adsorbent à la surface des nanoparticules. Ces agents stabilisent les nanoparticules en prévenant l'agglomération et en contrôlant leur taille et

leur morphologie [74]. Par exemple, les protéines peuvent former une couche protectrice autour des nanoparticules, améliorant leur stabilité en solution [75].

### e. Contrôle de la forme et de la taille

Les phytocomposés spécifiques présents dans différents extraits de plantes influencent la forme et la taille des nanoparticules de ZnO. Des facteurs tels que la concentration de l'extrait, le pH, la température et le temps de réaction peuvent être ajustés pour contrôler la morphologie des nanoparticules. Par exemple, certains flavonoïdes peuvent favoriser la formation de nanoparticules sphériques, tandis que d'autres peuvent conduire à des structures en forme de tige ou de fleur [121].

### f. Formation de la structure cristalline de ZnO

La dernière étape du processus de synthèse est la formation de la structure cristalline de ZnO. Cela est généralement réalisé par recuit ou calcination, où les nanoparticules sont chauffées à une température spécifique pour améliorer la cristallinité et éliminer les résidus organiques provenant des extraits de plantes [122,123]

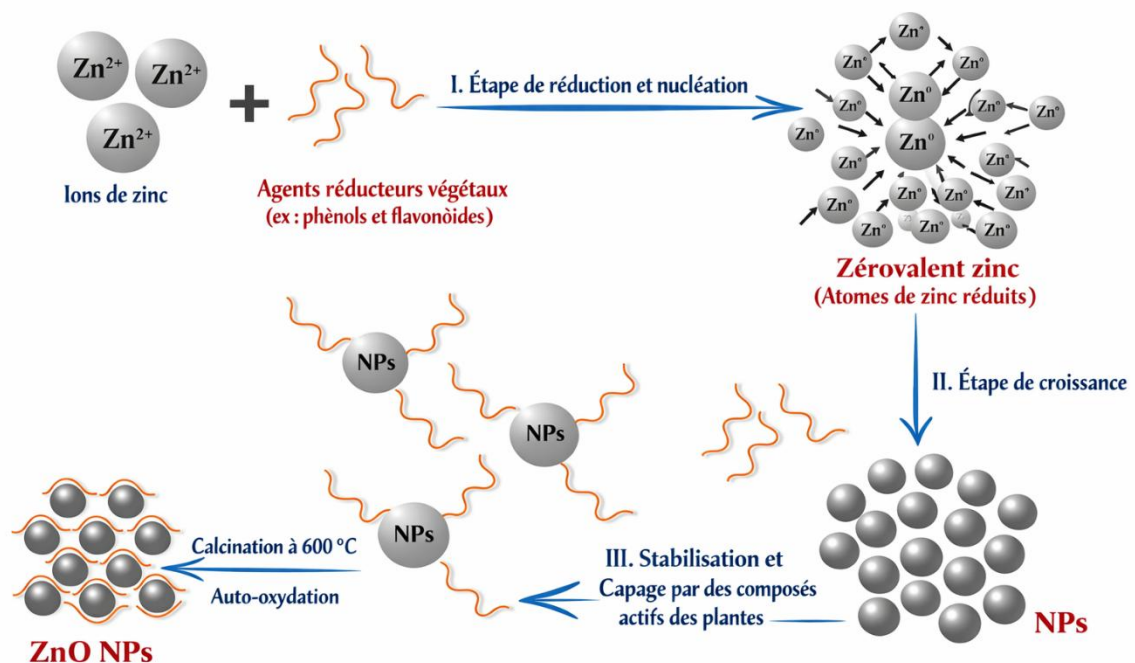


Fig. I.10. Mécanisme de formation des nanoparticules de ZnO utilisant un extrait de plante [120].

Les paramètres expérimentaux, tels que la concentration en précurseur métallique, le type et la nature du solvant, le pH du milieu, la température de réaction et la durée de chauffage, influencent fortement la taille, la forme et la cristallinité des nanoparticules obtenues. Par exemple, un pH alcalin favorise la précipitation des espèces  $Zn(OH)_2$ , qui se déshydratent ensuite pour former  $ZnO$ , tandis qu'un pH trop acide limite la nucléation [124].

#### **I.4.1.4. Facteurs influençant la taille et la morphologie des nanoparticules**

La taille et la morphologie des nanoparticules de  $ZnO$  synthétisées par des méthodes vertes sont influencées par plusieurs facteurs :

##### **a. Type de biomolécule**

Les différentes biomolécules ont des capacités variables pour réduire et stabiliser les nanoparticules. Les protéines produisent généralement des nanoparticules plus grandes en raison de leur structure volumineuse, tandis que les molécules plus petites comme les phénols tendent à générer des particules plus petites [75].

##### **b. Concentration en biomolécules**

Des concentrations plus élevées de biomolécules améliorent la stabilisation, mais peuvent également conduire à des particules plus grandes en raison d'une agglomération accrue. En revanche, la concentration de l'extrait exerce un effet notable sur la forme, l'homogénéité et la taille des  $ZnO$  NPs synthétisées [69,70],

##### **c. pH de la solution**

Le pH affecte la charge des biomolécules et des ions zinc, influençant le processus de réduction et la taille finale des nanoparticules. Les pH optimaux, souvent neutres ou légèrement alcalins, favorisent la formation de nanoparticules de taille uniforme.

Plusieurs études confirment que le pH joue un rôle déterminant dans la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc ( $ZnO$  NPs) à partir d'extraits de plantes. Abdullah et al [125], ainsi que Shabaani et al [126], ont rapporté que le pH optimal pour la formation de  $ZnO$  NPs à partir des extraits de *Musa acuminata* et de *Eriobotrya japonica* était de 12. De même, Jamdagni et al. [127] ont étudié la synthèse des  $ZnO$  NPs à partir d'un extrait de *Nyctanthes arbor-tristis* entre pH 9 et 13. Les spectres UV-Vis n'ont montré aucun pic significatif à pH 9, indiquant une

formation insuffisante de nanoparticules. À pH 12 et 13, des pics caractéristiques sont apparus, le pH 12 se distinguant par une absorbance plus intense et plus nette, suggérant une synthèse plus efficace et une taille de nanoparticules plus homogène.

En conclusion, les résultats obtenus démontrent que le pH 12 constitue la condition optimale pour la synthèse efficace et homogène des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs). Cette valeur de pH favorise la formation de particules bien cristallisées, indépendamment de l'espèce végétale utilisée comme agent réducteur ou stabilisant. À ce pH, le rapport entre les ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) et les ions hydrogène ( $\text{H}^+$ ) atteint un équilibre chimique favorable, intensifiant l'interaction électrostatique entre les ions  $\text{Zn}^{2+}$  et les ions  $\text{OH}^-$ . Ce mécanisme conduit à la nucléation et à la croissance contrôlée du réseau Zn-O, assurant la formation d'une structure cristalline stable et uniformément répartie.

#### d. Temps de réaction et température

Le temps de réaction et la température sont deux paramètres critiques dans la synthèse verte de nanoparticules, car ils influencent directement la taille, la morphologie et l'uniformité des particules formées.

- **Temps de réaction** : Un temps de réaction trop court peut conduire à une formation incomplète des nanoparticules, avec des particules plus petites et moins stables. En revanche, un temps de réaction prolongé favorise la croissance et l'agrégation des particules, pouvant améliorer la cristallinité mais augmenter la taille moyenne. Un temps optimal permet d'obtenir un compromis entre homogénéité, stabilité et cristallinité [100].
- **Température** : La température influence directement la cinétique de la réaction. Des températures plus élevées favorisent la réduction des ions métalliques et la nucléation des nanoparticules, permettant une synthèse plus rapide et des particules mieux définies [128]. Toutefois, les méthodes de synthèse verte présentent l'avantage de fonctionner efficacement à température ambiante, ce qui les rend à la fois plus écologiques et économiques [128,129]. Il est important de noter qu'une élévation excessive de la température peut entraîner l'agrégation des nanoparticules ou la dégradation des composés bioactifs présents dans les extraits végétaux, diminuant ainsi l'efficacité globale de la synthèse verte [128].

En résumé, un contrôle précis du temps de réaction et de la température est essentiel pour optimiser la synthèse verte des nanoparticules, afin d'obtenir des particules de taille homogène, stables et avec une cristallinité élevée.

#### **I.4.1.5. Avantages et limites de l'utilisation des extraits de plantes dans la synthèse des nanoparticules de ZnO**

Certains avantages et inconvénients de l'utilisation des nanoparticules de ZnO sont présentés ci-dessous :

##### **a. Les avantages**

- **Processus écologique**

L'utilisation d'extraits de plantes élimine le recours à des produits chimiques et solvants toxiques, réduisant ainsi la pollution environnementale et les risques pour la santé. Cette approche de synthèse verte est conforme aux objectifs de développement durable et favorise des méthodes de production plus propres.

- **Rentabilité**

Les matériaux végétaux sont souvent peu coûteux et facilement disponibles, ce qui rend le processus de synthèse plus économique par rapport aux méthodes chimiques classiques nécessitant des réactifs coûteux et des équipements sophistiqués.

- **Biocompatibilité**

Les nanoparticules obtenues à partir d'extraits végétaux se distinguent par une biocompatibilité remarquable, attribuée à la présence d'agents de capping naturels tels que les phytoconstitués (phénols, terpènes, protéines, etc.) contenus dans les extraits de plantes. Ces biomolécules jouent un rôle essentiel en stabilisant la surface des nanoparticules, tout en atténuant leur toxicité et en améliorant leur intégration dans les systèmes biologiques. Cette caractéristique confère aux nanoparticules issues de la synthèse verte un avantage significatif par rapport à celles produites par des voies chimiques, souvent associées à des résidus potentiellement nocifs. Ainsi, ces nanomatériaux écocompatibles s'avèrent particulièrement prometteurs pour des applications biomédicales telles que la libération contrôlée de médicaments, l'imagerie diagnostique et la thérapie ciblée [129,130].

- **Diversité des phytocomposés**

La large gamme de composés bioactifs présents dans différents extraits de plantes permet la synthèse de nanoparticules de ZnO aux formes, tailles et propriétés variées. Cette diversité offre des opportunités pour adapter les nanoparticules à des applications spécifiques.

- **Processus simplifié**

Le processus de synthèse utilisant des extraits de plantes est souvent direct et simple, nécessitant moins d'étapes et des conditions moins strictes (par exemple, températures plus basses et pression ambiante) par rapport aux méthodes chimiques traditionnelles.

- **Stabilité améliorée**

Les agents de capping naturels issus des extraits de plantes peuvent améliorer la stabilité des nanoparticules de ZnO, en empêchant leur agglomération et en prolongeant leur durée de vie.

## **b. Limites**

- **Variabilité des extraits de plantes**

La composition des extraits végétaux dépend fortement de l'espèce de plante, des conditions de culture (sol, climat, maturité) et des méthodes d'extraction (solvant, température, durée). Cette variabilité influence directement la nature et la quantité des composés réducteurs et stabilisants présents dans l'extrait, ce qui impacte la taille, la forme, la stabilité et la fonctionnalité des nanoparticules obtenues [131,132].

- **Problèmes de mise à l'échelle**

Bien que la synthèse de nanoparticules à partir d'extraits de plantes soit efficace en laboratoire, le passage à la production industrielle est entravé par la variabilité naturelle des extraits végétaux et la difficulté à contrôler précisément les paramètres de synthèse à grande échelle [75,133]. Les facteurs tels que la composition des extraits, influencée par l'espèce, la saison, la géographie et la méthode d'extraction, rendent difficile la standardisation du procédé et la reproductibilité des propriétés des nanoparticules (taille, forme, stabilité) [134].

- **Problèmes de pureté**

Les extraits végétaux contiennent une grande diversité de biomolécules (phénols, terpénoïdes, protéines, polysaccharides, etc.), mais aussi des impuretés ou des composés organiques non désirés. Ces substances peuvent interférer avec le processus de synthèse, modifier la taille, la forme ou la stabilité des nanoparticules, et rester adsorbées à leur surface [75,133]. Cette contamination peut entraîner une hétérogénéité des propriétés physico-chimiques des nanoparticules et compliquer leur utilisation dans des applications exigeant une grande pureté ou des caractéristiques de surface précises [133,135].

- **Difficultés de caractérisation**

La présence de nombreux phytoconstitués (phénols, flavonoïdes, protéines, polysaccharides, etc.) dans les extraits de plantes rend difficile l'identification précise des agents réducteurs et stabilisants impliqués dans la synthèse des nanoparticules. Cette diversité moléculaire complique l'analyse de la structure, de la surface et des interactions des nanoparticules, ainsi que la compréhension du rôle exact de chaque composé bioactif. Il est souvent impossible d'attribuer la réduction ou la stabilisation à un seul composé, car plusieurs agissent simultanément ou en synergie [75].

- **Contrôle limité de la taille et de la forme des particules**

Les extraits de plantes apportent des phytoconstitués (flavonoïdes, phénols, terpénoïdes, etc.) qui agissent comme agents réducteurs et stabilisants, influençant la taille et la forme des nanoparticules de ZnO. Cependant, la composition variable des extraits, selon l'espèce, la saison ou la méthode d'extraction, rend le contrôle des paramètres morphologiques moins précis. Les études montrent que la taille et la forme des nanoparticules issues de la synthèse verte varient souvent d'un lot à l'autre, même en ajustant des paramètres comme la température, le pH ou la concentration [9,93].

#### **I.4.2. Le rôle des nanomatériaux dans la protection anticorrosion**

Les nanomatériaux se distinguent par des dimensions inférieures à 100 nm dans au moins une de leurs trois dimensions. À cette échelle, les propriétés physiques, chimiques et électroniques des matériaux diffèrent radicalement de celles observées à l'état macroscopique.

En particulier, la surface spécifique élevée des nanoparticules favorise une réactivité accrue et une meilleure interaction avec les surfaces métalliques.

À cette échelle nanométrique, la surface spécifique augmente considérablement par rapport à la masse, offrant ainsi une densité plus élevée de sites actifs qui favorisent à la fois la physisorption et la chimisorption sur les surfaces métalliques, améliorant ainsi la résistance à la corrosion.

Dans le domaine de la protection contre la corrosion, ces caractéristiques se traduisent par la capacité des nanoparticules à former des films protecteurs denses et uniformes, à remplir les microfissures du substrat métallique, et à améliorer l'adhérence des couches de revêtement ou des inhibiteurs sur la surface du métal.

Les nanomatériaux offrent des solutions innovantes grâce à leur surface spécifique élevée et à leurs propriétés structurales à l'échelle atomique, permettant de modifier ou renforcer les couches protectrices des métaux.

#### **I.4.2.1. Types des nanomatériaux utilisés comme inhibiteurs de corrosion**

Divers types de nanomatériaux, notamment les nanoplaquettes, nanosheets (feuilletts nanométriques), nanofilms, nanofils, nanobâtonnets, nanotubes et nanoparticules, offrent un rapport surface/volume élevé, augmentant ainsi leurs zones d'interaction. L'application de nanorevêtements pour la modification de surface constitue une approche hautement efficace pour réduire la corrosion des métaux.

##### **I.4.2.1.1. Les revêtements nanostructurés (Nanocoatings)**

Les couches protectrices ultrafines, telles que les revêtements à base d'oxydes métalliques nanométriques (TiO<sub>2</sub>, ZnO) [136,137] ou de polymères nanocomposites renforcés par des nanoparticules métalliques ou céramiques [138,139], réduisent la perméabilité à l'eau, à l'oxygène et aux ions corrosifs. Elles agissent comme barrières physiques, limitant la diffusion des agents corrosifs vers la surface métallique et améliorant ainsi la résistance à la corrosion.

#### **I.4.2.1.2. Les Nano-inhibiteurs**

Les nano-inhibiteurs, tels que les nanoparticules de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CuO ou CeO<sub>2</sub>, sont dispersés dans le milieu corrosif où ils migrent et se déposent sur les zones actives du métal, formant une barrière protectrice qui limite l'accès de l'eau, de l'oxygène et des ions corrosifs à la surface métallique. Ce dépôt réduit la vitesse des réactions anodiques et cathodiques responsables de la corrosion, améliorant ainsi la résistance globale du métal [140,141].

#### **I.4.2.1.3. Les alliages nanostructurés**

La réduction de la taille des grains à l'échelle nanométrique confère aux alliages des propriétés mécaniques et chimiques remarquablement améliorées. Lorsque la dimension des grains métalliques devient inférieure à 100 nm, on observe une augmentation notable de la résistance mécanique, de la dureté, de la stabilité thermique ainsi que de la résistance à l'usure et à la corrosion [142-144]. Cette amélioration résulte principalement de la forte densité de joints de grains, qui agissent comme des sites de piégeage des défauts cristallins, limitant ainsi la propagation des fissures [145]. Par ailleurs, le raffinement granulaire contribue à une meilleure résistance à la fatigue, rendant ces matériaux particulièrement adaptés aux conditions extrêmes rencontrées dans les domaines aéronautique, spatial et marin.

#### **I.4.2.1.4. Les films nanométriques intelligents (Smart Nanofilms)**

Les films nanométriques intelligents (smart nanofilms) sont des revêtements capables de réagir de manière autonome en cas de fissure ou de rayure. Lorsqu'un dommage survient, ils libèrent localement des agents inhibiteurs de corrosion encapsulés dans des nanoconteneurs ou des nanofibres, assurant ainsi une auto-réparation du revêtement et une protection active du métal sous-jacent [146,147].

#### **I.4.2.2. Mécanismes d'action des inhibiteurs de corrosion à base de nanoparticules**

Les inhibiteurs de corrosion à base de nanoparticules (NPs) utilisent divers mécanismes d'action pour réduire la dégradation des matériaux métalliques. Ces mécanismes peuvent varier selon la nature des NPs, leur taille, leur composition chimique, et les conditions environnementales. Voici les principaux mécanismes par lesquels ces NPs agissent en tant qu'inhibiteurs de corrosion :

#### I.4.2.2.1. Formation de Films Protecteurs

L'un des principaux mécanismes d'inhibition de la corrosion par les NPs est la formation de films protecteurs sur la surface métallique.

- **Mécanisme** : Lorsqu'elles sont appliquées sur une surface métallique, les NPs peuvent se déposer et former une couche uniforme qui agit comme une barrière. Ce film empêche l'accès de l'eau, de l'oxygène et d'autres agents corrosifs à la surface du métal.
- Les nanoparticules, lorsqu'elles sont incorporées dans un revêtement ou directement appliquées en solution, forment une barrière qui empêche la diffusion des espèces corrosives ( $O_2$ ,  $H^+$ ,  $Cl^-$ ) vers le métal.
- **Exemples** : Les nanoparticules de zinc et de titane sont souvent utilisées pour former des films protecteurs. Ces films peuvent également être renforcés par l'adsorption de molécules organiques ou inorganiques.

#### I.4.2.2.2. Passivation chimique

Les NPs peuvent induire ou améliorer le processus de passivation, qui consiste en la formation d'une couche d'oxyde protectrice sur la surface métallique.

- **Mécanisme** : Certaines NPs, comme celles de chrome, favorisent la formation d'une couche d'oxyde qui isole le métal des éléments corrosifs. Cette couche peut être stable et inhiber efficacement la corrosion en bloquant les sites de réaction.

Certaines nanoparticules métalliques ou oxydes métalliques ( $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ) interagissent chimiquement avec la surface métallique pour générer des films d'oxyde protecteurs stables.

- **Impact** : La passivation est particulièrement efficace dans des environnements agressifs, car elle réduit les taux de corrosion à long terme.

#### I.4.2.2.3. Action électrochimique

Les NPs peuvent influencer les réactions électrochimiques qui se produisent à la surface du métal, notamment en inhibant les réactions cathodiques et anodiques.

- **Mécanisme Anodique** : Certaines NPs peuvent réduire la réaction d'oxydation des métaux, diminuant ainsi le taux de corrosion. Par exemple, les NPs de zinc peuvent inhiber les réactions anodiques en formant des complexes stables avec les ions qui participent à ces réactions.
- **Mécanisme cathodique** : D'autres NPs peuvent inhiber les réactions de réduction, telles que la réduction de l'oxygène, ralentissant ainsi le processus de corrosion. Par exemple, les nanoparticules de graphite ou de carbone peuvent diminuer le taux de réduction de l'oxygène en agissant comme des sites de réaction moins favorables.

#### I.4.2.2.4. Interactions physiques et chimiques

Les NPs peuvent interagir avec les ions corrosifs et d'autres molécules dans l'environnement, réduisant ainsi leur disponibilité pour provoquer la corrosion.

- **Adsorption** : Les NPs peuvent adsorber des ions corrosifs tels que  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$  sur leur surface, réduisant leur interaction avec le métal. Cette adsorption peut être renforcée par des interactions électrostatiques ou des liaisons chimiques.
- **Complexation** : Les NPs peuvent également former des complexes avec des ions corrosifs, les rendant moins réactifs. Cela diminue la concentration des espèces corrosives disponibles pour attaquer la surface métallique.

#### I.4.2.2.5. Synergie avec les inhibiteurs organiques

L'association de nanoparticules avec des molécules organiques (comme les extraits végétaux) améliore l'adsorption globale et la stabilité du film protecteur, tout en réduisant la toxicité globale du système inhibiteur [148].

#### I.4.2.3. Influence de la taille, de la forme et de la morphologie des nanoparticules sur l'inhibition de la corrosion

La taille, la forme et la morphologie des nanoparticules exercent une influence cruciale sur leurs performances anticorrosion. Lorsque la taille des particules diminue, le rapport surface/volume augmente, ce qui accroît la probabilité de contact entre les nanoparticules et la surface métallique. Cette configuration favorise la formation de films protecteurs denses, cohérents et adhérents, limitant efficacement la pénétration des agents corrosifs.

Les nanoparticules à formes régulières (sphériques ou en bâtonnets) permettent une distribution homogène sur la surface métallique, réduisant les zones non couvertes susceptibles de devenir des sites de corrosion localisée. À l'inverse, les particules à morphologie irrégulière entraînent souvent des zones de recouvrement inégal, diminuant ainsi l'efficacité globale de la protection.

Par exemple, Thakur et al. [149] ont montré que des nanoparticules sphériques de ZnO d'un diamètre moyen de ~25 nm offraient une résistance à la corrosion nettement supérieure à celle des agrégats irréguliers (80–120 nm), en raison d'une couverture de surface plus complète et d'une meilleure intégrité du film. De même, Ituen et al. [150] ont démontré que des nanoparticules d'argent (AgNPs) de forme sphérique (15-20 nm) formaient des couches protectrices plus compactes et uniformes sur l'acier doux, entraînant une réduction significative des densités de courant de corrosion.

Ces caractéristiques morphologiques influencent également la durabilité à long terme des films protecteurs. Les nanoparticules sphériques et uniformes conservent mieux leur cohésion structurelle et leur adhérence sous contraintes thermiques, mécaniques ou lors d'expositions prolongées à des environnements agressifs. En revanche, les films issus de particules irrégulières sont plus sujets à la fissuration, à la délamination ou à la dissolution, compromettant leur efficacité au fil du temps. Il apparaît donc essentiel de poursuivre les recherches sur le contrôle de la forme et de la taille lors de la synthèse verte, afin d'assurer des performances constantes et durables dans des conditions de service variées.

#### **I.4.2.4. Propriétés des nanoparticules en tant qu'inhibiteurs de corrosion.**

Les NPs présentent plusieurs caractéristiques qui les rendent particulièrement efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion :

- **Surface spécifique élevée.**

La surface spécifique d'un matériau se réfère à la superficie totale d'une unité de masse ou de volume. Pour les nanoparticules (NPs), cette surface spécifique est exceptionnellement élevée en raison de leur taille réduite, permettant une interaction accrue avec l'environnement. Cette propriété est cruciale dans le contexte de l'inhibition de la corrosion, où une meilleure surface spécifique peut entraîner une efficacité accrue des inhibiteurs.

L'importance de la Surface Spécifique Élevée se traduit par :

- **Augmentation de l'interaction :**

Une surface spécifique élevée permet aux NPs d'interagir davantage avec les surfaces métalliques et les ions corrosifs présents dans l'environnement. Cela signifie qu'une plus grande quantité d'inhibiteur peut être présente à l'interface du métal, ce qui améliore la protection contre la corrosion [151].

- **Réactivité accrue**

Les NPs ayant une surface spécifique importante présentent plus de sites réactifs, ce qui favorise les réactions chimiques nécessaires à la formation de films protecteurs ou à la passivation de la surface métallique. Ces réactions peuvent réduire la vitesse de corrosion par des mécanismes anodiques ou cathodiques [151].

- **Efficacité à faibles concentrations**

Grâce à leur surface spécifique élevée, les NPs peuvent être efficaces à des concentrations beaucoup plus faibles que les inhibiteurs traditionnels. Cela permet de minimiser le coût et l'impact environnemental de l'inhibiteur tout en maintenant une protection efficace contre la corrosion [151,152].

- **Mobilité et distribution**

Les NPs peuvent facilement se disperser dans des milieux liquides, assurant une couverture uniforme des surfaces métalliques [151].

### **I.5. Rappels bibliographiques sur ZnO NPs biosynthétisés comme inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide.**

De nombreuses études récentes confirment cette efficacité. Al-Senani a étudié l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs) synthétisées à partir de l'extrait de feuilles de *Convolvulus arvensis* et de  $ZnCl_2$  périmé comme inhibiteurs efficaces de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution d'HCl 1 M. Les nanoparticules obtenues ont été caractérisées par spectroscopie FTIR et UV-Visible, confirmant la formation de particules nanométriques bien définies. L'évaluation électrochimique réalisée par polarisation potentiodynamique (PDP), spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et mesure de la perte de masse a montré que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration, atteignant

une valeur maximale de 91 %. Cette efficacité demeure élevée (> 89 %) même à des températures plus élevées, indiquant un comportement d'inhibiteur mixte. Les observations au microscope électronique à balayage (SEM) ont révélé la formation d'un film protecteur homogène à la surface du métal, confirmant le rôle actif des ZnO-NPs dans la réduction de la corrosion. Les études d'isothermes d'adsorption ont montré que le mécanisme d'adsorption suit le modèle de Langmuir, suggérant une adsorption monomoléculaire sur la surface métallique. Par ailleurs, les paramètres thermodynamiques ont mis en évidence une adsorption mixte, spontanée et exothermique, confirmant la forte affinité des ZnO-NPs pour la surface de l'acier au carbone [153].

Messast Sarah et al. ont réalisé un travail portant sur la biosynthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) à partir de l'extrait de feuilles de *Plectranthus amboinicus* (P.a) et sur l'étude de leur effet inhibiteur sur la corrosion de l'acier X60 dans une solution d'HCl 1M. Les méthodes de caractérisation utilisées pour les P.a-ZnO NPs sont la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ainsi que la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de dispersion d'énergie (SEM-EDS). La taille moyenne des ZnO NPs obtenues est de 76,88 nm, présentant une structure hexagonale de type wurtzite. L'inhibition de la corrosion de l'acier X60 dans le milieu acide (HCl 1,0 M) en présence de P.a-ZnO NPs a été étudiée à différentes concentrations à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et des mesures de polarisation potentiodynamique (PDP). L'efficacité inhibitrice maximale atteint 78,54 % à une concentration de 0,15 ppm de P.a-ZnO NPs, ces dernières se comportant comme un inhibiteur mixte. Les micrographies SEM ainsi que les analyses de rugosimétrie confirment la formation d'un film inhibiteur à la surface du métal [7].

Beddiar et al. ont exploré l'utilisation des extraits de *Daucus crinitus* (DCE) et des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs) synthétisées à partir de ces extraits comme inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone (CS) dans un milieu d'acide chlorhydrique (HCl). Les ZnO-NPs synthétisées ont été caractérisées par spectroscopie UV-visible, révélant un pic d'absorption à environ 375 nm. L'étude a combiné des mesures de perte de masse et des mesures électrochimiques, ainsi qu'une évaluation spectrophotométrique des produits de corrosion. La morphologie de surface a été examinée à l'aide de la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de dispersion d'énergie (SEM-EDS). Les nanoparticules de ZnO (ZnO-NPs) synthétisées à partir des extraits de *Daucus crinitus* ont démontré une efficacité

d'inhibition élevée, atteignant jusqu'à 91,20 % pour les nanoparticules issues de l'extrait à 298 K et 800 ppm. Cette performance s'explique par la formation d'une couche protectrice compacte sur la surface de l'acier, qui réduit la pénétration des ions corrosifs et augmente la résistance au transfert de charge. Ainsi, les ZnO-NPs améliorent nettement la protection contre la corrosion par rapport aux extraits seuls. Enfin, l'analyse SEM-EDS a confirmé la présence des ZnO-NPs, l'amélioration de la morphologie de surface, ainsi que la formation d'une couche protectrice résultant de l'adsorption des inhibiteurs. Ainsi, les Pa-ZnO NPs se révèlent être un bon inhibiteur de corrosion pour l'acier X60 dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M. Leur efficacité est par ailleurs soutenue par des analyses de surface. Les observations en MEB/EDX ont montré que les surfaces métalliques traitées avec ZnO NPs sont recouvertes d'une couche homogène, réduisant fortement la présence d'oxydes de fer et de chlorures. L'analyse FTIR a confirmé la présence de groupements hydroxyles, carbonyles et aromatiques issus des biomolécules végétales, jouant un rôle synergique dans la passivation [6].

Dans l'ensemble, les ZnO NPs biosynthétisées apparaissent comme des inhibiteurs de corrosion de nouvelle génération, combinant haute efficacité (souvent >90 %), faible concentration optimale (100–300 ppm), durabilité et respect de l'environnement. Leur efficacité élevée est attribuée à la synergie entre l'effet barrière des nanoparticules et l'action chimique des biomolécules adsorbées lors de la biosynthèse. Cette approche verte et durable s'aligne parfaitement avec les besoins industriels actuels en matière de réduction des produits chimiques toxiques et de développement de solutions éocompatibles pour la protection des infrastructures métalliques.

**Tableau I.2. Inhibition de la corrosion sur différents métaux à l'aide de nanoparticules d'oxydes métalliques synthétisées par une méthode verte.**

Métal	Milieu	Nano-Inhibiteur	Caractérisation	Efficacité	Référence
MS	HCl	ZnO NPs, <i>Opuntia fragilis</i> leaves	SEM, TEM, XRD, EDS, UV	77.31%	[154]
CS	HCl	ZnO NPs using <i>Convolvulus</i> leaf extract	UV, FTIR, WL, PDP, SEM	91%	[153]
MS	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<i>Syzygium cumini</i> leaf extract-mediated synthesis of ZnO NPs	UV-visible, FTIR, NMR, TEM, XRD	90%	[11]
MS	HCl	Epoxy-integrated Ag NPs synthesized from <i>Garcinia gummi-gutta</i> leaf extract	UV, FTIR, XRD, TEM, EIS, PDP, FESEM, AFM	98%	[155]
CS	Sea water	Ag NPs synthesized from <i>Jatropha curcas</i> leaves	UV, FTIR, XRD, PDP, SEM	87.10%	[156]

## Références bibliographiques du chapitre I

- [1] D.-M. Radulescu, V.-A. Surdu, A. Fikai, D. Fikai, A.-M. Grumezescu, et E. Andronescu, « Green Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles: A Review of the Principles and Biomedical Applications », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 24, n° 20, p. 15397, oct. 2023, doi: 10.3390/ijms242015397.
- [2] J. Gao et al., « Benefits and Risks for the Environment and Crop Production with Application of Nitrification Inhibitors in China », *J. Soil Sci. Plant Nutr.*, vol. 21, n° 1, p. 497-512, mars 2021, doi: 10.1007/s42729-020-00378-9.
- [3] H. R. El-Seedi et al., « Updated Review of Metal Nanoparticles Fabricated by Green Chemistry Using Natural Extracts: Biosynthesis, Mechanisms, and Applications », *Bioengineering*, vol. 11, n° 11, p. 1095, oct. 2024, doi: 10.3390/bioengineering11111095.
- [4] P. Karthikeyan, S. Sd. Elanchezhian, J. Preethi, S. Meenakshi, et C. M. Park, « Mechanistic performance of polyaniline-substituted hexagonal boron nitride composite as a highly efficient adsorbent for the removal of phosphate, nitrate, and hexavalent chromium ions from an aqueous environment », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 511, p. 145543, mai 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145543.
- [5] M. S. Samuel et al., « A Review on Green Synthesis of Nanoparticles and Their Diverse Biomedical and Environmental Applications », *Catalysts*, vol. 12, n° 5, p. 459, avr. 2022, doi: 10.3390/catal12050459.
- [6] H. Beddiar et al., « Evaluation of the Potential of *Daucus crinitus* Extracts and Their Synthesized ZnO Nanoparticles in Inhibiting the Corrosion of Carbon Steel », *J. Chem.*, vol. 2024, p. 1-19, mai 2024, doi: 10.1155/2024/7703829.
- [7] M. Sarah et al., « Corrosion inhibiting effects of biosynthesized ZnO nanoparticles by the extract of *Plectranthus amboinicus* leaves », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 168, p. 112836, oct. 2024, doi: 10.1016/j.inoche.2024.112836.
- [8] V. Supriya, R. Nandhini, G. Nandhini, J. Anugraha, et R. Sakthisri, « “Green approach for corrosion inhibition for Fe-metal in acidic medium using Banaba leaves (*Lagerstroemia speciosa*) extract and ZnO nanoparticles” », *E3S Web Conf.*, vol. 621, p. 02005, 2025, doi: 10.1051/e3sconf/202562102005.
- [9] S. A. Mousa, D. A. Wissa, H. H. Hassan, A. A. Ebnalwaled, et S. A. Khairy, « Enhanced photocatalytic activity of green synthesized zinc oxide nanoparticles using low-cost plant extracts », *Sci. Rep.*, vol. 14, n° 1, p. 16713, juill. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-66975-1.
- [10] S. Zeghoud et al., « A review on biogenic green synthesis of ZnO nanoparticles by plant biomass and their applications », *Mater. Today Commun.*, vol. 33, p. 104747, déc. 2022, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.104747.
- [11] A. Yadav, H. Kumar, P. Kumar, G. Rani, et S. Maken, « *Syzygium cumini* leaf extract mediated green synthesis of ZnO nanoparticles: A sustained release for anticancer, antimicrobial, antioxidant, and anti-corrosive applications », *J. Mol. Struct.*, vol. 1325, p. 141017, mars 2025, doi: 10.1016/j.molstruc.2024.141017.
- [12] P. Kumar et al., « Nanotechnology for Animal Sciences-New Insights and Pitfalls: A Review », *Agric. Rev.*, n° Of, mars 2023, doi: 10.18805/ag.R-2620.

- [13] D. Li et al., « Effects of Particle Size on the Structure and Photocatalytic Performance by Alkali-Treated TiO<sub>2</sub> », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 3, p. 546, mars 2020, doi: 10.3390/nano10030546.
- [14] S. Kim et al., « Size-Dependent Photocatalytic Reactivity of Conjugated Microporous Polymer Nanoparticles », *Adv. Mater.*, vol. 36, n° 35, p. 2404054, août 2024, doi: 10.1002/adma.202404054.
- [15] Q. Wu, W. Miao, Y. Zhang, H. Gao, et D. Hui, « Mechanical properties of nanomaterials: A review », *Nanotechnol. Rev.*, vol. 9, n° 1, p. 259-273, mars 2020, doi: 10.1515/ntrev-2020-0021.
- [16] K. Khalid et al., « Advanced in developmental organic and inorganic nanomaterial: a review », *Bioengineered*, vol. 11, n° 1, p. 328-355, janv. 2020, doi: 10.1080/21655979.2020.1736240.
- [17] S. K. Hussian, T. A. K. Al-musawi, et S. R. Helal Alhimidi, « Nanomaterials, Characteristics and Applications », *Chem. Environ. Sci. Arch.*, vol. 04, n° 03, p. 14-17, 2024, doi: 10.47587/CESA.2024.4301.
- [18] M. A. Darwish, W. Abd-Elaziem, A. Elsheikh, et A. A. Zayed, « Advancements in nanomaterials for nanosensors: a comprehensive review », *Nanoscale Adv.*, vol. 6, n° 16, p. 4015-4046, 2024, doi: 10.1039/D4NA00214H.
- [19] Paras et al., « A Review on Low-Dimensional Nanomaterials: Nanofabrication, Characterization and Applications », *Nanomaterials*, vol. 13, n° 1, p. 160, déc. 2022, doi: 10.3390/nano13010160.
- [20] Y. Kuroda, « Dimensionality Transformation of Layered Materials toward the Design of Functional Nanomaterials », in *Functionalization of Molecular Architectures*, 1<sup>re</sup> éd., K. Shikinaka, Éd., Jenny Stanford Publishing, 2018, p. 93-122. doi: 10.1201/b22455-4.
- [21] N. Asghar et al., « Advancement in nanomaterials for environmental pollutants remediation: a systematic review on bibliometrics analysis, material types, synthesis pathways, and related mechanisms », *J. Nanobiotechnology*, vol. 22, n° 1, p. 26, janv. 2024, doi: 10.1186/s12951-023-02151-3.
- [22] A. J. Nair, A. A. S, A. Shyam, J. Krishnamoorthy, et R. Swaminathan, « Investigations on the microwave-assisted growth of ZnO nanorods and the performance of nanostructured heterojunction UV photodetector », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 683, p. 415951, juin 2024, doi: 10.1016/j.physb.2024.415951.
- [23] M. Z. Iqbal et al., « Facile synthesis of biocompatible magnetic titania nanorods for T<sub>1</sub>-magnetic resonance imaging and enhanced phototherapy of cancers », *J. Mater. Chem. B*, vol. 9, n° 33, p. 6623-6633, 2021, doi: 10.1039/D1TB01097B.
- [24] A. Hussain, H. Emadi, R. Clarkson, P. Mcelroy, M. Watson, et N. Kumar, « Comparison of the properties of Portland cement with 0-D and 1-D reinforcement of alumina nanomaterials with implications on hydrogen storage », *Nanotechnol. Environ. Eng.*, vol. 9, n° 3, p. 299-313, sept. 2024, doi: 10.1007/s41204-024-00357-w.
- [25] R. Kumar, P. Kumar, S. Gupta, G. Paliwal, M. Kumar, et M. Singh, « A Review on Advancements in Nanomaterial Synthesis, Characterization, and Applications: Towards Sustainable and Innovative Solutions », *Braz. J. Phys.*, vol. 54, n° 4, p. 137, août 2024, doi: 10.1007/s13538-024-01528-5.

- [26] S. Kumar, V. Yadav, et A. Nehra, « A Review Of Characterization Tools And Techniques For Nanomaterials And Nanocomposites », *Int. J. Psychosoc. Rehabil.*, vol. 27, n° 2, p. 42-53, avr. 2023, doi: 10.61841/rpe30a86.
- [27] Z. Li, A. Olah, et E. Baer, « Micro- and nano-layered processing of new polymeric systems », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 102, p. 101210, mars 2020, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101210.
- [28] P. Gu, J. Xu, et J. Zhu, « Self-assembly of polymer-grafted inorganic nanoparticles into three-dimensional superlattices », *Giant*, vol. 12, p. 100123, déc. 2022, doi: 10.1016/j.giant.2022.100123.
- [29] D. Vollath, D. V. Szabó, et J. Haußelt, « Synthesis and properties of ceramic nanoparticles and nanocomposites », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, n° 11, p. 1317-1324, janv. 1997, doi: 10.1016/S0955-2219(96)00224-5.
- [30] B. Wang et al., « General synthesis of high-entropy alloy and ceramic nanoparticles in nanoseconds », *Nat. Synth.*, vol. 1, n° 2, p. 138-146, févr. 2022, doi: 10.1038/s44160-021-00004-1.
- [31] N. Alfryyan, M. G. M. Kordy, M. Abdel-Gabbar, H. A. Soliman, et M. Shaban, « Characterization of the biosynthesized intracellular and extracellular plasmonic silver nanoparticles using *Bacillus cereus* and their catalytic reduction of methylene blue », *Sci. Rep.*, vol. 12, n° 1, p. 12495, juill. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-16029-1.
- [32] E. Vetchinkina, E. Loshchinina, M. Kupryashina, A. Burov, T. Pylaev, et V. Nikitina, « Green synthesis of nanoparticles with extracellular and intracellular extracts of basidiomycetes », *PeerJ*, vol. 6, p. e5237, juill. 2018, doi: 10.7717/peerj.5237.
- [33] D. Bennet et S. Kim, « Polymer Nanoparticles for Smart Drug Delivery », in *Application of Nanotechnology in Drug Delivery*, A. D. Sezer, Éd., InTech, 2014. doi: 10.5772/58422.
- [34] B. Begines et al., « Polymeric Nanoparticles for Drug Delivery: Recent Developments and Future Prospects », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 7, p. 1403, juill. 2020, doi: 10.3390/nano10071403.
- [35] Y. Jiang et al., « Hydrophilic nanoparticles that kill bacteria while sparing mammalian cells reveal the antibiotic role of nanostructures », *Nat. Commun.*, vol. 13, n° 1, p. 197, janv. 2022, doi: 10.1038/s41467-021-27193-9.
- [36] A. Pozdnyakov et al., « Nontoxic hydrophilic polymeric nanocomposites containing silver nanoparticles with strong antimicrobial activity », *Int. J. Nanomedicine*, p. 1295, mars 2016, doi: 10.2147/IJN.S98995.
- [37] T. M. Freire et al., « Magnetic Porous Controlled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Chitosan Nanostructure: An Ecofriendly Adsorbent for Efficient Removal of Azo Dyes », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 6, p. 1194, juin 2020, doi: 10.3390/nano10061194.
- [38] G. Kumari, R. Kamarudheen, E. Zoethout, et A. Baldi, « Photocatalytic Surface Restructuring in Individual Silver Nanoparticles », *ACS Catal.*, vol. 11, n° 6, p. 3478-3486, mars 2021, doi: 10.1021/acscatal.1c00478.
- [39] M. S. A. Prabhu et al., « Green synthesis of ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and TiO<sub>2</sub> nanoparticles: exploring enhanced bacterial inhibition, catalysis, and photocatalysis for sustainable

environmental applications », *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, p. 1-25, oct. 2024, doi: 10.1080/03067319.2024.2404533.

[40] A. Gnanaprakasam, V. M. Sivakumar, P. L. Sivayogavalli, et M. Thirumarimurugan, « Characterization of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles and their applications in photocatalytic degradation of azodyes », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 121, p. 121-125, nov. 2015, doi: 10.1016/j.ecoenv.2015.04.043.

[41] T.-M. Cheng et al., « Toxicologic Concerns with Current Medical Nanoparticles », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, n° 14, p. 7597, juill. 2022, doi: 10.3390/ijms23147597.

[42] S. Homaeigohar, R. Kabir, et M. Elbahri, « Size-Tailored Physicochemical Properties of Monodisperse Polystyrene Nanoparticles and the Nanocomposites Made Thereof », *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, p. 5191, mars 2020, doi: 10.1038/s41598-020-62095-8.

[43] M. Muzzio, J. Li, Z. Yin, I. M. Delahunty, J. Xie, et S. Sun, « Monodisperse nanoparticles for catalysis and nanomedicine », *Nanoscale*, vol. 11, n° 41, p. 18946-18967, 2019, doi: 10.1039/C9NR06080D.

[44] P. Hanarp, D. S. Sutherland, J. Gold, et B. Kasemo, « Influence of Polydispersity on Adsorption of Nanoparticles », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 241, n° 1, p. 26-31, sept. 2001, doi: 10.1006/jcis.2001.7723.

[45] P. Choo, T. Liu, et T. W. Odom, « Nanoparticle Shape Determines Dynamics of Targeting Nanoconstructs on Cell Membranes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 143, n° 12, p. 4550-4555, mars 2021, doi: 10.1021/jacs.1c00850.

[46] H. Hadji et K. Bouchemal, « Effect of micro- and nanoparticle shape on biological processes », *J. Controlled Release*, vol. 342, p. 93-110, févr. 2022, doi: 10.1016/j.jconrel.2021.12.032.

[47] C. L. Bentley, M. Kang, et P. R. Unwin, « Nanoscale Surface Structure–Activity in Electrochemistry and Electrocatalysis », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, n° 6, p. 2179-2193, févr. 2019, doi: 10.1021/jacs.8b09828.

[48] A. Honciuc et O.-I. Negru, « Monitoring the Surface Energy Change of Nanoparticles in Functionalization Reactions with the NanoTraPPED Method », *Nanomaterials*, vol. 13, n° 7, p. 1246, mars 2023, doi: 10.3390/nano13071246.

[49] A. Bruinink, J. Wang, et P. Wick, « Effect of particle agglomeration in nanotoxicology », *Arch. Toxicol.*, vol. 89, n° 5, p. 659-675, mai 2015, doi: 10.1007/s00204-015-1460-6.

[50] S. C. Endres, L. C. Ciacchi, et L. Mädler, « A review of contact force models between nanoparticles in agglomerates, aggregates, and films », *J. Aerosol Sci.*, vol. 153, p. 105719, mars 2021, doi: 10.1016/j.jaerosci.2020.105719.

[51] M. Liu, « Coating Technology of Nuclear Fuel Kernels: A Multiscale View », in *Modern Surface Engineering Treatments*, M. Aliofkhaeaei, Éd., InTech, 2013. doi: 10.5772/55651.

[52] Z. Jiang, L. Li, H. Huang, W. He, et W. Ming, « Progress in Laser Ablation and Biological Synthesis Processes: “Top-Down” and “Bottom-Up” Approaches for the Green Synthesis of Au/Ag Nanoparticles », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, n° 23, p. 14658, nov. 2022, doi: 10.3390/ijms232314658.

- [53] J. Pal Singh, M. Kumar, A. Sharma, G. Pandey, K. H. Chae, et S. Lee, « Bottom-Up and Top-Down Approaches for MgO », in *Sonochemical Reactions*, S. Karakuş, Éd., IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.91182.
- [54] H. Lu et al., « Modular and Integrated Systems for Nanoparticle and Microparticle Synthesis—A Review », *Biosensors*, vol. 10, n° 11, p. 165, nov. 2020, doi: 10.3390/bios10110165.
- [55] M. Malekzadeh et M. T. Swihart, « Vapor-phase production of nanomaterials », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 50, n° 12, p. 7132-7249, 2021, doi: 10.1039/D0CS01212B.
- [56] I. I. Lungu et al., « Laser Pyrolysis of Iron Oxide Nanoparticles and the Influence of Laser Power », *Molecules*, vol. 28, n° 21, p. 7284, oct. 2023, doi: 10.3390/molecules28217284.
- [57] R. Das, Z. Shahnava, Md. E. Ali, M. M. Islam, et S. B. Abd Hamid, « Can We Optimize Arc Discharge and Laser Ablation for Well-Controlled Carbon Nanotube Synthesis? », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, n° 1, p. 510, déc. 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1730-0.
- [58] J. Liu et al., « Chirality-controlled synthesis of single-wall carbon nanotubes using vapour-phase epitaxy », *Nat. Commun.*, vol. 3, n° 1, p. 1199, nov. 2012, doi: 10.1038/ncomms2205.
- [59] Z. Chen, C. Zhao, X. Zhou, L. Xiao, Z. Li, et Y. Zhang, « A Review of Top-Down Strategies for the Production of Quantum-Sized Materials », *Small Sci.*, vol. 3, n° 12, p. 2300086, déc. 2023, doi: 10.1002/smssc.202300086.
- [60] T. Prasad Yadav, R. Manohar Yadav, et D. Pratap Singh, « Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites », *Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 2, n° 3, p. 22-48, août 2012, doi: 10.5923/j.nn.20120203.01.
- [61] J. R. Groza, « Nanocrystalline Powder Consolidation Methods », in *Nanostructured Materials*, Elsevier, 2007, p. 173-233. doi: 10.1016/B978-081551534-0.50007-5.
- [62] M. Mazaheri, A. M. Zahedi, et S. K. Sadrnezhad, « Two-Step Sintering of Nanocrystalline ZnO Compacts: Effect of Temperature on Densification and Grain Growth », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, n° 1, p. 56-63, janv. 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.02029.x.
- [63] A. Flaureau, A. Weibel, G. Chevallier, et C. Estournès, « Study of the densification and grain growth mechanisms occurring during spark plasma sintering of different submicronic yttria-stabilized zirconia powders », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, n° 6, p. 3581-3594, juin 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.032.
- [64] K. Edalati et al., « Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances », *Mater. Res. Lett.*, vol. 10, n° 4, p. 163-256, avr. 2022, doi: 10.1080/21663831.2022.2029779.
- [65] M. Fattahi, C.-Y. Hsu, A. O. Ali, Z. H. Mahmoud, N. P. Dang, et E. Kianfar, « Severe plastic deformation: Nanostructured materials, metal-based and polymer-based nanocomposites: A review », *Heliyon*, vol. 9, n° 12, p. e22559, déc. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e22559.
- [66] D. Bokov et al., « Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application », *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2021, n° 1, p. 5102014, janv. 2021, doi: 10.1155/2021/5102014.

- [67] D. Navas, S. Fuentes, A. Castro-Alvarez, et E. Chavez-Angel, « Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials », *Gels*, vol. 7, n° 4, p. 275, déc. 2021, doi: 10.3390/gels7040275.
- [68] K. Kajihara, K. Kanamori, et A. Shimojima, « Current status of sol–gel processing of glasses, ceramics, and organic–inorganic hybrids: a brief review », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 130, n° 8, p. 575-583, août 2022, doi: 10.2109/jcersj2.22078.
- [69] D. B. Emrie, « Sol–Gel Synthesis of Nanostructured Mesoporous Silica Powder and Thin Films », *J. Nanomater.*, vol. 2024, p. 1-16, févr. 2024, doi: 10.1155/2024/6109770.
- [70] M. Z. Hossain, S. M. A. Nayem, Md. S. Alam, Md. I. Islam, G. Seong, et A.-N. Chowdhury, « Hydrothermal ZnO Nanomaterials: Tailored Properties and Infinite Possibilities », *Nanomaterials*, vol. 15, n° 8, p. 609, avr. 2025, doi: 10.3390/nano15080609.
- [71] M. Khashaei, L. Kafi-Ahmadi, S. Khademinia, A. Poursattar Marjani, et E. Nozad, « A facile hydrothermal synthesis of high-efficient NiO nanocatalyst for preparation of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones », *Sci. Rep.*, vol. 12, n° 1, p. 8585, mai 2022, doi: 10.1038/s41598-022-12589-4.
- [72] W. Luo et A. Taleb, « Large-Scale Synthesis Route of TiO<sub>2</sub> Nanomaterials with Controlled Morphologies Using Hydrothermal Method and TiO<sub>2</sub> Aggregates as Precursor », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 2, p. 365, févr. 2021, doi: 10.3390/nano11020365.
- [73] N. M. Refat, M. Y. Nassar, et S. A. Sadeek, « A controllable one-pot hydrothermal synthesis of spherical cobalt ferrite nanoparticles: synthesis, characterization, and optical properties », *RSC Adv.*, vol. 12, n° 38, p. 25081-25095, 2022, doi: 10.1039/D2RA03345C.
- [74] Z. Villagrán et al., « Plant-Based Extracts as Reducing, Capping, and Stabilizing Agents for the Green Synthesis of Inorganic Nanoparticles », *Resources*, vol. 13, n° 6, p. 70, mai 2024, doi: 10.3390/resources13060070.
- [75] H. Singh et al., « Revisiting the Green Synthesis of Nanoparticles: Uncovering Influences of Plant Extracts as Reducing Agents for Enhanced Synthesis Efficiency and Its Biomedical Applications », *Int. J. Nanomedicine*, vol. Volume 18, p. 4727-4750, août 2023, doi: 10.2147/IJN.S419369.
- [76] W. W. Melkamu et L. T. Bitew, « Green synthesis of silver nanoparticles using *Hagenia abyssinica* (Bruce) J.F. Gmel plant leaf extract and their antibacterial and anti-oxidant activities », *Heliyon*, vol. 7, n° 11, p. e08459, nov. 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e08459.
- [77] L. Soltys, O. Olkhovyy, T. Tatarchuk, et Mu. Naushad, « Green Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles: Principles of Green Chemistry and Raw Materials », *Magnetochemistry*, vol. 7, n° 11, p. 145, oct. 2021, doi: 10.3390/magnetochemistry7110145.
- [78] I. J. Lithi, K. I. Ahmed Nakib, A. M. S. Chowdhury, et Md. Sahadat Hossain, « A review on the green synthesis of metal (Ag, Cu, and Au) and metal oxide (ZnO, MgO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and TiO<sub>2</sub>) nanoparticles using plant extracts for developing antimicrobial properties », *Nanoscale Adv.*, vol. 7, n° 9, p. 2446-2473, 2025, doi: 10.1039/D5NA00037H.
- [79] A. M. E. Shafey, « Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles from plant leaf extracts and their applications: A review », *Green Process. Synth.*, vol. 9, n° 1, p. 304-339, juin 2020, doi: 10.1515/gps-2020-0031.

- [80] J. A. Kumar et al., « A focus to green synthesis of metal/metal based oxide nanoparticles: Various mechanisms and applications towards ecological approach », *J. Clean. Prod.*, vol. 324, p. 129198, nov. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.129198.
- [81] D. S et S. S, « Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures by using Sol-Gel method », *Int. J. RECENT TRENDS Eng. Res.*, vol. Special Issue 7, p. 110-116, mars 2020, doi: 10.23883/IJRTER.CONF.20200315.021.OJUOP.
- [82] A. Vishwakarma, « Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticle by Sol-Gel Method and Study its Characterization », *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.*, vol. 8, n° 4, p. 1625-1627, avr. 2020, doi: 10.22214/ijraset.2020.4265.
- [83] S. Rani, P. Kumar, P. Dahiya, A. S. Dang, et P. Suneja, « Biogenic Synthesis of Zinc Nanoparticles, Their Applications, and Toxicity Prospects », *Front. Microbiol.*, vol. 13, p. 824427, juin 2022, doi: 10.3389/fmicb.2022.824427.
- [84] M. Parashar, V. K. Shukla, et R. Singh, « Metal oxides nanoparticles via sol–gel method: a review on synthesis, characterization and applications », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, n° 5, p. 3729-3749, mars 2020, doi: 10.1007/s10854-020-02994-8.
- [85] H. M. Abdelmigid, N. A. Hussien, A. A. Alyamani, M. M. Morsi, N. M. AlSufyani, et H. A. Kadi, « Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Pomegranate Fruit Peel and Solid Coffee Grounds vs. Chemical Method of Synthesis, with Their Biocompatibility and Antibacterial Properties Investigation », *Molecules*, vol. 27, n° 4, p. 1236, févr. 2022, doi: 10.3390/molecules27041236.
- [86] M. A. Fagier, « Plant-Mediated Biosynthesis and Photocatalysis Activities of Zinc Oxide Nanoparticles: A Prospect towards Dyes Mineralization », *J. Nanotechnol.*, vol. 2021, p. 1-15, mars 2021, doi: 10.1155/2021/6629180.
- [87] R. Hamed, R. Z. Obeid, et R. Abu-Huwajj, « Plant mediated-green synthesis of zinc oxide nanoparticles: An insight into biomedical applications », *Nanotechnol. Rev.*, vol. 12, n° 1, p. 20230112, sept. 2023, doi: 10.1515/ntrev-2023-0112.
- [88] F. N. Alharbi, Z. M. Abaker, et S. Z. A. Makawi, « Phytochemical Substances—Mediated Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles (ZnO NPS) », *Inorganics*, vol. 11, n° 8, p. 328, août 2023, doi: 10.3390/inorganics11080328.
- [89] I. S. Saputra et al., « Effect of secondary metabolites from several leaf extracts on the green synthesized-ZnO nanoparticles », *Vacuum*, vol. 227, p. 113434, sept. 2024, doi: 10.1016/j.vacuum.2024.113434.
- [90] J. O. Adeyemi, A. O. Oriola, D. C. Onwudiwe, et A. O. Oyedeji, « Plant Extracts Mediated Metal-Based Nanoparticles: Synthesis and Biological Applications », *Biomolecules*, vol. 12, n° 5, p. 627, avr. 2022, doi: 10.3390/biom12050627.
- [91] A. K. Mittal, Y. Chisti, et U. C. Banerjee, « Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts », *Biotechnol. Adv.*, vol. 31, n° 2, p. 346-356, mars 2013, doi: 10.1016/j.biotechadv.2013.01.003.
- [92] H. R. El-Seedi et al., « Metal nanoparticles fabricated by green chemistry using natural extracts: biosynthesis, mechanisms, and applications », *RSC Adv.*, vol. 9, n° 42, p. 24539-24559, 2019, doi: 10.1039/C9RA02225B.

- [93] M. Naseer, U. Aslam, B. Khalid, et B. Chen, « Green route to synthesize Zinc Oxide Nanoparticles using leaf extracts of Cassia fistula and Melia azadarach and their antibacterial potential », *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, p. 9055, juin 2020, doi: 10.1038/s41598-020-65949-3.
- [94] M. Y. Al-darwesh, S. S. Ibrahim, et M. A. Mohammed, « A review on plant extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles and their biomedical applications », *Results Chem.*, vol. 7, p. 101368, janv. 2024, doi: 10.1016/j.rechem.2024.101368.
- [95] H. Perumalsamy et al., « A comprehensive review on Moringa oleifera nanoparticles: importance of polyphenols in nanoparticle synthesis, nanoparticle efficacy and their applications », *J. Nanobiotechnology*, vol. 22, n° 1, p. 71, févr. 2024, doi: 10.1186/s12951-024-02332-8.
- [96] K. Khaldoune, N. Fdil, et M. Ait Ali, « Exploring Aloe vera: A comprehensive review on extraction, chemical composition, biological effects, and its utilization in the synthesis of metallic nanoparticles », *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, vol. 57, p. 103052, avr. 2024, doi: 10.1016/j.bcab.2024.103052.
- [97] A. B. A. Mohammed et al., « Antioxidant and Antibacterial Activities of Silver Nanoparticles Biosynthesized by Moringa oleifera through Response Surface Methodology », *J. Nanomater.*, vol. 2022, n° 1, p. 9984308, janv. 2022, doi: 10.1155/2022/9984308.
- [98] H. Kumar et al., « Fruit Extract Mediated Green Synthesis of Metallic Nanoparticles: A New Avenue in Pomology Applications », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 21, n° 22, p. 8458, nov. 2020, doi: 10.3390/ijms21228458.
- [99] Y. Khane et al., « Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Aqueous Citrus limon Zest Extract: Characterization and Evaluation of Their Antioxidant and Antimicrobial Properties », *Nanomaterials*, vol. 12, n° 12, p. 2013, juin 2022, doi: 10.3390/nano12122013.
- [100] T. U. Doan Thi, T. T. Nguyen, Y. D. Thi, K. H. Ta Thi, B. T. Phan, et K. N. Pham, « Green synthesis of ZnO nanoparticles using orange fruit peel extract for antibacterial activities », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 40, p. 23899-23907, 2020, doi: 10.1039/D0RA04926C.
- [101] L. Velayutham et al., « Antibacterial and Photocatalytic Dye Degradation Activities of Green Synthesized NiSe Nanoparticles from Hibiscus rosa-sinensis Leaf Extract », *Water*, vol. 15, n° 7, p. 1380, avr. 2023, doi: 10.3390/w15071380.
- [102] A. Singh, R. Bharti, A. Thakur, M. Verma, et R. Sharma, « Leaf Extract Mediated Green Synthesis of Iron-oxide Nanoparticles (FeO -NPs) by Using Hibiscus rosa-sinensis (China rose): A Potential Approach and its Biological Application », *Orbital Electron. J. Chem.*, p. 271-278, janv. 2025, doi: 10.17807/orbital.v16i4.21174.
- [103] O. Elmitwalli, D. A. K. Kassim, A. Algahiny, et F. Henari, « Green Synthesis of Metal Nanoparticles Using Cinnamomum-Based Extracts and Their Applications », *Nanotechnol. Sci. Appl.*, vol. Volume 18, p. 93-114, févr. 2025, doi: 10.2147/NSA.S489274.
- [104] S. Narath et al., « Facile Green Synthesis of Cinnamomum tamala Extract Capped Silver Nanoparticles and its Biological Applications », *Ecol. Chem. Eng. S*, vol. 30, n° 1, p. 7-21, mars 2023, doi: 10.2478/eces-2023-0001.
- [105] P. Radhakrishnan Arya et al., « Facile synthesis of silver-zinc oxide nanocomposites using Curcuma longa extract and its in vitro antimicrobial efficacy against multi-drug resistant pathogens of public health importance », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 148, p. 110356, févr. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2022.110356.

- [106] S. Kebede Urge, S. Tiruneh Dibaba, et A. Belay Gemta, « Green Synthesis Method of ZnO Nanoparticles using Extracts of Zingiber officinale and Garlic Bulb (*Allium sativum*) and Their Synergetic Effect for Antibacterial Activities », *J. Nanomater.*, vol. 2023, p. 1-9, janv. 2023, doi: 10.1155/2023/7036247.
- [107] M. A. Abomuti, E. Y. Danish, A. Firoz, N. Hasan, et M. A. Malik, « Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Salvia officinalis* Leaf Extract and Their Photocatalytic and Antifungal Activities », *Biology*, vol. 10, n° 11, p. 1075, oct. 2021, doi: 10.3390/biology10111075.
- [108] V. Golthi, J. Kommu, et A. V. Ramesh, « A green and sustainable approach to the fabrication of ZnO nanoparticles via *Jatropha podagrica* leaf extract for effective dye degradation and antibacterial applications », *Colloid Polym. Sci.*, vol. 302, n° 2, p. 183-197, févr. 2024, doi: 10.1007/s00396-023-05187-x.
- [109] J. A. A. Abdullah, M. J. Rosado, A. Guerrero, et A. Romero, « Eco-friendly synthesis of ZnO-nanoparticles using *Phoenix dactylifera* L., polyphenols: physicochemical, microstructural, and functional assessment », *New J. Chem.*, vol. 47, n° 9, p. 4409-4417, 2023, doi: 10.1039/D3NJ00131H.
- [110] L. S. A. Al-Suwayyid et al., « Green synthesis of ginger-encapsulated zinc oxide nanoparticles: Unveiling their characterization and selective cytotoxicity on MDA-MB 231 breast cancer cells », *J. Adv. Pharm. Technol. Res.*, vol. 14, n° 4, p. 325-331, oct. 2023, doi: 10.4103/JAPTR.JAPTR\_313\_23.
- [111] N. Lail et al., « Biosynthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using *Nigella sativa* against coccidiosis in commercial poultry », *Sci. Rep.*, vol. 13, n° 1, p. 6568, avr. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-33416-4.
- [112] C. A. Fernandes, N. Jesudoss M, A. Nizam, S. B. N. Krishna, et V. V. Lakshmaiah, « Biogenic Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Mediated by the Extract of *Terminalia catappa* Fruit Pericarp and Its Multifaceted Applications », *ACS Omega*, vol. 8, n° 42, p. 39315-39328, oct. 2023, doi: 10.1021/acsomega.3c04857.
- [113] S. Faisal et al., « Green Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles Using Aqueous Fruit Extracts of *Myristica fragrans* : Their Characterizations and Biological and Environmental Applications », *ACS Omega*, vol. 6, n° 14, p. 9709-9722, avr. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c00310.
- [114] A. Bukhari et al., « Green Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles Using Different Plants' Parts for Antimicrobial Activity and Anticancer Activity: A Review Article », *Coatings*, vol. 11, n° 11, p. 1374, nov. 2021, doi: 10.3390/coatings11111374.
- [115] B. S. Paliya et al., « Protein-polysaccharide nanoconjugates: Potential tools for delivery of plant-derived nutraceuticals », *Food Chem.*, vol. 428, p. 136709, déc. 2023, doi: 10.1016/j.foodchem.2023.136709.
- [116] N. Yosri, S. A. M. Khalifa, Z. Guo, B. Xu, X. Zou, et H. R. El-Seedi, « Marine organisms: Pioneer natural sources of polysaccharides/proteins for green synthesis of nanoparticles and their potential applications », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 193, p. 1767-1798, déc. 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.10.229.
- [117] J. Xu, Y. Huang, S. Zhu, N. Abbas, X. Jing, et L. Zhang, « A review of the green synthesis of ZnO nanoparticles using plant extracts and their prospects for application in

- antibacterial textiles », *J. Eng. Fibers Fabr.*, vol. 16, p. 15589250211046242, janv. 2021, doi: 10.1177/15589250211046242.
- [118] M. R. Kamli, M. A. Malik, V. Srivastava, J. S. M. Sabir, E. H. Mattar, et A. Ahmad, « Biogenic ZnO Nanoparticles Synthesized from *Origanum vulgare* Abrogates Quorum Sensing and Biofilm Formation in Opportunistic Pathogen *Chromobacterium violaceum* », *Pharmaceutics*, vol. 13, n° 11, p. 1743, oct. 2021, doi: 10.3390/pharmaceutics13111743.
- [119] C. A. Soto-Robles et al., « Study on the effect of the concentration of *Hibiscus sabdariffa* extract on the green synthesis of ZnO nanoparticles », *Results Phys.*, vol. 15, p. 102807, déc. 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.102807.
- [120] A. S. Abdelbaky, A. M. H. A. Mohamed, M. Sharaky, N. A. Mohamed, et Y. M. Diab, « Green approach for the synthesis of ZnO nanoparticles using *Cymbopogon citratus* aqueous leaf extract: characterization and evaluation of their biological activities », *Chem. Biol. Technol. Agric.*, vol. 10, n° 1, p. 63, juill. 2023, doi: 10.1186/s40538-023-00432-5.
- [121] S. N. A. Mat Yusuf, C. N. A. Che Mood, N. H. Ahmad, D. Sandai, C. K. Lee, et V. Lim, « Optimization of biogenic synthesis of silver nanoparticles from flavonoid-rich *Clinacanthus nutans* leaf and stem aqueous extracts », *R. Soc. Open Sci.*, vol. 7, n° 7, p. 200065, juill. 2020, doi: 10.1098/rsos.200065.
- [122] R. Rusli et al., « Green synthesis of zinc oxide nanoparticles utilizing extract from *Garcinia mangostana* leaves: Characterization and optimization of calcination temperature », *J. Adv. Vet. Anim. Res.*, vol. 11, n° 3, p. 573, 2024, doi: 10.5455/javar.2024.k807.
- [123] S. M. Ismail et S. M. Ahmed, « THE EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURES ON THE PROPERTIES OF ZNO NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY USING LEAVES EXTRACTS OF PINUS BRUTIA TREE », *Sci. J. Univ. Zakho*, vol. 11, n° 2, juin 2023, doi: 10.25271/sjuoz.2023.11.2.1087.
- [124] S. Zeghoud et al., « A review on biogenic green synthesis of ZnO nanoparticles by plant biomass and their applications », *Mater. Today Commun.*, vol. 33, p. 104747, déc. 2022, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.104747.
- [125] F. H. Abdullah, N. H. H. Abu Bakar, et M. Abu Bakar, « Low temperature biosynthesis of crystalline zinc oxide nanoparticles from *Musa acuminata* peel extract for visible-light degradation of methylene blue », *Optik*, vol. 206, p. 164279, mars 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.164279.
- [126] M. Shabaani, S. Rahaiee, M. Zare, et S. M. Jafari, « Green synthesis of ZnO nanoparticles using loquat seed extract; Biological functions and photocatalytic degradation properties », *LWT*, vol. 134, p. 110133, déc. 2020, doi: 10.1016/j.lwt.2020.110133.
- [127] P. Jamdagni, P. Khatri, et J. S. Rana, « Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using flower extract of *Nyctanthes arbor-tristis* and their antifungal activity », *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 30, n° 2, p. 168-175, avr. 2018, doi: 10.1016/j.jksus.2016.10.002.
- [128] H. Hassan Basri, R. A. Talib, R. Sukor, S. H. Othman, et H. Ariffin, « Effect of Synthesis Temperature on the Size of ZnO Nanoparticles Derived from Pineapple Peel Extract and Antibacterial Activity of ZnO–Starch Nanocomposite Films », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 6, p. 1061, mai 2020, doi: 10.3390/nano10061061.

- [129] S. A. Khan, S. Shahid, et C.-S. Lee, « Green Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles Using Leaf Extract of *Clerodendrum inerme*; Characterization, Antimicrobial, and Antioxidant Activities », *Biomolecules*, vol. 10, n° 6, p. 835, mai 2020, doi: 10.3390/biom10060835.
- [130] H. Jan et al., « The *Aquilegia pubiflora* (Himalayan columbine) mediated synthesis of nanocerium for diverse biomedical applications », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 33, p. 19219-19231, 2020, doi: 10.1039/D0RA01971B.
- [131] W. J. Keijok et al., « Controlled biosynthesis of gold nanoparticles with *Coffea arabica* using factorial design », *Sci. Rep.*, vol. 9, n° 1, p. 16019, nov. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-52496-9.
- [132] V. Mihailović et al., « Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using *Salvia verticillata* and *Filipendula ulmaria* Extracts: Optimization of Synthesis, Biological Activities, and Catalytic Properties », *Molecules*, vol. 28, n° 2, p. 808, janv. 2023, doi: 10.3390/molecules28020808.
- [133] F. Khan, M. Shariq, M. Asif, M. A. Siddiqui, P. Malan, et F. Ahmad, « Green Nanotechnology: Plant-Mediated Nanoparticle Synthesis and Application », *Nanomaterials*, vol. 12, n° 4, p. 673, févr. 2022, doi: 10.3390/nano12040673.
- [134] S. Shahzadi, S. Fatima, Q. Ul Ain, Z. Shafiq, et M. R. S. A. Janjua, « A review on green synthesis of silver nanoparticles (SNPs) using plant extracts: a multifaceted approach in photocatalysis, environmental remediation, and biomedicine », *RSC Adv.*, vol. 15, n° 5, p. 3858-3903, 2025, doi: 10.1039/D4RA07519F.
- [135] N. Monica Ahmad, A. Husaini Mohamed, N. Hasan, N. Zainal- Abidin, M. Zaini Nawahwi, et A. Mohamad Azzeme, « Effect of optimisation variable and the role of plant extract in the synthesis of nanoparticles using plant-mediated synthesis approaches », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 161, p. 111839, mars 2024, doi: 10.1016/j.inoche.2023.111839.
- [136] M. Eskandari, A. Shanaghi, M. Kamani, et M. A. Niari, « Effect of nano-metal oxides (ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, and TiO<sub>2</sub>) on the corrosion behavior of a nano-metal oxide/epoxy coating applied on the copper substrate in the acidic environment », *Appl. Nanosci.*, vol. 11, n° 5, p. 1605-1615, mai 2021, doi: 10.1007/s13204-021-01806-7.
- [137] M. Lee et al., « ZrO<sub>2</sub> /ZnO/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings on Stainless Steel for Improved Corrosion Resistance, Biocompatibility, and Antimicrobial Activity », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, n° 11, p. 13801-13811, mars 2022, doi: 10.1021/acsami.1c19498.
- [138] T. Peng et al., « Polymer Nanocomposite-based Coatings for Corrosion Protection », *Chem. – Asian J.*, vol. 15, n° 23, p. 3915-3941, déc. 2020, doi: 10.1002/asia.202000943.
- [139] S. Pourhashem et al., « Polymer/Inorganic nanocomposite coatings with superior corrosion protection performance: A review », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 88, p. 29-57, août 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2020.04.029.
- [140] M. A. Al-Masoud, M. M. Khalaf, I. M. A. Mohamed, K. Shalabi, et H. M. Abd El-Lateef, « Computational, kinetic, and electrochemical studies of polyaniline functionalized ZnO and ZnO-SiO<sub>2</sub> nanoparticles as corrosion protection films on carbon steel in acidic sodium chloride solutions », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 112, p. 398-422, août 2022, doi: 10.1016/j.jiec.2022.05.037.
- [141] A. Brito-Franco, E. Vazquez-Velez, R. Lopez-Sesenes, A. K. Larios-Gálvez, A. M. Ramirez-Arteaga, et J. G. Gonzalez-Rodriguez, « Use of CeO<sub>2</sub> nanoparticles as CO<sub>2</sub> -corrosion

- inhibitors of a duplex stainless steel », *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 17, n° 1, p. 2360497, déc. 2024, doi: 10.1080/17518253.2024.2360497.
- [142] A. Bhat et al., « Review on nanocomposites based on aerospace applications », *Nanotechnol. Rev.*, vol. 10, n° 1, p. 237-253, avr. 2021, doi: 10.1515/ntrev-2021-0018.
- [143] X. Zhou, X. Y. Li, et K. Lu, « Enhanced thermal stability of nanograined metals below a critical grain size », *Science*, vol. 360, n° 6388, p. 526-530, mai 2018, doi: 10.1126/science.aar6941.
- [144] P. Wang, L. Ma, X. Cheng, et X. Li, « Influence of grain refinement on the corrosion behavior of metallic materials: A review », *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 28, n° 7, p. 1112-1126, juill. 2021, doi: 10.1007/s12613-021-2308-0.
- [145] Z. Shang et al., « Gradient nanostructured steel with superior tensile plasticity », *Sci. Adv.*, vol. 9, n° 22, p. eadd9780, juin 2023, doi: 10.1126/sciadv.add9780.
- [146] S. Sanyal et al., « Emerging Trends in Smart Self-Healing Coatings: A Focus on Micro/Nanocontainer Technologies for Enhanced Corrosion Protection », *Coatings*, vol. 14, n° 3, p. 324, mars 2024, doi: 10.3390/coatings14030324.
- [147] S. Habib, A. Khan, S. M. Ismail, R. A. Shakoor, R. Kahraman, et E. M. Ahmed, « Polymeric smart coatings containing modified capped halloysite nanotubes for corrosion protection of carbon steel », *J. Mater. Sci.*, vol. 58, n° 15, p. 6803-6822, avr. 2023, doi: 10.1007/s10853-023-08437-z.
- [148] R. Abdel Hameed et al., « Green synthesis of zinc sulfide nanoparticles-organic heterocyclic polyol system as eco-friendly anti corrosion and anti-bacterial corrosion inhibitor for steel in acidic environment », *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 15, n° 3, p. 847-862, juill. 2022, doi: 10.1080/17518253.2022.2141585.
- [149] S. Thakur et S. Neogi, « Effect of doped ZnO nanoparticles on bacterial cell morphology and biochemical composition », *Appl. Nanosci.*, vol. 11, n° 1, p. 159-171, janv. 2021, doi: 10.1007/s13204-020-01592-8.
- [150] E. Ituen, A. Singh, L. Yuanhua, et O. Akaranta, « Biomass-mediated synthesis of silver nanoparticles composite and application as green corrosion inhibitor in oilfield acidic cleaning fluid », *Clean. Eng. Technol.*, vol. 3, p. 100119, juill. 2021, doi: 10.1016/j.clet.2021.100119.
- [151] S. Yadav et al., « Green nanoparticles for advanced corrosion protection: Current perspectives and future prospects », *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 21, p. 100605, juin 2024, doi: 10.1016/j.apsadv.2024.100605.
- [152] V. O. Egbeneje, S. E. Okhale, C. Imoisi, I. O. Ogbogo, et O. Ojo, « Evaluation of the Inhibitive Properties of Silver Nanoparticles in Senna occidentalis Root Extract as Corrosion Inhibitor of Mild Steel », *Tanzan. J. Sci.*, vol. 49, n° 3, p. 655-663, sept. 2023, doi: 10.4314/tjs.v49i3.9.
- [153] G. Al-Senani, « Synthesis of ZnO-NPs Using Convolvulus Leaf Extract and Proving Its Efficiency as an Inhibitor for Carbon Steel Corrosion in 1M HCl », 12 janvier 2020, *CHEMISTRY*. doi: 10.20944/preprints202001.0118.v1.
- [154] « Green Synthesis and Zinc-Oxide Nanoparticles for Corrosion Inhibition and Modeling Corrosion Inhibition of Mild Steel in HCl Solutions », *Biosens. Nanotheranostics*, vol. 3, n° 1, janv. 2024, doi: 10.25163/biosensors.317339.

[155] G. K. Shamnamol, S. John, et J. M. Jacob, « Exploring the Corrosion Inhibition Efficacy of Epoxy Merged Silver Nanoparticle Synthesized Using *Garcinia gummi-gutta* Leaf Extract Against Mild Steel in an Acidic Medium », *J. Bio- Tribo-Corros.*, vol. 9, n° 4, p. 81, déc. 2023, doi: 10.1007/s40735-023-00802-4.

[156] « Silver Nanoparticles' Biosynthesis and Characterization with the Extract of *Jatropha curcas* Leaf: Analysis of Corrosion Inhibition Activity », *Makara J. Sci.*, vol. 26, n° 2, juin 2022, doi: 10.7454/mss.v26i2.1276.

**Chapitre II**

**Les inhibiteurs de corrosion  
organiques**

## II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude approfondie des inhibiteurs de corrosion organiques. Nous y présenterons leurs mécanismes d'action, ainsi que leur classification selon la structure chimique et le mode d'adsorption sur les surfaces métalliques. L'étude portera également sur les principaux facteurs déterminant leur efficacité, leurs propriétés caractéristiques, ainsi que sur les aspects liés à leur toxicité et à leur impact environnemental. Enfin, une attention particulière sera accordée aux dérivés de l'hydrazine, largement étudiés comme inhibiteurs organiques en milieu acide, à travers une synthèse des travaux bibliographiques.

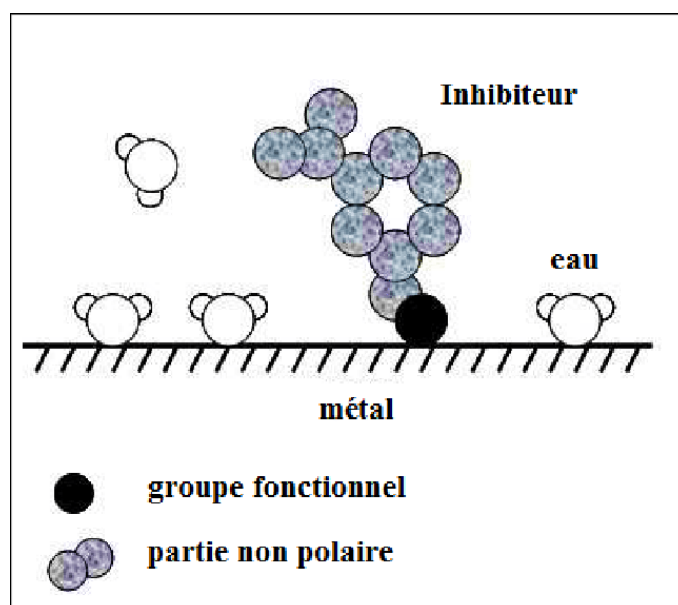
## II.2. Mécanismes d'action des inhibiteurs de corrosion organiques

Les inhibiteurs de corrosion organiques agissent principalement par deux voies complémentaires : l'adsorption sur la surface métallique et la formation de films protecteurs [1,2]. Lors de l'adsorption, les molécules inhibitrices interagissent avec les sites actifs du métal grâce à leurs groupes fonctionnels, par des liaisons chimiques [3] ou via des forces électrostatiques [4]. L'efficacité de ce processus dépend de l'intensité de l'interaction, qui conditionne la stabilité de la couche protectrice et limite l'accès des agents corrosifs au métal [5,6]. En parallèle, certains inhibiteurs induisent la formation de couches minces et adhérentes [7-9], jouant le rôle de barrière physique contre la pénétration des espèces agressives. La nature chimique de ces films influence leur résistance et leur durabilité. La combinaison entre adsorption et formation de film constitue ainsi la base de l'action inhibitrice, offrant une protection renforcée et durable. La compréhension de ces mécanismes est essentielle pour concevoir des inhibiteurs performants, adaptés aux environnements industriels et aux conditions de corrosion les plus sévères.

### II.2.1. Adsorption des molécules organiques

Les inhibiteurs de corrosion organiques possèdent une structure amphiphile composée d'une partie non polaire, hydrophobe et volumineuse formée essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et d'une partie polaire, hydrophile, contenant au moins un hétéroatome jouant le rôle de centre actif pour l'adsorption sur le métal [10,11]. Ces centres actifs peuvent être l'azote (amines, imidazoles, imidazolines, pyridine, triazoles), l'oxygène (lactones, oxadiazoles), le phosphore (dérivés phosphorés) ou le soufre (dérivés de la thiourée, mercaptans, sulfamides, thiazoles). Lors du processus d'adsorption, la partie polaire se fixe sur la surface métallique par l'intermédiaire de son groupement fonctionnel, tandis que la partie

non polaire couvre partiellement les sites actifs, limitant ainsi l'accès des agents corrosifs [10,11]. L'adsorption constitue donc le mécanisme central de l'action de ces inhibiteurs : elle aboutit à la formation d'un film protecteur qui réduit la vitesse des réactions électrochimiques à l'origine de la corrosion. Selon la nature chimique de l'inhibiteur et du métal, les interactions mises en jeu peuvent être électrostatiques, covalentes ou de Van der Waals [3,4]. La présence d'hétéroatomes (N, O, S, P) et de systèmes  $\pi$  délocalisés, notamment dans les cycles aromatiques, est déterminante, car elle favorise la création de liaisons stables avec la surface métallique en interagissant soit avec les charges positives du métal, soit avec ses orbitales vacantes [4,12].



**Fig. II.1. Illustration du mécanisme d'interaction entre un inhibiteur organique et une surface métallique.**

La densité et la stabilité de la couche adsorbée déterminent l'efficacité de la protection contre la corrosion, tandis que la configuration spatiale de la molécule influence sa capacité à recouvrir la surface de manière optimale [13,14]. Une adsorption favorable réduit significativement la vitesse de corrosion. La thermodynamique de l'adsorption est souvent étudiée à l'aide de modèles tels que les isothermes de Langmuir ou de Freundlich, qui relient la concentration de l'inhibiteur en solution à la surface adsorbée. La réversibilité ou l'irréversibilité de l'adsorption conditionne en grande partie la durabilité de la protection. Les inhibiteurs à forte affinité pour le métal forment des films résistants, retardant la formation de nouvelles oxydations. En somme, l'adsorption représente la clé de voûte du mécanisme

protecteur, assurant la formation d'une barrière physique qui limite l'interaction du métal avec son environnement corrosif.

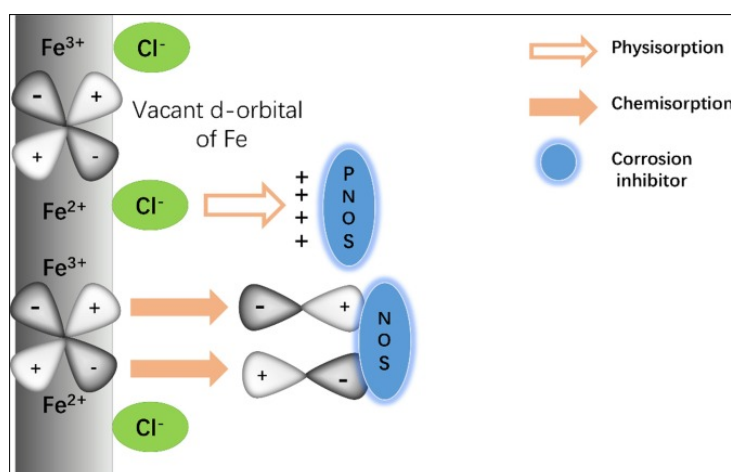
On peut distinguer deux principaux types d'adsorption des inhibiteurs de corrosion sur les surfaces métalliques : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

### II.2.1.1. Physisorption (Adsorption physique)

Ce type d'adsorption est caractérisé par des forces d'attraction faibles, telles que les forces de Van der Waals, entre les molécules d'inhibiteur et la surface métallique. La physisorption est généralement réversible [15,16] et se produit à des températures plus basses [15,17]. Les molécules d'inhibiteur ne subissent pas de changements chimiques significatifs lors de ce processus.

### II.2.1.2. Chimisorption (Adsorption chimique)

La chimisorption implique la formation de liaisons chimiques plus fortes entre les molécules d'inhibiteur et les atomes de la surface métallique [15,17]. Cela peut se produire par le partage ou le transfert d'électrons entre les hétéroatomes (comme l'azote, le soufre, l'oxygène, le phosphore) présents dans la structure de l'inhibiteur et les orbitales d du métal. La chimisorption est souvent irréversible [15,18,19] et conduit à la formation d'un film protecteur plus stable et plus efficace.



**Fig. II.2. Mécanisme schématisé des processus d'adsorption physique et chimique à l'interface métal/solution [19].**

### II.2.2. Formation du film protecteur

Une fois adsorbées, les molécules d'inhibiteur forment un film monomoléculaire ou multimoléculaire à la surface du métal. Ce film agit de plusieurs manières pour inhiber la corrosion :

- **Effet barrière physique**

Le film adsorbé crée une barrière physique qui empêche les espèces corrosives (ions  $H^+$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ , etc.) d'atteindre la surface du métal et d'interagir avec elle. Cela réduit la diffusion des espèces réactives vers le métal et des ions métalliques du métal vers la solution.

- **Modification des réactions électrochimiques**

Les inhibiteurs peuvent influencer les réactions anodiques (oxydation du métal) et/ou cathodiques (réduction des espèces corrosives) de la corrosion. On distingue :

- **Inhibiteurs anodiques**

Ils ralentissent la réaction d'oxydation du métal en formant un film passif ou en augmentant la surtension anodique. Certains inhibiteurs organiques peuvent former des complexes insolubles avec les ions métalliques, qui précipitent à la surface et bloquent les sites anodiques [20,21].

- **Inhibiteurs cathodiques**

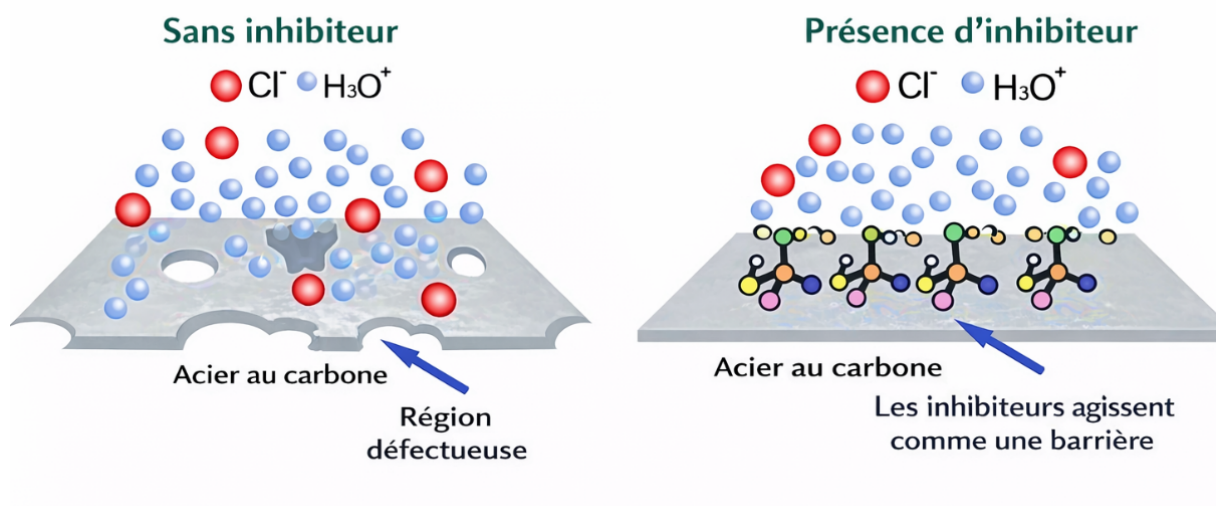
Ils ralentissent la réaction de réduction (par exemple, la réduction de l'oxygène ou de l'hydrogène) en bloquant les sites cathodiques ou en augmentant la surtension cathodique. Cela peut se faire par adsorption sur les sites cathodiques ou par formation de précipités qui empêchent l'accès des espèces réductrices.

- **Inhibiteurs mixtes**

La plupart des inhibiteurs organiques agissent comme des inhibiteurs mixtes, affectant à la fois les réactions anodiques et cathodiques, bien que l'un des effets puisse être prédominant.

### ➤ Hydrophobisation de la surface

La partie non polaire (chaîne carbonée) des molécules organiques adsorbées s'oriente généralement vers le milieu, rendant la surface du métal hydrophobe. Cela réduit le mouillage de la surface par l'eau et diminue ainsi l'accès des espèces corrosives dissoutes [22,23].



**Fig. II.3. Mécanisme d'action des inhibiteurs organiques sur l'acier carbone en milieu acide [24].**

## II.3. Structure et classification des inhibiteurs organiques

La diversité des inhibiteurs de corrosion organiques est immense, reflétant la complexité de la chimie organique. Leur efficacité est intrinsèquement liée à leur structure moléculaire, en particulier à la présence et à la disposition des hétéroatomes et des systèmes d'électrons  $\pi$ . La classification de ces composés peut se faire selon plusieurs critères, notamment leur composition chimique et leur mode d'action.

### II.3.1. Principaux éléments structuraux des inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques efficaces se caractérisent par des éléments structuraux essentiels qui déterminent leur capacité à interagir avec les surfaces métalliques et à former une barrière protectrice contre la corrosion. Parmi ces éléments, on retrouve principalement

- **Hétéroatomes :** La présence d'atomes d'azote (N), de soufre (S), d'oxygène (O) et de phosphore (P) est cruciale. Ces atomes possèdent des paires d'électrons non liantes qui peuvent être facilement données au métal, formant ainsi des liaisons de coordination.

L'ordre d'efficacité des hétéroatomes est souvent  $S > N > O > P$ , bien que cela puisse varier en fonction du métal et du milieu [25,26].

- **Systèmes d'électrons  $\pi$**  : Les doubles et triples liaisons, ainsi que les cycles aromatiques, fournissent des électrons  $\pi$  délocalisés qui peuvent interagir avec la surface métallique. Cette interaction renforce l'adsorption et la stabilité du film protecteur [27,28].
- **Groupements fonctionnels** : Des groupements tels que les amines ( $-\text{NH}_2$ ) [29-30], les thiols ( $-\text{SH}$ ) [31], les carboxyles ( $-\text{COOH}$ ), les aldéhydes ( $-\text{CHO}$ ), les cétones ( $>\text{C}=\text{O}$ ) [32] et les hétérocycles azotés (par exemple, triazoles, imidazoles) [33,34] sont des sites d'adsorption privilégiés.
- **Longueur de la chaîne carbonée** : Une chaîne carbonée plus longue peut augmenter l'hydrophobie de la molécule, ce qui favorise la formation d'un film compact et stable à la surface du métal. Cependant, une chaîne trop longue peut réduire la solubilité de l'inhibiteur dans le milieu aqueux [35].

### II.3.2. Classification par composition chimique

Les inhibiteurs de corrosion organiques sont souvent classés en fonction des hétéroatomes prédominants dans leur structure :

#### II.3.2.1. Composés azotés

Les composés azotés organiques regroupent l'ensemble des molécules organiques contenant au moins un atome d'azote lié à une structure carbonée. Ils sont extrêmement diversifiés et jouent un rôle fondamental en chimie, en biologie et en industrie. Voici les principales familles :

##### ➤ Les amines

Ils représentent l'une des classes fondamentales de composés azotés organiques. Issues de la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène de l'ammoniac par des groupements organiques, elles se déclinent en amines primaires ( $\text{R}-\text{NH}_2$ ), secondaires ( $\text{R}_2-\text{NH}$ ) et tertiaires ( $\text{R}_3-\text{N}$ ). Grâce à la présence de la paire électronique libre sur l'atome d'azote, elles jouent un rôle essentiel dans la protection des métaux contre la corrosion [36-38]. En s'adsorbant sur la surface métallique, les amines, notamment les amines grasses, forment une barrière protectrice

qui limite l'action des agents corrosifs, ce qui les rend particulièrement efficaces comme inhibiteurs en milieu acide ou salin [39-41].

### ➤ Les amides

Les amides ( $R\text{-CONH}_2$ ) constituent une autre famille clé, caractérisée par la présence simultanée d'un groupement carbonyle et d'une fonction amine. Les amides, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique, se distinguent par leur grande efficacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion [42-45]. Leur polyvalence et leur adaptabilité aux environnements industriels en font des candidats de choix, avec un intérêt croissant pour leur utilisation dans des approches respectueuses de l'environnement et durables [43,46,47].

### ➤ Les hydrazines et hydrazones

Les dérivés d'hydrazine et d'hydrazone représentent une famille de composés azotés présentant un intérêt notable en inhibition de corrosion. En particulier, les hydrazones ( $R_2C=NNH_2$ ) issues de la condensation d'hydrazines avec des aldéhydes ou des cétones, démontrent une forte capacité d'adsorption sur les surfaces métalliques [48-50]. Cette adsorption est favorisée par la présence d'atomes d'azote et de doubles liaisons conjuguées, permettant des interactions chimiques et physiques avec le métal. Les études montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration de l'inhibiteur et dépend de la structure moléculaire, notamment la présence de groupes donneurs d'électrons (méthoxy, méthyl, etc) [49-52].

### ➤ Les nitro-dérivés ( $R\text{-NO}_2$ )

Les nitro-dérivés trouvent aussi une application importante comme inhibiteurs de corrosion. Grâce à leur groupe  $\text{-NO}_2$  fortement polaire, ils peuvent s'adsorber à la surface des métaux et former une couche protectrice qui limite l'accès de l'eau, de l'oxygène et des ions agressifs comme les chlorures [53-56]. Ce film agit comme une barrière électrochimique, ralentissant ainsi la vitesse des réactions de corrosion.

### ➤ Les hétérocycles azotés

Les hétérocycles azotés jouent un rôle central comme inhibiteurs de corrosion, en particulier pour des métaux comme le cuivre, l'acier ou l'aluminium. Leur efficacité provient

de la présence d'atomes d'azote dans le cycle aromatique, qui possèdent des doublets électroniques libres capables de s'adsorber fortement sur la surface métallique. Parmi eux, les azoles (comme l'imidazole et le triazole) sont très étudiés car ils se fixent solidement sur le métal, formant une barrière efficace contre les environnements oxydants et acides [57-60]. Les azines (pyridine, quinoléine, etc.) présentent également un fort pouvoir inhibiteur, notamment sur l'acier, en raison de la conjugaison aromatique et de la capacité de l'azote à interagir avec la surface métallique [60-62].

#### ➤ Les bases azotées

Certaines bases azotées peuvent également être utilisées comme inhibiteurs de corrosion grâce à leurs atomes d'azote et d'oxygène capables de s'adsorber sur les surfaces métalliques. Des bases comme l'adénine ou la guanine, riches en hétéroatomes et en cycles aromatiques, présentent une forte affinité pour les métaux, en particulier l'acier et le cuivre [57,58]. Leur intérêt réside aussi dans leur caractère biodégradable et moins toxique, ce qui les place parmi les inhibiteurs verts étudiés comme alternatives écologiques aux inhibiteurs traditionnels [63,64].

#### ➤ Les alcaloïdes

Les alcaloïdes, grâce à leur richesse en atomes d'azote et parfois en oxygène, peuvent agir comme inhibiteurs de corrosion. Leur efficacité repose sur la capacité de ces hétéroatomes à s'adsorber sur les surfaces métalliques, formant un film protecteur [65-67]. Plusieurs alcaloïdes naturels, comme la quinine ou la caféine, ont ainsi été étudiés comme inhibiteurs verts, car ils présentent l'avantage d'être biodégradables, d'origine renouvelable et généralement moins toxiques que les inhibiteurs synthétiques classiques [68,69]. Cela en fait des candidats prometteurs pour des applications anticorrosion respectueuses de l'environnement.

### II.3.2.2. Composés soufrés

Ces inhibiteurs sont très efficaces en raison de la forte affinité du soufre pour de nombreux métaux. Ils incluent :

➤ **Thiols et mercaptans**

Les thiols, également appelés mercaptans, constituent une autre famille d'inhibiteurs organiques présentant un fort potentiel anticorrosif. Leur structure est caractérisée par la fonction  $-SH$ , qui confère une grande réactivité chimique. L'atome de soufre de ce groupement possède une affinité marquée pour les surfaces métalliques, ce qui favorise une adsorption efficace [70,71].

➤ **Thiourées et leurs dérivés**

Les thiourées et leurs dérivés constituent une classe d'inhibiteurs largement utilisée pour la protection de l'acier en milieu acide. Leur efficacité est principalement liée à la présence du groupe thiocarbonylé ( $C=S$ ) et des fonctions amines, qui favorisent une forte adsorption à la surface métallique par interaction avec les sites actifs [72-74].

➤ **Sulfoxydes et sulfures**

Les sulfoxydes, caractérisés par la fonction sulfoxyde ( $S=O$ ), présentent également un fort pouvoir inhibiteur grâce à la double possibilité de coordination offerte par l'atome de soufre et l'oxygène [75]. Quant aux sulfures, de formule générale  $R-S-R'$ , leur performance anticorrosive repose sur l'affinité élevée du soufre pour le métal, permettant la formation d'une couche protectrice stable et réduisant ainsi la vitesse de corrosion [76].

### II.3.2.3. Composés oxygénés

Moins efficaces que les composés azotés ou soufrés en général, mais importants dans certaines applications :

➤ **Acides carboxyliques**

Les acides carboxyliques et leurs sels figurent parmi les inhibiteurs organiques les plus utilisés dans les milieux industriels. Leur efficacité est principalement liée à la présence du groupe carboxyle ( $-COOH$ ), capable de s'adsorber sur la surface métallique et de former une barrière protectrice. Des composés tels que l'acide benzoïque, l'acide salicylique ou encore l'acide acétique en sont des exemples représentatifs [77,78].

### ➤ Alcools, aldéhydes et cétones

Les alcools, aldéhydes et cétones peuvent également agir comme inhibiteurs de corrosion, bien que leur efficacité soit généralement plus modérée que celle d'autres familles de composés organiques. Leur pouvoir protecteur dépend fortement de la présence de groupements fonctionnels additionnels susceptibles d'interagir avec la surface métallique, ainsi que de la longueur de la chaîne carbonée, qui influence la capacité de formation d'un film protecteur [79-82]. Dans certains cas, l'introduction de substituants polaires ou hydrophobes améliore considérablement leur aptitude à s'adsorber sur le métal et à constituer une barrière efficace contre le milieu corrosif [79,83].

#### II.3.2.4. Composés phosphorés

Les composés phosphorés organiques, tels que les phosphonates, phosphoramides et esters phosphoriques, constituent une classe d'inhibiteurs particulièrement performants. Leur efficacité est attribuée à la présence de groupements fonctionnels riches en électrons, notamment P=O et P-OH, qui possèdent une forte affinité pour les surfaces métalliques. Lors de leur adsorption, ces groupements se lient aux sites actifs du métal, entraînant la formation d'un film protecteur compact et résistant [84-86]. En outre, la nature organique de ces molécules, souvent constituée de chaînes carbonées ou de cycles aromatiques, contribue à renforcer la stabilité de la couche adsorbée et à améliorer la barrière hydrophobe contre l'attaque corrosive [85,86]. Grâce à cette double action, chimique par le phosphore et physique par la structure organique, les composés phosphorés organiques sont largement utilisés comme inhibiteurs efficaces, notamment en milieu aqueux et acide. Ils sont souvent utilisés dans les systèmes de refroidissement pour leur capacité à inhiber la corrosion et l'entartrage.

#### II.3.2.5. Composés mixtes

De nombreux inhibiteurs contiennent une combinaison de ces hétéroatomes (par exemple, des composés contenant à la fois de l'azote et du soufre), ce qui peut conduire à une synergie et à une efficacité accrue.

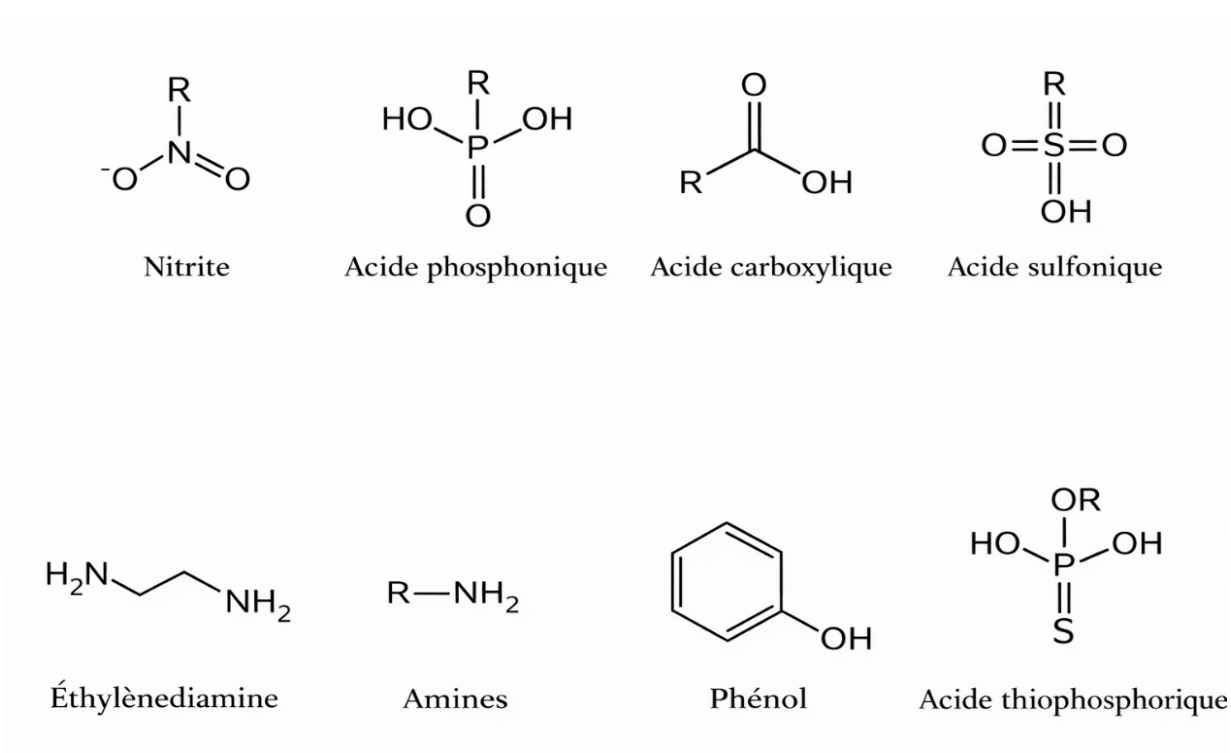


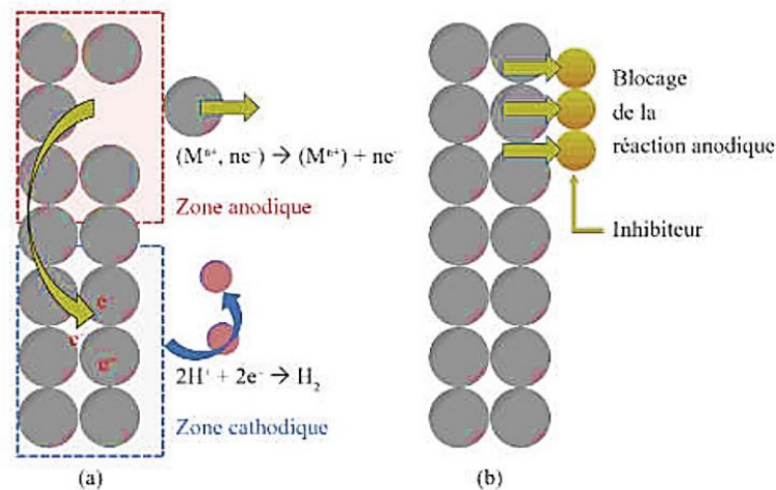
Fig. II.4. Classifications des inhibiteurs de corrosion organiques [2].

### II.3.3. Classification par mode d'action électrochimique

Bien que la plupart des inhibiteurs organiques soient mixtes, on peut les classer selon leur effet prédominant sur les réactions électrochimiques :

#### II.3.3.1. Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques assurent une protection efficace des métaux en milieu corrosif en favorisant la formation d'un film protecteur sur la zone anodique. Ce mécanisme repose principalement sur l'adsorption de molécules organiques qui se fixent fortement à la surface métallique et provoquent une passivation. Ces molécules, souvent issues de familles chimiques telles que les phénols, les amines ou les thiols, possèdent des groupements fonctionnels capables de créer une liaison stable avec le métal [87-90]. La couche ainsi formée freine l'oxydation en limitant la libération d'ions métalliques et en réduisant la densité de courant anodique.

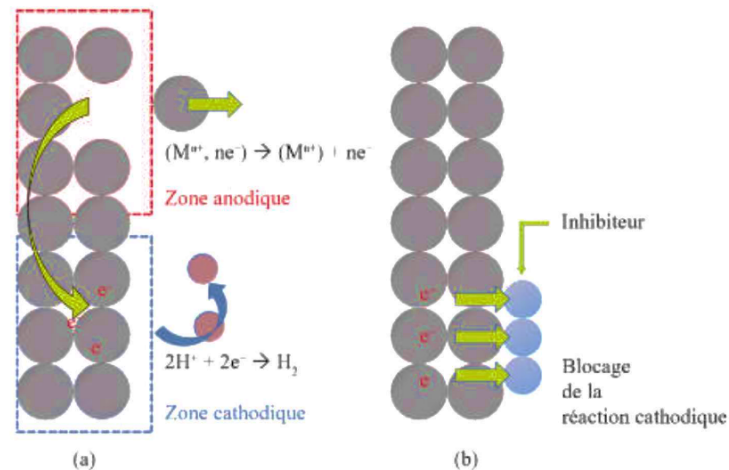


**Fig. II 5. Représentation du processus d'inhibition anodique (a)sans inhibiteur, (b) avec inhibiteur.**

### II.3.3.2. Inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques jouent un rôle essentiel dans la protection électrochimique des métaux, car ils agissent directement sur les réactions de réduction responsables de la formation de produits corrosifs. En conditions normales, ces réactions impliquent principalement la réduction de l'oxygène dissous ou de l'eau, qui génèrent des espèces agressives telles que les ions hydroxyles. L'adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'électrode forme une couche protectrice continue qui diminue la vitesse de ces réactions et réduit ainsi le courant cathodique.

Contrairement aux inhibiteurs anodiques, qui interviennent en bloquant la dissolution du métal, les inhibiteurs cathodiques ciblent spécifiquement la zone cathodique. Leur utilisation est donc privilégiée dans des environnements où le potentiel cathodique domine, comme dans les structures immergées, les pipelines de transport d'hydrocarbures ou les réservoirs soumis à des atmosphères riches en humidité et en oxygène.



**Fig. II.6. Représentation du processus d'inhibition cathodique(a)sans Inhibiteur, (b) avec inhibiteur.**

### II.3.3.3. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes limitent simultanément les réactions anodiques et cathodiques, offrant ainsi une protection plus complète que les inhibiteurs spécifiques. Leur action repose sur l'adsorption de molécules organiques à la surface métallique, où elles forment un film protecteur compact qui bloque l'accès des agents corrosifs et modifie la cinétique des réactions électrochimiques. La présence de groupements fonctionnels tels que les thiols, les amines ou les cycles aromatiques favorise leur fixation stable et durable sur le métal [91]. Grâce à ces propriétés, les inhibiteurs mixtes sont particulièrement adaptés aux environnements où les mécanismes de corrosion sont multiples ou difficiles à prévoir.

Cette classification aide à comprendre comment un inhibiteur donné interagit avec le système métal-milieu, mais il est important de noter que le comportement d'un inhibiteur peut changer en fonction des conditions spécifiques de l'environnement corrosif.

### II.4. Facteurs influençant l'efficacité des inhibiteurs organiques

L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion organique n'est pas une propriété intrinsèque et absolue, mais plutôt une caractéristique qui dépend fortement de l'interaction complexe entre l'inhibiteur, le métal et le milieu corrosif. Plusieurs facteurs clés peuvent influencer de manière significative la performance d'un inhibiteur.

### II.4.1. Nature et structure de l'inhibiteur

Comme mentionné précédemment, la structure moléculaire de l'inhibiteur est primordiale. Les éléments suivants jouent un rôle crucial :

- **Type et nombre d'hétéroatomes**

La présence d'hétéroatomes (N, S, O, P) avec des paires d'électrons libres ou des orbitaux vacants est essentiels pour l'adsorption. Un plus grand nombre de sites d'adsorption potentiels peut améliorer l'efficacité.

- **Densité électronique**

La densité électronique autour des hétéroatomes et des systèmes  $\pi$  influence la force de la liaison avec la surface métallique. Des groupes donneurs d'électrons peuvent augmenter cette densité, favorisant l'adsorption.

- **Taille et géométrie de la molécule**

Une molécule de taille appropriée peut couvrir une plus grande surface métallique. La géométrie doit permettre une adsorption optimale et la formation d'un film compact.

- **Solubilité**

L'inhibiteur doit être suffisamment soluble dans le milieu corrosif pour atteindre la surface du métal, mais pas trop soluble pour ne pas être facilement désorbé.

### II.4.2. Concentration de l'inhibiteur

La concentration de l'inhibiteur dans le milieu est un facteur critique. Il existe généralement une concentration optimale au-delà de laquelle l'augmentation de la concentration n'améliore plus significativement l'efficacité, et peut même parfois la diminuer (phénomène de micellisation ou d'agrégation). Une concentration trop faible peut être insuffisante pour former un film protecteur continu et stable, laissant des zones du métal exposées à la corrosion.

### II.4.3. Nature du métal et de son état de surface

L'efficacité d'un inhibiteur est spécifique au couple métal/inhibiteur. Les interactions entre les orbitales du métal et les électrons de l'inhibiteur varient d'un métal à l'autre. Par exemple, les inhibiteurs à base de triazoles sont très efficaces pour le cuivre, mais moins pour l'acier [92-94].

L'état de surface du métal (rugosité, présence d'oxydes, de couches passives, de contraintes) peut également influencer l'adsorption et la formation du film protecteur. Une surface propre et homogène favorise généralement une meilleure inhibition.

### II.4.4. Conditions du milieu corrosif

Les propriétés du milieu dans lequel le métal est exposé ont un impact majeur sur l'efficacité de l'inhibiteur :

- **pH**

Le pH du milieu affecte la forme ionique de l'inhibiteur (protonation/déprotonation), sa solubilité et sa capacité à s'adsorber [95-96]. Il peut également influencer la nature des produits de corrosion et la stabilité du film protecteur.

- **Température**

Une augmentation de la température accélère généralement la vitesse de corrosion et peut affecter la stabilité du film adsorbé. L'efficacité de l'inhibiteur peut diminuer à des températures élevées en raison d'une désorption accrue ou d'une dégradation de l'inhibiteur [97-99].

- **Présence d'autres espèces ioniques**

La présence d'ions agressifs (par exemple, chlorures, sulfates) peut concurrencer l'adsorption de l'inhibiteur ou perturber le film protecteur. À l'inverse, certains ions comme les phosphates, silicates, iodures ou zinc peuvent agir en synergie avec les inhibiteurs organiques. Par exemple, l'ajout d'iode ou de zinc améliore l'adsorption et la couverture du film inhibiteur, augmentant ainsi l'efficacité de la protection contre la corrosion [100,101]. Ce phénomène est attribué à la formation de complexes ou à une meilleure organisation du film protecteur, ce qui limite l'accès des ions agressifs à la surface métallique.

- **Vitesse d'écoulement du fluide**

Dans les systèmes où le fluide est en mouvement, une vitesse d'écoulement élevée peut entraîner une érosion du film protecteur ou une désorption de l'inhibiteur, réduisant ainsi son efficacité [102].

- **Présence de micro-organismes**

La corrosion microbienne peut altérer l'efficacité des inhibiteurs, soit en dégradant l'inhibiteur, soit en modifiant l'environnement local à la surface du métal [103-105].

Comprendre ces facteurs est essentiel pour la sélection et l'optimisation d'un inhibiteur de corrosion organique pour une application donnée, garantissant ainsi une protection efficace et durable.

## **II.5. Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur (Isothermes d'adsorption)**

L'adsorption des inhibiteurs organiques sur les surfaces métalliques peut être décrite à l'aide de différents modèles d'isothermes classiques, chacun fournissant des indications précieuses sur le mode d'interaction et l'efficacité de protection. L'action inhibitrice de ces composés est étroitement liée à leur concentration en solution, car celle-ci conditionne à la fois la densité et la stabilité du film formé sur le métal. À faible teneur, seuls quelques sites d'adsorption sont occupés, ce qui limite la protection anticorrosive. En revanche, lorsque la concentration s'élève, une couverture plus étendue de la surface est assurée, favorisant la constitution d'une barrière protectrice continue et entraînant une réduction notable de la vitesse de corrosion.

L'étude de l'adsorption en fonction de la concentration est souvent réalisée à l'aide de modèles thermodynamiques, appelés isothermes d'adsorption, parmi lesquels on distingue principalement :

### **II.5.1. Isotherme de Langmuir**

L'isotherme de Langmuir suppose que :

- La surface du métal est uniforme, avec des sites équivalents et indépendants.
- Chaque site peut être occupé par une seule molécule d'inhibiteur (adsorption monomoléculaire).
- Il n'existe aucune interaction entre les molécules adsorbées[106].

L'équation de Langmuir [106]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C$$

Où C est la concentration de l'inhibiteur,  $\theta$  la fraction de surface couverte et K la constante d'équilibre de l'adsorption. Cet isotherme est souvent utilisé lorsque la couverture de surface augmente de manière linéaire avec la concentration de l'inhibiteur.

### II.5.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est adaptée aux surfaces hétérogènes et permet de modéliser une adsorption multi couche. L'équation s'exprime [106]:

$$\theta = K.C^n$$

Où K et n sont des constantes caractéristiques de l'inhibiteur et de la surface. Cet isotherme ne limite pas la fraction de surface couverte et est utile lorsque l'énergie d'adsorption varie d'un site à l'autre.

### II.5.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte des interactions entre molécules adsorbées et considère que l'énergie d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation de la couverture. Son expression mathématique est [106] :

$$\theta = \frac{1}{a} \cdot \ln(K_{\text{ads}} \cdot C)$$

Où a est une constante liée à l'interaction entre molécules et K la constante d'équilibre. Cet isotherme est particulièrement utile pour décrire les inhibiteurs organiques capables de former des films cohésifs avec des interactions entre molécules.

Les isothermes d'adsorption offrent un outil précieux pour décrire la relation entre la quantité d'inhibiteur fixée à la surface et sa concentration en solution. Ils permettent d'apprécier le caractère réversible ou non du processus, ainsi que l'intensité des interactions entre les molécules et le métal. Leur analyse fournit également des indications sur le mécanisme d'adsorption et oriente le choix du modèle le plus adapté. Ce choix dépend à la fois de la nature de la surface métallique, de la structure chimique de l'inhibiteur et des conditions expérimentales telles que la concentration, la température ou le pH [107].

## II.6. Energie libre d'adsorption

L'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ) est un paramètre thermodynamique clé qui permet d'évaluer la spontanéité du processus d'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique [108].

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -RT \ln(55.5 K_{\text{ads}})$$

Où :

- R : constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
- T : température absolue (K)
- 55,5 : concentration molaire approximative de l'eau dans la solution aqueuse ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
- $K_{\text{ads}}$  : constante d'équilibre d'adsorption ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption

L'interprétation des valeurs de l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ) permet de déterminer la nature du processus d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface métallique. En général, lorsque  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  est supérieur à  $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , l'adsorption est principalement de type physique (physisorption), caractérisée par des interactions électrostatiques entre les molécules inhibitrices et la surface du métal. Pour des valeurs comprises entre  $-20$  et  $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , le mécanisme est considéré comme mixte, résultant d'une combinaison de physisorption et de chimisorption. Enfin, lorsque  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  est inférieur à  $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , l'adsorption est de nature chimique (chimisorption), traduisant la formation de liaisons chimiques fortes entre les inhibiteurs et la surface métallique [109,110].

## II.7. Caractéristiques des inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs de corrosion organiques sont évalués selon plusieurs critères déterminants : leur solubilité, qui conditionne la formation de films protecteurs efficaces ; leur toxicité, devant rester faible pour répondre aux exigences environnementales et sanitaires ; leur efficacité, liée à leur capacité d'adsorption sur le métal ; ainsi que leur stabilité chimique dans des conditions variées (température, acidité). D'autres facteurs comme la compatibilité avec d'autres additifs, la facilité d'application et le coût influencent aussi leur sélection industrielle. Ces paramètres combinés garantissent une protection durable et économiquement viable tout en respectant les normes écologiques.

### II.7.1. Solubilité dans l'eau

La solubilité dans l'eau est un facteur clé de l'efficacité des inhibiteurs organiques de corrosion, surtout en milieux aqueux. Elle dépend de la structure chimique et de la polarité des molécules : les composés hydrophiles (amines, acides, dérivés phénoliques) se dissolvent bien, favorisant leur diffusion et adsorption, tandis que les inhibiteurs hydrophobes (hydrocarbures aromatiques, longues chaînes alkyles) présentent une faible solubilité et donc une efficacité limitée [111]. La solubilité influence la formulation (solutions aqueuses, ajout de tensioactifs), la stabilité (risque de précipitation ou dégradation) et l'impact environnemental (plus grande dispersion si solubilité élevée). Une maîtrise fine de ce paramètre permet d'optimiser à la fois la performance, la sécurité et la durabilité des inhibiteurs [112].

### II.7.2. Stabilité thermique

La stabilité thermique des inhibiteurs organiques de corrosion est essentielle pour maintenir leur efficacité à haute température. Elle dépend surtout de leur structure chimique et des groupes fonctionnels présents (aromatiques, hétérocycliques plus stables) [113]. D'autres facteurs comme la concentration, le type de métal support et l'environnement (oxygène, solvants) influencent aussi leur résistance à la chaleur [114,115]. La dégradation thermique réduit leur pouvoir protecteur, d'où l'importance de concevoir des molécules thermostables par modification chimique.

### II.7.3. Compatibilité des inhibiteurs de corrosion organiques avec d'autres additifs

La compatibilité des inhibiteurs de corrosion organiques avec d'autres additifs est cruciale pour assurer l'efficacité des formulations protectrices dans les environnements industriels. Lorsqu'ils sont combinés avec des agents anti-usure, détergents, dispersants ou autres additifs, leur stabilité chimique et leur capacité à maintenir leurs propriétés protectrices doivent être soigneusement évaluées [116].

Plusieurs facteurs influencent cette compatibilité : la nature chimique des inhibiteurs, leur pH, leur concentration, ainsi que les conditions opérationnelles telles que la température et la pression [117]. Certains inhibiteurs possèdent des groupes fonctionnels susceptibles de réagir avec d'autres composants, entraînant une perte d'efficacité ou la formation de précipités indésirables.

L'intégration d'inhibiteurs dans des formulations complexes nécessite des essais spécifiques de compatibilité, incluant la stabilité physique et chimique, ainsi que l'évaluation

en conditions simulant l'usage réel. Le choix d'un inhibiteur compatible repose également sur son mode d'action : par exemple, les inhibiteurs par adsorption peuvent être affectés par la présence d'autres molécules adsorbantes, limitant leur capacité à former une couche protectrice sur le métal [117,118].

La compatibilité doit aussi tenir compte de l'impact environnemental des mélanges, en considérant la formation possible de résidus toxiques ou la modification des propriétés écotoxicologiques [117]. L'optimisation des formulations combinées nécessite une approche itérative, incluant la surveillance à long terme de la performance et de la stabilité des produits.

### **II.8. Toxicité et impact environnemental des inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques de corrosion, bien qu'efficaces pour protéger les métaux contre la dégradation, posent une problématique environnementale et sanitaire majeure. Leur utilisation implique en effet l'introduction de composés tels que des phénols, amines ou dérivés aromatiques dans divers milieux industriels, substances qui peuvent s'accumuler dans les sols et les eaux [119]. Cette persistance, liée à leur faible biodégradabilité, entraîne une contamination durable des écosystèmes, mettant en danger la faune et la flore aquatiques et terrestres. Sur le plan sanitaire, la toxicité de ces molécules représente également un risque pour l'être humain : l'exposition peut se faire directement, par contact ou inhalation lors de leur production et manipulation, ou indirectement, via la consommation d'une eau polluée. Certains de ces composés sont en effet capables de provoquer des troubles neurologiques, respiratoires ou hormonaux en raison de leurs interactions avec les systèmes biologiques [119,120].

Parallèlement, les réglementations environnementales se durcissent, imposant des restrictions de plus en plus strictes sur les types et quantités de composés autorisés dans l'industrie. Ainsi, la prise en compte des critères environnementaux devient un facteur déterminant dans la sélection des inhibiteurs organiques. L'enjeu majeur est désormais de trouver un équilibre entre performance technique, sécurité sanitaire et durabilité écologique, afin de garantir une protection efficace des matériaux tout en minimisant les risques pour l'environnement et la santé publique [120,121].

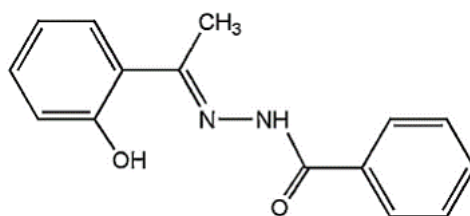
### **II.9. Rappels bibliographiques sur les Dérivés de l'hydrazine comme inhibiteurs organiques de corrosion en milieu acide**

Les dérivés de l'hydrazine (hydrazides, hydrazones, hydrazinones, etc.) constituent une classe importante d'inhibiteurs organiques, largement étudiés pour la protection de l'acier en

milieux acides. Leur efficacité repose principalement à la présence de multiples sites donneurs d'électrons (atomes d'azote, d'oxygène, parfois de soufre) et de systèmes aromatiques ou conjugués favorisant leur adsorption sur la surface métallique. Cette adsorption conduit à la formation de couches protectrices stables, qui réduisent simultanément les processus anodiques de dissolution du métal et les réactions cathodiques de réduction des protons.

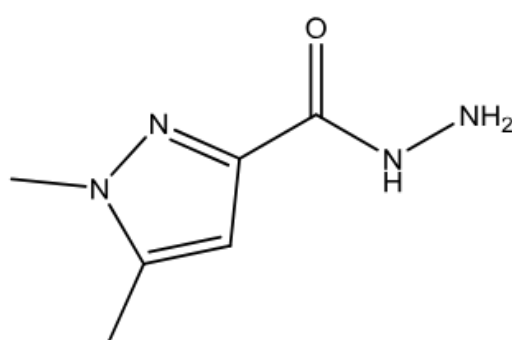
Les études expérimentales et théoriques rapportées dans la littérature montrent que ces molécules agissent généralement comme inhibiteurs mixtes, en bloquant à la fois les réactions anodiques et cathodiques. Le mécanisme est souvent gouverné par une adsorption physicochimique, selon les isothermes de Langmuir ou de Temkin, avec une contribution significative des interactions électrostatiques et de la formation de liaisons de coordination entre les doublets électroniques des hétéroatomes et les orbitales vacantes du fer.

L'étude de Singh et al a porté sur le comportement d'adsorption de l'*o*-hydroxyacétophénone benzoyl hydrazone (HABH) (Fig. II.7) à l'interface acier doux en milieu HCl. Les performances anticorrosion de ce dérivé hydrazone ont été évaluées par des techniques gravimétriques, électrochimiques (polarisation PDP, EIS) et des analyses de surface. Les résultats ont montré que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration, atteignant une valeur maximale proche de 95 % à  $10^{-3}$  M. Le composé agit comme un inhibiteur mixte, influençant à la fois les réactions anodiques de dissolution et cathodiques de réduction. L'adsorption du composé obéit parfaitement au modèle de Langmuir, suggérant une adsorption monomoléculaire uniforme. Les analyses de surface (SEM-EDX) confirment l'adhésion du dérivé sur l'acier et la formation d'un film protecteur stable. Ainsi, l'adsorption chimisorptive, suivant le modèle de Langmuir, apparaît comme le mécanisme central de l'efficacité inhibitrice de ce composé en milieu acide [122].



**Fig. II.7. Structure moléculaire de l'inhibiteur d'*o*-hydroxyacétophénone benzoyl hydrazone (HABH) [122].**

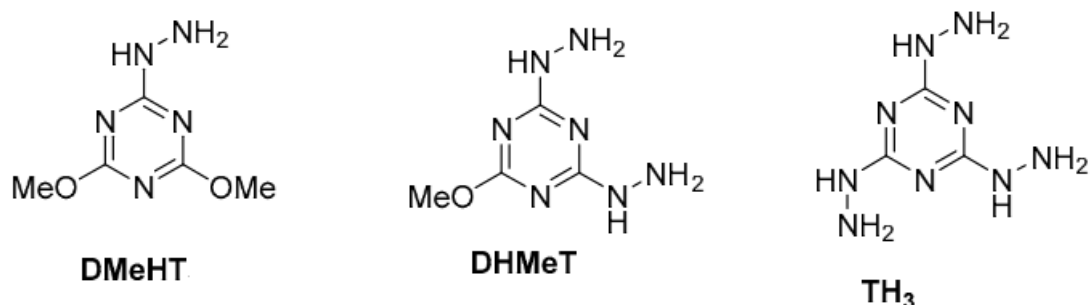
Cherrak et al ont trouvé que le 1,5-diméthyl-1H-pyrazole-3-carbohydrazide (PyHz) (Fig. II.8) inhibe efficacement la corrosion de l'acier doux dans une solution de HCl 1 M, avec une efficacité atteignant 96 % à  $10^{-3}$  M. Ils ont montré que l'efficacité augmente avec la concentration de l'inhibiteur mais diminue avec la température. Les courbes de polarisation révèlent que PyHz agit comme un inhibiteur mixte, et le processus d'adsorption obéit au modèle de Langmuir. Les analyses de surface (SEM/EDX) confirment la présence d'une couche protectrice, tandis que les calculs théoriques (DFT et Monte Carlo) corroborent les résultats expérimentaux, mettant en évidence le fort potentiel du PyHz comme inhibiteur de corrosion [123].



**Fig. II.8. Structure moléculaire de l'inhibiteur 1,5-diméthyl-1H-pyrazole-3-carbohydrazide(PyHz) [123].**

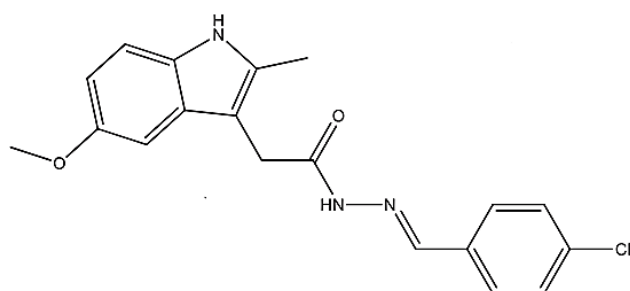
De plus, El-Faham et al ont étudié des dérivés triaziniques hydraziniques, notamment la 1,3, 5-triazine-2,4,6-trihydrazine (TH<sub>3</sub>), le 2,4-diméthyl-1,3,5-triazine-6-hydrazine (DMeHT) et le 2,4-dihydrazino-6-méthyl-1,3,5-triazine (DHMeT) (Fig. II.9). Les trois dérivés hydrazino-s-triazine TH<sub>3</sub>, DMeHT et DHMeT sont facilement préparés à partir de matières premières commerciales peu coûteuses et présentent une efficacité remarquable contre la corrosion de l'acier en milieu acide chloré. Les courbes de polarisation ont montré que les composés TH<sub>3</sub>, DMeHT et DHMeT agissent comme inhibiteurs de corrosion de type mixte. Leur adsorption sur la surface de l'acier se fait soit par les doublets libres des atomes d'azote, soit par les électrons  $\pi$  du cycle hétéroaromatique. L'efficacité protectrice augmente avec le nombre d'unités hydrazine dans l'anneau, et le dérivé dihydrazino DHMeT a présenté les meilleures performances, même à une concentration aussi faible que 25 ppm, atteignant une efficacité de 95 %. L'adsorption de ces composés obéit à l'isotherme de Langmuir, et les valeurs d'efficacité d'inhibition calculées suivent la même tendance que celles obtenues à partir des courbes de

polarisation. L'adsorption de TH<sub>3</sub>, DMeHT et DHMeT peut être expliquée par des interactions complexes combinant adsorption physique et chimique [124].



**Fig. II.9. Structure moléculaire de l'inhibiteur 2-hydrazino-4,6-diméthoxy-1,3,5-triazine (DMeHT), 2,4-dihydrazino-6-méthoxy-1,3,5-triazine (DHMeT) et 2,4,6-trihydrazino-1,3,5-triazine (TH<sub>3</sub>) [124].**

En-Nylly et al ont évalué l'action inhibitrice d'une hydrazone, le N'-[(Z)-(4-chlorophényl)méthylidène]-2-(5-méthoxy-2-méthyl-1H-indol-3-yl)acétohydrazide (HTH) (Fig. II.10), sur la corrosion de l'acier carbone en milieu HCl 1 M. Les résultats obtenus sont particulièrement prometteurs : à une concentration de seulement  $10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>, HTH a atteint une efficacité de protection de 98 %. Ce composé agit comme un inhibiteur mixte, capable de freiner simultanément les processus anodiques et cathodiques, traduisant la formation d'un film protecteur homogène et fortement adhérent à la surface métallique.

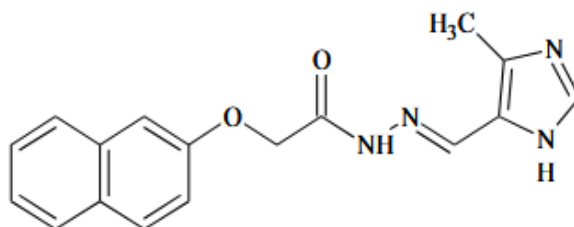


**Fig. II.10. Structure moléculaire de l'inhibiteur N'-[(Z)-(4-chlorophényl)méthylidène]-2-(5-méthoxy-2-méthyl-1H-indol-3-yl)acétohydrazide [125].**

Ces observations ont été corroborées par des études électrochimiques et computationnelles menées dans la plage de température 303–333 K, qui ont montré des efficacités d'environ 94 % à 303 K et 89 % à 333 K, traduisant une adsorption forte des

molécules d'hydrazone sur le fer par des interactions à la fois physiques et chimiques. L'ajout de l'inhibiteur a entraîné une augmentation notable de la résistance de polarisation et une diminution de la capacité de double couche, sans perte significative d'efficacité avec l'élévation de température. Les simulations DFT, MD et de premiers principes ont confirmé la formation de liaisons covalentes multiples entre HTH et les atomes de fer lorsque la molécule s'adsorbe parallèlement à la surface, renforçant la stabilité du film protecteur. La présence de plusieurs sites réactifs et hétéroatomes favorise en outre le transfert de charge et l'hybridation entre les orbitales  $\pi$  du HTH et les orbitales d vacantes du fer, ce qui confère à cette molécule un potentiel élevé comme inhibiteur organique de nouvelle génération [125].

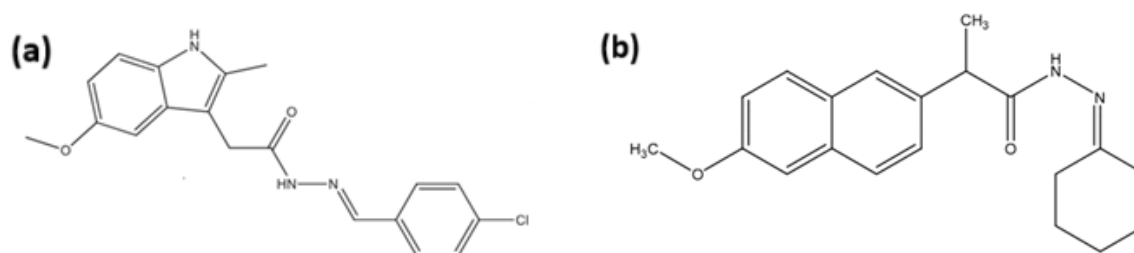
De leur côté, KUMARI et al ont montré que le N'-[(4-méthyl-1H-imidazole-5-yl)méthylidène]-2-(naphtalén-2-yloxy)acétohydrazide (IMNH) (Fig.II.11) présente une bonne activité anticorrosion croissante avec la concentration, l'adsorption suivant une isotherme de Langmuir. De manière analogue, les résultats de la présente investigation confirment que la molécule IMNH possède une efficacité anticorrosion notable par rapport aux autres dérivés d'hydrazide rapportés dans un milieu HCl 1 M. L'inhibition de la corrosion de l'acier doux est attribuée à l'adsorption des molécules d'IMNH sur la surface métallique, formant une barrière protectrice principalement par chimisorption [126].



**Fig. II.11. Structure moléculaire de l'inhibiteur N'-[(4-méthyl-1H-imidazole-5-yl)méthylidène]-2-(naphtalén-2-yloxy)acétohydrazide (IMNH) [126].**

Les études d'impédance électrochimique (EIS) mettent en évidence cette adsorption, tandis que les mesures de polarisation potentiodynamique (PDP) confirment que l'IMNH agit comme un inhibiteur de type mixte obéissant à l'isotherme de Langmuir. De plus, les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) révèlent une surface nette et faiblement endommagée pour l'acier inhibé, et l'analyse par microscopie à force atomique (AFM) montre une surface plus lisse avec une rugosité réduite par rapport à l'échantillon non inhibé [126].

Chaouiki et al. ont étudié la performance inhibitrice de deux dérivés d'hydrazone (HDZs) : le (E)-N'-(2,4-diméthoxybenzylidène)-2-(6-méthoxynaphtalén-2-yl)propanehydrazide (HYD-1) et le N'-cyclohexylidène-2-(6-méthoxynaphtalén-2-yl)propanehydrazide (HYD-2) (Fig. II.12a,b). L'efficacité de ces composés a été évaluée sur un acier doux immergé dans une solution de HCl 1,0 M à l'aide de plusieurs techniques complémentaires : mesures de perte de masse, analyses électrochimiques, ainsi que microscopie électronique à balayage (SEM) couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Les données expérimentales ont montré que ces dérivés d'hydrazone présentent une forte performance anticorrosion, qui augmente avec la concentration. HYD-1 et HYD-2 ont présenté des efficacités maximales d'inhibition de 96 % et 84 %, respectivement, à une concentration optimale de  $5 \times 10^{-3}$  M. Les observations principales issues des études électrochimiques indiquent que les HDZs affectent à la fois les réactions anodiques et cathodiques (inhibiteurs mixtes). Leur adsorption, combinaison de chimisorption et de physisorption, obéit au modèle d'isotherme de Langmuir. De plus, l'effet de la température a été étudié dans une plage de 303 à 333 K afin de vérifier l'efficacité de l'inhibition du HYD-1 à plus haute température. Enfin, l'analyse SEM-EDX a confirmé que les HDZs assurent une prévention remarquable de la corrosion par adsorption à la surface métallique [49].



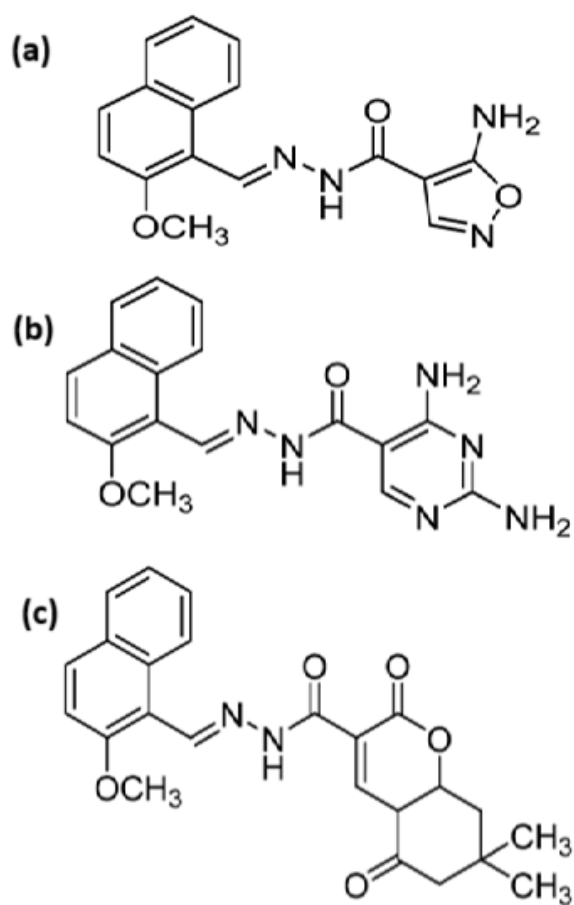
**Fig. II.12. Structure moléculaire de l'inhibiteur : (a) (E)-N'-(2,4-diméthoxybenzylidène)-2-(6-méthoxynaphtalén-2-yl) propanehydrazide (HYD-1) et (b) N'-cyclohexylidène-2-(6-méthoxynaphtalén-2-yl) propanehydrazide (HYD-2) [49].**

Fouda et al ont mis en évidence l'intérêt de nouveaux composés hétérocycliques en tant qu'inhibiteurs de corrosion efficaces et à faible coût. Trois dérivés du carbohydrazide ont été étudiés, à savoir :

- 5-amino-N'-((2-méthoxynaphtalén-1-yl)méthylène)isoxazole-4-carbohydrazide (H4),

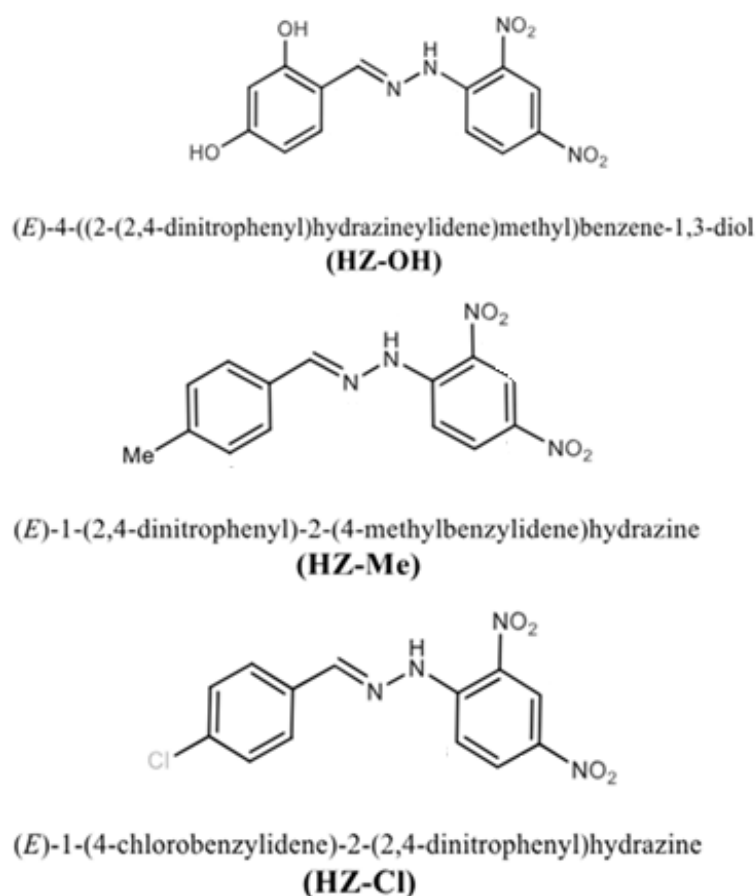
- 2,4-diamino-N'-((2-méthoxynaphtalèn-1-yl)méthylène)pyrimidine-5-carbohydrazide (H5),
- N'-((2-méthoxynaphtalèn-1-yl)méthylène)-7,7-diméthyl-2,5-dioxo-4a,5,6,7,8,8a-hexahydro-2H-chromène-3-carbohydrazide (H6) (Fig.II.13a,b,c).

Ces composés ont été utilisés pour examiner leur efficacité anticorrosion sur l'acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M. L'efficacité inhibitrice a été évaluée à l'aide de différentes méthodes, notamment la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la polarisation potentiodynamique (PDP). L'analyse de la morphologie de surface par microscopie à force atomique (AFM), ainsi que des calculs quantiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des simulations de dynamique moléculaire (MD). Les résultats ont montré que ces composés agissent comme des inhibiteurs de type mixte, réduisant le taux de corrosion de l'acier au carbone grâce à la formation d'un film protecteur stable sur la surface métallique et en limitant la réaction cathodique d'évolution de l'hydrogène. D'après les mesures d'impédance, les molécules de carbohydrazide s'adsorbent physiquement sur la surface métallique, avec une efficacité atteignant 81,5 à 95,2 % à une concentration de  $20 \times 10^{-6}$  M à température ambiante. Le modèle d'isotherme de Temkin a été identifié comme le plus approprié pour décrire l'adsorption de ces molécules sur l'acier au carbone. Le mécanisme de protection a été confirmé par les analyses de chimie quantique et les simulations de type Monte Carlo. Ces calculs théoriques corroborent les résultats expérimentaux, démontrant que les dérivés du carbohydrazide constituent des inhibiteurs très efficaces contre la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide [127].



**Fig. II.13. Structure moléculaire des inhibiteurs (a) 5-Amino-N'-((2-methoxynaphthalen-1-yl)méthylène)-isoxazole-4-carbohydrazide (H4), (b) 2,4- Diamino-N'-((2-methoxynaphthalen-1-yl)méthylène) pyrimidine-5-carbohydrazide(H5) et (c) N'-((2-Methoxynaphthalen-1-yl)méthylène)-7,7-diméthyl-2,5-dioxo-4a,5,6,7,8,8a-hexahydro-2H-chromène-3-carbohydrazid (H6) [127].**

Khamaysa et al. ont étudié trois dérivés d'hydrazone, à savoir HZ-OH (2-hydroxybenzylidène hydrazone), HZ-Me (4-méthylbenzylidène hydrazone) et HZ-Cl (4-chlorobenzylidène hydrazone) (Fig.II.14), pour l'atténuation de la corrosion de l'acier carbone API en milieu acide (1,0 M HCl). Les performances inhibitrices ont été déterminées par des essais électrochimiques, tandis que la surface de l'acier a été caractérisée par XPS, mesure d'angle de contact et microscopie électronique à balayage (SEM) [128].



**Fig. II.14. Structures chimiques des inhibiteurs synthétisés par Khamaysa et al [128].**

Les résultats électrochimiques ont révélé une efficacité d'inhibition comprise entre 91 et 98 % à une concentration de 0,05 mol/L, tous les composés étant classés comme inhibiteurs de type mixte agissant à la fois sur les réactions anodiques et cathodiques. L'analyse XPS a confirmé la formation d'une couche protectrice stable résultant d'interactions à la fois chimiques et physiques, l'adsorption des molécules obéissant au modèle de Langmuir. Par ailleurs, les calculs de chimie théorique (DFT) et les simulations de dynamique moléculaire

(MD) ont mis en évidence une forte affinité entre les inhibiteurs et les surfaces de fer ( $\text{Fe}_n$ ,  $n = 1-4$ ) ainsi que la surface  $\text{Fe}_2\text{O}_3(001)$ . Parmi eux, HZ-OH, porteur de deux groupes hydroxyle, a montré l'interaction la plus marquée avec les atomes de fer, ce qui explique son efficacité supérieure par rapport aux dérivés HZ-Me et HZ-Cl [128].

Globalement, les études publiées démontrent que les dérivés de l'hydrazine représentent une classe particulièrement prometteuse d'inhibiteurs organiques de corrosion. Ils se distinguent par des rendements élevés (souvent supérieurs à 90 %, avec des valeurs pouvant atteindre 98 %) tout en conservant leur efficacité à de faibles concentrations. Leur mode d'action repose sur une adsorption favorisée à la fois par les interactions électrostatiques et par les liaisons de coordination entre les hétéroatomes et le métal, mécanisme renforcé par la présence de noyaux aromatiques et de groupes fonctionnels polaires. Cette synergie structurale permet la formation de couches protectrices denses et continues, à l'origine de la réduction marquée des vitesses de corrosion. Ainsi, l'ensemble des résultats souligne l'intérêt des dérivés de l'hydrazine en tant qu'alternatives performantes et polyvalentes aux inhibiteurs de corrosion classiques, leur efficacité élevée à faible dose ouvrant des perspectives d'utilisation industrielle, en particulier pour la protection des infrastructures métalliques soumises à des milieux acides agressifs.\

## Références bibliographiques du chapitre II

- [1] L. Guo, C. Qi, X. Zheng, R. Zhang, X. Shen, et S. Kaya, « Toward understanding the adsorption mechanism of large size organic corrosion inhibitors on an Fe(110) surface using the DFTB method », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 46, p. 29042-29050, 2017, doi: 10.1039/C7RA04120A.
- [2] A. A. Al-Amiery, W. N. R. W. Isahak, et W. K. Al-Azzawi, « Corrosion Inhibitors: Natural and Synthetic Organic Inhibitors », *Lubricants*, vol. 11, n° 4, p. 174, avr. 2023, doi: 10.3390/lubricants11040174.
- [3] H. Hamidi, F. Shojaei, M. Pourfath, et M. Vaez-Zadeh, « Adsorption behavior of some green corrosion inhibitors on Fe (110) surface: The critical role of d- $\pi$  interactions in binding strength », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 655, p. 159425, mai 2024, doi: 10.1016/j.apsusc.2024.159425.
- [4] R. Aslam et al., « Corrosion inhibition of steel using different families of organic compounds: Past and present progress », *J. Mol. Liq.*, vol. 348, p. 118373, févr. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2021.118373.
- [5] L. Chen, D. Lu, et Y. Zhang, « Organic Compounds as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in HCl Solution: A Comprehensive Review », *Materials*, vol. 15, n° 6, p. 2023, mars 2022, doi: 10.3390/ma15062023.
- [6] H.-M. Yang, « Role of Organic and Eco-Friendly Inhibitors on the Corrosion Mitigation of Steel in Acidic Environments—A State-of-Art Review », *Molecules*, vol. 26, n° 11, p. 3473, juin 2021, doi: 10.3390/molecules26113473.
- [7] Y. I. Kuznetsov et G. V. Redkina, « Thin Protective Coatings on Metals Formed by Organic Corrosion Inhibitors in Neutral Media », *Coatings*, vol. 12, n° 2, p. 149, janv. 2022, doi: 10.3390/coatings12020149.
- [8] M. R. Jakeria, R. J. Toh, X.-B. Chen, et I. S. Cole, « Evolution and stability of 2-mercaptobenzimidazole inhibitor film upon Al alloy 6061 », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 52, n° 6, p. 1021-1044, juin 2022, doi: 10.1007/s10800-022-01687-w.
- [9] L. Yuan et al., « The adsorption of two organic inhibitors on stainless steel passive film: A reactive force field study », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 607, p. 154965, janv. 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.154965.
- [10] Y. Zhu, M. L. Free, R. Woollam, et W. Durnie, « A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 90, p. 159-223, oct. 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.006.
- [11] M. Lavanya et A. A. Machado, « Surfactants as biodegradable sustainable inhibitors for corrosion control in diverse media and conditions: A comprehensive review », *Sci. Total Environ.*, vol. 908, p. 168407, janv. 2024, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.168407.
- [12] C. Verma, E. E. Ebenso, et M. A. Quraishi, « Molecular structural aspects of organic corrosion inhibitors: Influence of -CN and -NO<sub>2</sub> substituents on designing of potential corrosion inhibitors for aqueous media », *J. Mol. Liq.*, vol. 316, p. 113874, oct. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113874.

- [13] P. K. Paul, M. Yadav, et I. B. Obot, « Investigation on corrosion protection behavior and adsorption of carbohydrazide-pyrazole compounds on mild steel in 15% HCl solution: Electrochemical and computational approach », *J. Mol. Liq.*, vol. 314, p. 113513, sept. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113513.
- [14] A. Chaouiki, F. Hazmatulhaq, D. I. Han, A. H. Al-Moubaraki, M. Bakhouch, et Y. G. Ko, « Predicting the interaction between organic layer and metal substrate through DFTB and electrochemical approach for excellent corrosion protection », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 114, p. 190-204, oct. 2022, doi: 10.1016/j.jiec.2022.07.009.
- [15] A. Kokalj, « Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed? », *Corros. Sci.*, vol. 196, p. 109939, mars 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109939.
- [16] E. Li, Y. Li, S. Liu, et P. Yao, « Choline amino acid ionic liquids as green corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 657, p. 130541, janv. 2023, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.130541.
- [17] T. J. Harvey, F. C. Walsh, et A. H. Nahlé, « A review of inhibitors for the corrosion of transition metals in aqueous acids », *J. Mol. Liq.*, vol. 266, p. 160-175, sept. 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.06.014.
- [18] O. O. Ogunleye et al., « Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of *Luffa cylindrica* leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment », *Heliyon*, vol. 6, n° 1, p. e03205, janv. 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03205.
- [19] I. A. W. Ma, Sh. Ammar, S. S. A. Kumar, K. Ramesh, et S. Ramesh, « A concise review on corrosion inhibitors: types, mechanisms and electrochemical evaluation studies », *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 19, n° 1, p. 241-268, janv. 2022, doi: 10.1007/s11998-021-00547-0.
- [20] M. S. S. Carranza, Y. I. A. Reyes, E. C. Gonzales, D. P. Arcon, et F. C. Franco, « Electrochemical and quantum mechanical investigation of various small molecule organic compounds as corrosion inhibitors in mild steel », *Heliyon*, vol. 7, n° 9, p. e07952, sept. 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e07952.
- [21] M. Ouakki et al., « Insights into corrosion inhibition mechanism of mild steel in 1 M HCl solution by quinoxaline derivatives: electrochemical, SEM/EDAX, UV-visible, FT-IR and theoretical approaches », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 611, p. 125810, févr. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125810.
- [22] J. Long et al., « A universal approach to recover the original superhydrophilicity of micro/nano-textured metal or metal oxide surfaces », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 628, p. 534-544, déc. 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2022.08.039.
- [23] X. Ko et S. Sharma, « Adsorption and Self-Assembly of Surfactants on Metal–Water Interfaces », *J. Phys. Chem. B*, vol. 121, n° 45, p. 10364-10370, nov. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b09297.
- [24] M. Carlos, A. Valbon, M. Neves, M. Santos, et A. Echevarria, «  $\beta$ -Enaminoesters as Novel Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Acidic Medium », *J. Braz. Chem. Soc.*, 2018, doi: 10.21577/0103-5053.20180133.

- [25] C. Verma, S. Dubey, A. Alfantazi, et K. Y. Rhee, « Heteroatoms-doped carbon dots: Fundamental, properties, coordination bonding and corrosion protection », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 133, p. 90-111, mai 2024, doi: 10.1016/j.jiec.2023.12.018.
- [26] D. K. Verma, Y. Dewangan, A. K. Dewangan, et A. Asatkar, « Heteroatom-Based Compounds as Sustainable Corrosion Inhibitors: An Overview », *J. Bio- Tribo-Corros.*, vol. 7, n° 1, p. 15, mars 2021, doi: 10.1007/s40735-020-00447-7.
- [27] A. Franco-Cañellas, S. Duhm, A. Gerlach, et F. Schreiber, « Binding and electronic level alignment of  $\pi$ -conjugated systems on metals », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 83, n° 6, p. 066501, juin 2020, doi: 10.1088/1361-6633/ab7a42.
- [28] W. Liu, A. Tkatchenko, et M. Scheffler, « Modeling Adsorption and Reactions of Organic Molecules at Metal Surfaces », *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, n° 11, p. 3369-3377, nov. 2014, doi: 10.1021/ar500118y.
- [29] Q. Wu, W. Li, Y. Zhou, Z. Hang, et W. Zhu, « Step-by-step design of new phenyl-1,2,3-triazole derivatives with improved anti-corrosive properties: A combined DFT and MD simulation study », *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1239, p. 114776, sept. 2024, doi: 10.1016/j.comptc.2024.114776.
- [30] T. K. Sarkar, V. Saraswat, R. K. Mitra, I. B. Obot, et M. Yadav, « Mitigation of corrosion in petroleum oil well/tubing steel using pyrimidines as efficient corrosion inhibitor: Experimental and theoretical investigation », *Mater. Today Commun.*, vol. 26, p. 101862, mars 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101862.
- [31] F. Chiter, D. Costa, V. Maurice, et P. Marcus, « Corrosion inhibition of locally de-passivated surfaces by DFT study of 2-mercaptobenzothiazole on copper », *Npj Mater. Degrad.*, vol. 5, n° 1, p. 52, sept. 2021, doi: 10.1038/s41529-021-00198-x.
- [32] A. K. S. Koushik et al., « A Platform Approach for Designing Sustainable Indole Thiosemicarbazone Corrosion Inhibitors with Enhanced Adsorption Properties », *Langmuir*, vol. 41, n° 12, p. 8407-8423, avr. 2025, doi: 10.1021/acs.langmuir.5c00183.
- [33] X. Guo et al., « Atom-scale insight into the adsorption behavior of imidazole corrosion inhibitors at defective copper/water interfaces », *Corros. Sci.*, vol. 246, p. 112744, avr. 2025, doi: 10.1016/j.corsci.2025.112744.
- [34] F. Mollaamin et M. Monajjemi, « Corrosion Inhibiting by Some Organic Heterocyclic Inhibitors Through Langmuir Adsorption Mechanism on the Al-X (X = Mg/Ga/Si) Alloy Surface: A Study of Quantum Three-Layer Method of CAM-DFT/ONIOM », *J. Bio- Tribo-Corros.*, vol. 9, n° 2, p. 33, juin 2023, doi: 10.1007/s40735-023-00751-y.
- [35] C. Verma, M. A. Quraishi, et K. Y. Rhee, « Hydrophilicity and hydrophobicity consideration of organic surfactant compounds: Effect of alkyl chain length on corrosion protection », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 306, p. 102723, août 2022, doi: 10.1016/j.cis.2022.102723.
- [36] C. Verma, M. A. Quraishi, E. E. Ebenso, et C. M. Hussain, « Amines as Corrosion Inhibitors: A Review », in *Organic Corrosion Inhibitors*, 1<sup>re</sup> éd., C. Verma, C. M. Hussain, et E. E. Ebenso, Éd., Wiley, 2021, p. 75-94. doi: 10.1002/9781119794516.ch5.

- [37] N. S. R. B. Rahman, N. Z. Nor Hashim, F. H. B. Hamid, H. Hanibah, et N. S. Samsi, « Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1.0 M HCl Solution by Amine Derivatives », *Asian J. Chem.*, vol. 37, n° 4, p. 909-917, mars 2025, doi: 10.14233/ajchem.2025.33376.
- [38] S. Malinowski, M. Wróbel, et A. Wozuk, « Quantum Chemical Analysis of the Corrosion Inhibition Potential by Aliphatic Amines », *Materials*, vol. 14, n° 20, p. 6197, oct. 2021, doi: 10.3390/ma14206197.
- [39] J. Alvarez-Malpica, K. Carrera-Gutiérrez, M. Chinchillas-Chinchillas, M. Herrera Zaldivar, A. Martinez-Garcia, et V. M. Orozco-Carmona, « Synthesis and Electrochemical Properties of Oleylamine as a Sour Saline Corrosion Inhibitor Under Laminar Flow at 40 °C », *Materials*, vol. 17, n° 21, p. 5284, oct. 2024, doi: 10.3390/ma17215284.
- [40] K. H. Rashid et A. A. Khadom, « 3-Methoxypropyl-amine as corrosion inhibitor for X80 steel in simulated saline water », *J. Mol. Liq.*, vol. 319, p. 114326, déc. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114326.
- [41] Amel D. Hussein et Raheem A. H. Al-Uqaily, « Study the Effect of “Di-dodecyl amine” as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in HCl Medium », *J. Wasit Sci. Med.*, vol. 17, n° 1, p. 11-19, mai 2024, doi: 10.31185/jwsm.491.
- [42] M. A. Abbas, E. I. Arafa, E. S. Gad, M. A. Bedair, O. E. El-Azabawy, et H. I. Al-Shafey, « Performance assessment by experimental and Theoretical approaches of newly synthesized benzyl amide derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1.0 M hydrochloric acid environment », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 143, p. 109758, sept. 2022, doi: 10.1016/j.inoche.2022.109758.
- [43] N. B. Gomez-Guzman, D. M. Martinez De La Escalera, J. Porcayo-Calderon, J. G. Gonzalez-Rodriguez, et L. Martinez-Gomez, « Performance of an amide-based inhibitor derived from coffee bagasse oil as corrosion inhibitor for X70 steel in CO<sub>2</sub> -saturated brine », *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 12, n° 1, p. 49-60, janv. 2019, doi: 10.1080/17518253.2019.1570352.
- [44] N. Velazquez-Torres, H. Martinez, J. Porcayo-Calderon, E. Vazquez-Velez, J. G. Gonzalez-Rodriguez, et L. Martinez-Gomez, « Use of an amide-type corrosion inhibitor synthesized from the coffee bagasse oil on the corrosion of Cu in NaCl », *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 11, n° 1, p. 1-11, janv. 2018, doi: 10.1080/17518253.2017.1404645.
- [45] PPOR et K. Duzdaban, « SYNTHESIS OF AMIDE ON THE BASIS OF HEXAMETHYLENEDIAMINE AND OLEIC ACID AND STUDY AS CORROSION INHIBITOR IN CO<sub>2</sub> MEDIUM », *PPOR*, vol. 4, n° 2, p. 246-253, 2023, doi: 10.36719/1726-4685/94/246-253.
- [46] A. K. Al-Edan et al., « Palmitic acid-based amide as a corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl », *Heliyon*, vol. 9, n° 4, p. e14657, avr. 2023, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e14657.
- [47] S. Suleymanova, S. Aslanova, P. Movsumova, N. Musayeva, et T. Ismailov, « STUDY OF THE AMIDES OBTAINED BY THE SYNTHESIS OF COTTONSEED OIL AND DIETHANOLAMINE AS INHIBITOR TO PREVENT ATMOSPHERIC CORROSION », *J. Turk. Chem. Soc. Sect. Chem.*, vol. 11, n° 3, p. 959-966, août 2024, doi: 10.18596/jotcsa.1242271.

- [48] H. Lgaz et al., « Assessing corrosion inhibition characteristics of hydrazone derivatives on mild steel in HCl: Insights from electronic-scale DFT and atomic-scale molecular dynamics », *J. Mol. Liq.*, vol. 308, p. 112998, juin 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112998.
- [49] A. Chaouiki et al., « Green Corrosion Inhibition of Mild Steel by Hydrazone Derivatives in 1.0 M HCl », *Coatings*, vol. 10, n° 7, p. 640, juin 2020, doi: 10.3390/coatings10070640.
- [50] A. El-khlifi et al., « Assessment of Hydrazone Derivatives for Enhanced Steel Corrosion Resistance in 15 wt.% HCl Environments: A Dual Experimental and Theoretical Perspective », *Molecules*, vol. 29, n° 5, p. 985, févr. 2024, doi: 10.3390/molecules29050985.
- [51] M. Naciri et al., « Unveiling the influence of furan and thiophene on the corrosion inhibition capabilities of novel hydrazones derivatives in carbon steel/HCl interface: A dual experimental-theoretical study », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 686, p. 133272, avr. 2024, doi: 10.1016/j.colsurfa.2024.133272.
- [52] M. Chafiq et al., « Unveiled understanding on corrosion inhibition mechanisms of hydrazone derivatives based on naproxen for mild steel in HCl: A joint experimental/theoretical study », *J. Mol. Liq.*, vol. 320, p. 114442, déc. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114442.
- [53] V. Shenoy K, P. P. Venugopal, P. D. Reena Kumari, et D. Chakraborty, « Anti-corrosion investigation of a new nitro veratraldehyde substituted imidazopyridine derivative Schiff base on mild steel surface in hydrochloric acid medium: Experimental, computational, surface morphological analysis », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 281, p. 125855, avr. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.125855.
- [54] N. B. Iroha, C. U. Dueke-Eze, A. O. James, et T. M. Fasina, « Newly synthesized N-(5-nitro-2-hydroxybenzylidene)pyridine-4-amine as a high-potential inhibitor for pipeline steel corrosion in hydrochloric acid medium », *Egypt. J. Pet.*, vol. 30, n° 2, p. 55-61, juin 2021, doi: 10.1016/j.ejpe.2021.02.003.
- [55] « 6-Nitro-1,4-di(prop-2-yn-1-yl)quinoxaline-2,3(1H,4H)-dione (NQPr) – a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid environment », *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 8, n° 3, sept. 2019, doi: 10.17675/2305-6894-2019-8-3-17.
- [56] H. Kahkesh et B. Zargar, « Estimating the anti-corrosive potency of 3-nitrophthalic acid as a novel and natural organic inhibitor on corrosion monitoring of mild steel in 1 M HCl solution », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 158, p. 111533, déc. 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.111533.
- [57] C. Verma et al., « Coordination bonding and corrosion inhibition potential of nitrogen-rich heterocycles: Azoles and triazines as specific examples », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 488, p. 215177, août 2023, doi: 10.1016/j.ccr.2023.215177.
- [58] C. Verma, M. H. Abdellattif, A. Alfantazi, et M. A. Quraishi, « N-heterocycle compounds as aqueous phase corrosion inhibitors: A robust, effective and economic substitute », *J. Mol. Liq.*, vol. 340, p. 117211, oct. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117211.
- [59] Sheetal et al., « Advancement of corrosion inhibitor system through N-heterocyclic compounds: a review », *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 58, n° 1, p. 73-101, janv. 2023, doi: 10.1080/1478422X.2022.2137979.

- [60] L. Tan, J. Li, et X. Zeng, « Revealing the Correlation between Molecular Structure and Corrosion Inhibition Characteristics of N-Heterocycles in Terms of Substituent Groups », *Materials*, vol. 16, n° 6, p. 2148, mars 2023, doi: 10.3390/ma16062148.
- [61] C. Verma, K. Y. Rhee, M. A. Quraishi, et E. E. Ebenso, « Pyridine based N-heterocyclic compounds as aqueous phase corrosion inhibitors: A review », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 117, p. 265-277, déc. 2020, doi: 10.1016/j.jtice.2020.12.011.
- [62] « Nitrogen-containing six-membered heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for metals in solutions of mineral acids – A review », *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 7, n° 4, oct. 2018, doi: 10.17675/2305-6894-2018-7-4-1.
- [63] T. A. S. Guimarães et al., « Nitrogenated derivatives of furfural as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution », *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, n° 4, p. 7104-7122, juill. 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.05.019.
- [64] A. A. Farag, A. Toghan, M. S. Mostafa, C. Lan, et G. Ge, « Environmental Remediation through Catalytic Inhibition of Steel Corrosion by Schiff's Bases: Electrochemical and Biological Aspects », *Catalysts*, vol. 12, n° 8, p. 838, juill. 2022, doi: 10.3390/catal12080838.
- [65] Verma, C., Ebenso, E., & Quraishi, M, « Alkaloids as green and environmental benign corrosion inhibitors: An overview », *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 8, n° 3, sept. 2019, doi: 10.17675/2305-6894-2019-8-3-3.
- [66] M. Faiz, A. Zahari, K. Awang, et H. Hussin, « Corrosion inhibition on mild steel in 1 M HCl solution by *Cryptocarya nigra* extracts and three of its constituents (alkaloids) », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 11, p. 6547-6562, 2020, doi: 10.1039/C9RA05654H.
- [67] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante, et C. Roos, « Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from *Oxandra asbeckii* plant », *Corros. Sci.*, vol. 53, n° 2, p. 687-695, févr. 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.10.006.
- [68] H.-J. Li, W. Zhang, et Y.-C. Wu, « Anti-Corrosive Properties of Alkaloids on Metals », in *Alkaloids - Their Importance in Nature and Human Life*, J. Kurek, Éd., IntechOpen, 2019. doi: 10.5772/intechopen.81749.
- [69] B. Ngouné, M. Pengou, A. M. Nouteza, C. P. Nanseu-Njiki, et E. Ngameni, « Performances of Alkaloid Extract from *Rauvolfia macrophylla* Stapf toward Corrosion Inhibition of C38 Steel in Acidic Media », *ACS Omega*, vol. 4, n° 5, p. 9081-9091, mai 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b01076.
- [70] Y.-C. Pan, Y. Wen, R. Zhang, Y.-Y. Wang, Z.-R. Zhang, et H.-F. Yang, « Electrochemical and SERS spectroscopic investigations of 4-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol monolayers self-assembled on copper surface », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, n° 8, p. 3956-3961, févr. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.12.070.
- [71] M. Soleymanibrojeni, H. Shi, I. I. Udoh, F. Liu, et E.-H. Han, « Microcontainers with 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol for Enhancing Anticorrosion Waterborne Coatings for AA2024-T3 », *Prog. Org. Coat.*, vol. 137, p. 105336, déc. 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.105336.

- [72] Q. H. Dinh, T. Duong, et N. Pham Cam, « A Study of 1-Benzyl-3-phenyl-2-thiourea as an Effective Steel Corrosion Inhibitor in 1.0 M HCl Solution », *J. Chem.*, vol. 2021, p. 1-14, mai 2021, doi: 10.1155/2021/5519411.
- [73] Z. Sun et al., « Adsorption and inhibition of rosin thiourea imidazole quaternary ammonium salt on steel surface in HCl solution », *Colloid Interface Sci. Commun.*, vol. 60, p. 100788, mai 2024, doi: 10.1016/j.colcom.2024.100788.
- [74] A. M. Hegazy, N. S. Haiba, M. K. Awad, et F. M. Mahgoub, « Synthesis, DFT, molecular dynamics, and Monte Carlo simulation of a novel thiourea derivative with extraordinary inhibitive properties for mild steel in 0.5 M sulphuric acid », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 25, n° 13, p. 9532-9547, 2023, doi: 10.1039/D3CP00139C.
- [75] M. M. El-Hendawy, A. M. Kamel, M. M. A. Mohamed, R. Boukherroub, J. Ryl, et M. A. Amin, « Diaryl Sulfide Derivatives as Potential Iron Corrosion Inhibitors: A Computational Study », *Molecules*, vol. 26, n° 20, p. 6312, oct. 2021, doi: 10.3390/molecules26206312.
- [76] M. A. Jafar Mazumder, L. K. M. O. Goni, S. A. Ali, et M. K. Nazal, « Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid medium by polymeric inhibitors containing residues of essential amino acid methionine », *Iran. Polym. J.*, vol. 27, n° 12, p. 979-995, déc. 2018, doi: 10.1007/s13726-018-0669-7.
- [77] J. Yang et al., « Experimental and quantum chemical studies of carboxylates as corrosion inhibitors for AM50 alloy in pH neutral NaCl solution », *J. Magnes. Alloys*, vol. 10, n° 2, p. 555-568, févr. 2022, doi: 10.1016/j.jma.2021.05.021.
- [78] A. Abbas, A. Y. Adesina, et R. K. Suleiman, « Influence of Organic Acids and Related Organic Compounds on Corrosion Behavior of Stainless Steel—A Critical Review », *Metals*, vol. 13, n° 8, p. 1479, août 2023, doi: 10.3390/met13081479.
- [79] D. Jayaperumal, « Effects of alcohol-based inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 119, n° 3, p. 478-484, févr. 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.09.028.
- [80] J. Lazrak et al., « Detailed DFT/MD simulation, surface analysis and electrochemical computer explorations of aldehyde derivatives for mild steel in 1.0 M HCl », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 632, p. 127822, janv. 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127822.
- [81] B. Tan et al., « *Pyracantha fortuneana* alcohol extracts as biodegradable corrosion inhibitors for copper in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> media », *J. Mol. Liq.*, vol. 397, p. 124117, mars 2024, doi: 10.1016/j.molliq.2024.124117.
- [82] A. Espinoza Vázquez et al., « Inhibition of acid corrosion in API 5L X52 steel with 1,2,3-triazole derivatized from benzyl alcohol: Experimental and theoretical studies », *J. Mol. Struct.*, vol. 1242, p. 130731, oct. 2021, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.130731.
- [83] E. Barmatov, F. La Terra, et T. Hughes, « Mechanism of degradation of propargyl alcohol by acid-catalysed hydrolysis and corrosion inhibition efficiency of propargyl alcohol intermediates for carbon steel in hydrochloric acid », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 272, p. 125048, nov. 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.125048.

- [84] C. Verma, D. K. Verma, E. E. Ebenso, et M. A. Quraishi, « Sulfur and phosphorus heteroatom-containing compounds as corrosion inhibitors: An overview », *Heteroat. Chem.*, vol. 29, n° 4, p. e21437, juill. 2018, doi: 10.1002/hc.21437.
- [85] L. Liu, T.-T. Cao, Q.-W. Zhang, et C.-W. Cui, « Organic Phosphorus Compounds as Inhibitors of Corrosion of Carbon Steel in Circulating Cooling Water: Weight Loss Method and Thermodynamic and Quantum Chemical Studies », *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2018, n° 1, p. 1653484, janv. 2018, doi: 10.1155/2018/1653484.
- [86] R. Hsissou et al., « Evaluation of corrosion inhibition performance of phosphorus polymer for carbon steel in [1 M] HCl: Computational studies (DFT, MC and MD simulations) », *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, n° 3, p. 2691-2703, mai 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.01.002.
- [87] A. Bouoidina et al., « An effective and smart corrosion inhibitor in acidic environment: Experimental & theoretical studies », *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 40, n° 1, p. 235-247, janv. 2023, doi: 10.1007/s11814-022-1246-5.
- [88] R. Solmaz et al., « Comprehensive Experimental and Theoretical Study on the Adsorption and Corrosion Inhibition Efficiency of Pyronin B for Mild Steel Protection in HCl Solution », *J. Phys. Chem. C*, vol. 128, n° 51, p. 21809-21825, déc. 2024, doi: 10.1021/acs.jpcc.4c06003.
- [89] A. M. Z. El-Sharif, « Effect of Organo-Nitrogen Compounds on Inhibition Efficiency of Mild Steel Corrosion in Acidic Media », *Asian J. Chem.*, vol. 29, n° 8, p. 1779-1784, 2017, doi: 10.14233/ajchem.2017.20631.
- [90] K. Keshar et al., « Corrosion inhibition and adsorption behaviour of benzothiazole compounds on mild steel in an acidic environment: Experimental and theoretical approach », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 711, p. 136318, avr. 2025, doi: 10.1016/j.colsurfa.2025.136318.
- [91] S. Ali Akbar Razavi et A. Morsali, « Linker functionalized metal-organic frameworks », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 399, p. 213023, nov. 2019, doi: 10.1016/j.ccr.2019.213023.
- [92] M. Lasri et al., « Exploring the effectiveness of two triazole derivatives as copper corrosion inhibitors in NaCl solution: A combined approach of quantitative chemistry and dynamic molecular simulations », *J. Mol. Struct.*, vol. 1303, p. 137593, mai 2024, doi: 10.1016/j.molstruc.2024.137593.
- [93] A. Ashraf, N. Riaz, S. Muzaffar, M. Atif, et B. Bashir, « Investigating the potential of 1,2,4-triazoles as corrosion inhibitors for copper and steel: A comprehensive review », *Res.*, vol. 1, n° 2, p. 100033, déc. 2024, doi: 10.1016/j.nexres.2024.100033.
- [94] A. Espinoza-Vázquez et al., « Adsorption and corrosion inhibition behaviour of new theophylline-triazole-based derivatives for steel in acidic medium », *R. Soc. Open Sci.*, vol. 6, n° 3, p. 181738, mars 2019, doi: 10.1098/rsos.181738.
- [95] Q. Yang et al., « A pH-Controlled Solid Inhibitor Based on PAM Hydrogel for Steel Corrosion Protection in Wide Range pH NaCl Medium », *Molecules*, vol. 28, n° 3, p. 1314, janv. 2023, doi: 10.3390/molecules28031314.

- [96] J. Hu et W. Liu, « Chitosan/tannic acid phenamine networks-hollow mesoporous silica capsules with reversible pH response: Controlled-releasing amino acid derivatives as “green” corrosion inhibitor », *Carbohydr. Polym.*, vol. 320, p. 121244, nov. 2023, doi: 10.1016/j.carbpol.2023.121244.
- [97] G. Gómez-Sánchez et al., « Temperature Effect on the Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Polymeric Ionic Liquids in Acid Medium », *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 24, n° 7, p. 6291, mars 2023, doi: 10.3390/ijms24076291.
- [98] O. Sanni, A. P. I. Popoola, et O. S. I. Fayomi, « Temperature Effect, Activation Energies and Adsorption Studies of Waste Material as Stainless Steel Corrosion Inhibitor in Sulphuric Acid 0.5 M », *J. Bio- Tribo-Corros.*, vol. 5, n° 4, p. 88, déc. 2019, doi: 10.1007/s40735-019-0280-2.
- [99] Y. Ding, B. Brown, D. Young, et M. Singer, « The Effect of Temperature and Critical Micelle Concentrations (CMC) on the Inhibition Performance of a Quaternary Ammonium-Type Corrosion Inhibitor », in *CORROSION 2020*, Houston, TX: NACE International, mars 2020, p. 1-14. doi: 10.5006/C2020-14793.
- [100] M. May, K. Khalifa, et B. Ali, « Corrosion Inhibition of Mild Steel by Using Carbimazole/Zn<sup>+&lt;/sup> System in NaCl Medium », *Am. J. Mech. Mater. Eng.*, vol. 3, n° 4, p. 70, 2019, doi: 10.11648/j.ajmme.20190304.11.
- [101] P. Singh, D. S. Chauhan, S. S. Chauhan, G. Singh, et M. A. Quraishi, « Bioinspired synergistic formulation from dihydropyrimidinones and iodide ions for corrosion inhibition of carbon steel in sulphuric acid », *J. Mol. Liq.*, vol. 298, p. 112051, janv. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.112051.
- [102] H. Zhou et al., « Inhibition of the erosion-corrosion of elbow by synergistic action of swirling flow and inhibitor », *Wear*, vol. 514-515, p. 204570, févr. 2023, doi: 10.1016/j.wear.2022.204570.
- [103] N. Muthukumar, S. Maruthamuthu, et N. Palaniswamy, « Water-soluble inhibitor on microbiologically influenced corrosion in diesel pipeline », *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 53, n° 2, p. 260-270, déc. 2006, doi: 10.1016/j.colsurfb.2006.09.021.
- [104] A. Rajasekar, S. Maruthamuthu, N. Palaniswamy, et A. Rajendran, « Biodegradation of corrosion inhibitors and their influence on petroleum product pipeline », *Microbiol. Res.*, vol. 162, n° 4, p. 355-368, sept. 2007, doi: 10.1016/j.micres.2006.02.002.
- [105] X. X. Sheng, Y. P. Ting, et S. O. Pehkonen, « Inhibition of Microbiologically Influenced Corrosion of Mild Steel and Stainless Steel 316 by an Organic Inhibitor », *Adv. Mater. Res.*, vol. 20-21, p. 379-382, juill. 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.20-21.379.
- [106] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, et D. Wankasi, « Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms », *J. Chem.*, vol. 2017, p. 1-11, 2017, doi: 10.1155/2017/3039817.
- [107] Amrutha, G. Jeppu, C. R. Girish, B. Prabhu, et K. Mayer, « Multi-component Adsorption Isotherms: Review and Modeling Studies », *Environ. Process.*, vol. 10, n° 2, p. 38, juin 2023, doi: 10.1007/s40710-023-00631-0.

- [108] Z. Fu, X. Guo, X. Zhang, D. Legut, et D. Zhang, « Towards rational design of organic copper corrosion inhibitors: High-throughput computational evaluation of standard adsorption Gibbs energy », *Corros. Sci.*, vol. 227, p. 111783, févr. 2024, doi: 10.1016/j.corsci.2023.111783.
- [109] M. Damej et al., « Experimental and Theoretical Study to Understand the Adsorption Process of p-Anisidine and 4-Nitroaniline for the Dissolution of C38 Carbon Steel in 1M HCl », *ChemistrySelect*, vol. 7, n° 2, p. e202103192, janv. 2022, doi: 10.1002/slct.202103192.
- [110] A. Salhi et al., « A correlated theoretical and electrochemical investigation of the corrosion inhibition performance of phenolic Schiff bases on mild steel in HCl solution (Part B) », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 152, p. 110684, juin 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.110684.
- [111] M. S. Abusaif, A. M. Hyba, Y. A. Ammar, M. A. Salem, D. M. Elsis, et A. Ragab, « Novel Water-soluble quinoxaline-2,3-dione-6-sulfohydrazide derivatives as efficient acid corrosion inhibitors: Design, characterization, experimental, and theoretical studies », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 153, p. 105207, déc. 2023, doi: 10.1016/j.jtice.2023.105207.
- [112] R. G. M. D. A. Macedo, N. D. N. Marques, J. Tonholo, et R. D. C. Balaban, « Water-soluble carboxymethylchitosan used as corrosion inhibitor for carbon steel in saline medium », *Carbohydr. Polym.*, vol. 205, p. 371-376, févr. 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.10.081.
- [113] W. Zhao et al., « Research Progress of Organic Corrosion Inhibitors in Metal Corrosion Protection », *Crystals*, vol. 13, n° 9, p. 1329, août 2023, doi: 10.3390/cryst13091329.
- [114] X. Wu, F. Wiame, V. Maurice, et P. Marcus, « Adsorption and thermal stability of 2-mercaptobenzothiazole corrosion inhibitor on metallic and pre-oxidized Cu(1 1 1) model surfaces », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 508, p. 145132, avr. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.145132.
- [115] S. Vidojkovic, M. Mijajlovic, R. E. F. Lindeboom, et V. Jovicic, « Thermal stability of film forming amines-based corrosion inhibitors in high temperature power plant water solutions », *Energy Sci. Eng.*, vol. 12, n° 1, p. 304-328, janv. 2024, doi: 10.1002/ese3.1625.
- [116] V. Y. Kudrashou et H. A. Nasr-El-Din, « Formation Damage and Compatibility Issues Associated with Use of Corrosion Inhibitors in Well Acidizing - A Review », in *SPE/ICoTA Well Intervention Conference and Exhibition*, The Woodlands, Texas, USA: SPE, mars 2019, p. D021S012R007. doi: 10.2118/194301-MS.
- [117] Y. Xiong et al., « The Importance of Chemical Compatibility in Corrosion Inhibitor Performance », in *International Petroleum Technology Conference*, Doha, Qatar: IPTC, déc. 2015, p. D031S034R003. doi: 10.2523/IPTC-18435-MS.
- [118] L. B. Coelho, M. Lukaczynska-Anderson, S. Clerick, G. Buytaert, S. Lievens, et H. A. Terry, « Corrosion inhibition of AA6060 by silicate and phosphate in automotive organic additive technology coolants », *Corros. Sci.*, vol. 199, p. 110188, mai 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2022.110188.
- [119] M. A. Ahmed, S. Amin, et A. A. Mohamed, « Current and emerging trends of inorganic, organic and eco-friendly corrosion inhibitors », *RSC Adv.*, vol. 14, n° 43, p. 31877-31920, 2024, doi: 10.1039/D4RA05662K.

- [120] N. A. Reza, N. H. Akhmal, N. A. Fadil, et M. F. M. Taib, « A Review on Plants and Biomass Wastes as Organic Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Environment », *Metals*, vol. 11, n° 7, p. 1062, juin 2021, doi: 10.3390/met11071062.
- [121] P. Baskar, S. Annadurai, S. Panneerselvam, M. Prabakaran, et J. Kim, « An Outline of Employing Metals and Alloys in Corrosive Settings with Ecologically Acceptable Corrosion Inhibitors », *Surfaces*, vol. 6, n° 4, p. 380-409, oct. 2023, doi: 10.3390/surfaces6040027.
- [122] A. K. Singh et P. Singh, « Adsorption behaviour of o-hydroxy acetophenone benzoyl hydrazone on mild steel/hydrochloric acid interface », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, p. 552-560, janv. 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.03.018.
- [123] K. Cherrak et al., « Pyrazole carbohydrazide as corrosion inhibitor for mild steel in HCl medium: Experimental and theoretical investigations », *Surf. Interfaces*, vol. 20, p. 100578, sept. 2020, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100578.
- [124] A. El-Faham, S. Osman, H. Al-Lohedan, et G. El-Mahdy, « Hydrazino-methoxy-1,3,5-triazine Derivatives' Excellent Corrosion Organic Inhibitors of Steel in Acidic Chloride Solution », *Molecules*, vol. 21, n° 6, p. 714, juin 2016, doi: 10.3390/molecules21060714.
- [125] M. En-Nylly et al., « Performance evaluation and assessment of the corrosion inhibition mechanism of carbon steel in HCl medium by a new hydrazone compound: Insights from experimental, DFT and first-principles DFT simulations », *Arab. J. Chem.*, vol. 16, n° 6, p. 104711, juin 2023, doi: 10.1016/j.arabjc.2023.104711.
- [126] P. P. Kumari, P. Shetty, S. A. Rao, D. Sunil, et T. Vishwanath, « Synthesis, characterization and anticorrosion behaviour of a novel hydrazone derivative on mild steel in hydrochloric acid medium », *Bull. Mater. Sci.*, vol. 43, n° 1, p. 46, déc. 2020, doi: 10.1007/s12034-019-1995-x.
- [127] A. E.-A. S. Fouda, S. A. Abd el-Maksoud, E. H. El-Sayed, H. A. Elbaz, et A. S. Abousalem, « Effectiveness of some novel heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl using practical and theoretical methods », *RSC Adv.*, vol. 11, n° 31, p. 19294-19309, 2021, doi: 10.1039/D1RA03083C.
- [128] O. M. A. Khamaysa et al., « Hydrazone-based green corrosion inhibitors for API grade carbon steel in HCl: Insights from electrochemical, XPS, and computational studies », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 626, p. 127047, oct. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127047.

**Partie B**  
**Etude Expérimentale**

# **Chapitre III**

## **Matériaux, milieu, méthodes d'études et conditions expérimentales**

Dans ce chapitre sont présentés les inhibiteurs de corrosion étudiés ainsi que le matériau, électrolytes, dispositifs expérimentaux et méthodes d'évaluation, reposant sur des approches électrochimiques, spectroscopiques, de calculs quantiques et d'analyses ADMET, afin d'examiner leur efficacité et leur compatibilité environnementale.

### III.1. Présentation et synthèse des inhibiteurs

#### III.1.1. L'inhibiteur LN-ZnO NPs (Nano-inhibiteur)

Cette partie présente le protocole suivi pour la synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de zinc en utilisant l'extrait des feuilles de *Laurus Nobilis* comme bioréducteur avec une solution aqueuse de Nitrate de Zinc.

##### III.1.1.1. Présentation de la plante *Laurus Nobilis*

*Laurus Nobilis*, aussi connu sous le nom de laurier noble ou de laurier-sauce, est une plante aromatique de la famille des Lauracées, originaire du bassin méditerranéen. Il s'agit d'un arbuste ou d'un petit arbre à feuillage persistant, pouvant atteindre 10 m de haut. Feuilles coriaces, ovales, de couleur vert foncé brillant et parfumées.

Les feuilles de *Laurus Nobilis* renferment une grande variété de substances bioactives, telles que des huiles essentielles, des flavonoïdes, des acides phénoliques et des alcaloïdes, qui leur confèrent leurs propriétés aromatiques et thérapeutiques.

#### • Principaux composés des feuilles de *Laurus Nobilis* [1]

- **Huiles essentielles** (1-3 % des feuilles) : Ces substances confèrent aux feuilles leur parfum unique et ont des propriétés antimicrobiennes, anti-inflammatoires et antioxydantes :
  - 1,8-cinéole (ou eucalyptol) : 20-50 % ;
  - Linalol ;
  - Méthyl eugénol ;
  - $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène ;
  - Géraniol ;
  - Terpinène.
- **Flavonoïdes** : Les flavonoïdes jouent un rôle crucial dans la préservation des cellules contre le stress oxydatif en tant qu'antioxydants puissants :

- Quercétine
  - Kaempférol
  - Catéchines
- **Acides phénoliques** : L'acidité des feuilles de laurier contribue aux propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires :
- Acide caféique ;
  - Acide férulique ;
  - Acide vanillique.
- ❖ **Tanins** : Les tanins des feuilles leur donnent une certaine amertume et ont des propriétés astringentes et antiseptiques.
- ❖ **Alcaloïdes** : Malgré leur faible concentration, les alcaloïdes jouent un rôle dans les vertus médicinales des feuilles de *Laurus Nobilis*.
- ❖ **Minéraux et vitamines** :
- Vitamines : A, C, et certaines vitamines du groupe B.
  - Minéraux : Fer, calcium, potassium et magnésium.

Les composés phénoliques et flavonoïdes présents dans l'extrait de *Laurus Nobilis* jouent un rôle réducteur et stabilisant dans la biosynthèse de nanoparticules.

#### III.1.1.2. Protocole de biosynthèse des LN-ZnO NPs

La biosynthèse constitue une approche prometteuse pour la production de nanoparticules d'oxydes métalliques en utilisant des extraits végétaux [2-5]. La synthèse verte nécessite généralement l'utilisation de sources naturelles telles que des extraits de feuilles de plantes, des solvants non dangereux tels que l'eau ainsi que des mécanismes simples, peu coûteux et respectueux de l'environnement. Il n'y a aucune exigence en matière de haute pression, d'énergie, de chaleur ou de produits chimiques toxiques. Souvent, la synthèse verte conduit à la formation de matériaux stables [6-9].

La présence de composés phénoliques comme les tanins, les flavonoïdes et les acides phénoliques dans les extraits des feuilles de *Laurus Nobilis* peut être responsable de la réduction des ions métalliques et de la génération de nanoparticules d'oxydes métalliques [10-13].

**II.1.1.2.1. Préparation d'échantillon de plante (feuilles de Laurus Nobilis)**

Les feuilles fraîches de Laurus Nobilis ont été récoltées pendant le mois de Novembre 2023 dans les fermes locales de la région de Skikda (Nord-Est de l'Algérie).

Les feuilles doivent être nettoyées avec soin, d'abord avec de l'eau du robinet, puis avec de l'eau distillée afin de retirer les impuretés et la poussière, puis séchée à la température ambiante et à l'abri de la lumière solaire afin de préserver au maximum sa composition chimique. Une fois séchée, les feuilles ont été broyées à l'aide d'un broyeur électrique jusqu'à l'obtention d'une poudre.

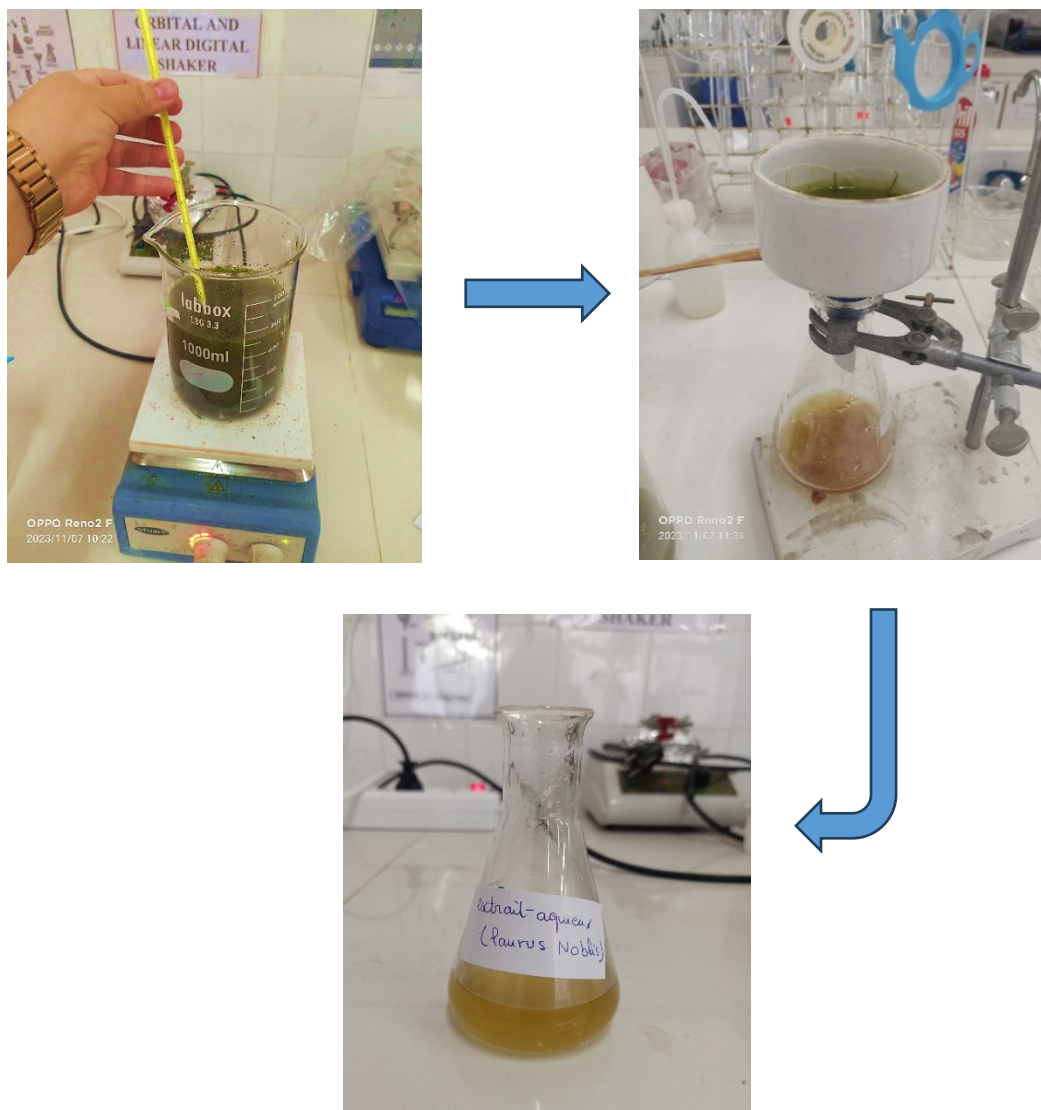
Des récipients en verre fermés ont été utilisés pour conserver la poudre obtenue jusqu'à leur utilisation.

**II.1.1.2.2. Préparation de l'extrait des feuilles**

L'extrait a été préparé en mettant 5g de poudre des feuilles de Laurus Nobilis avec 100 ml d'eau distillée dans un bécher en verre. Le mélange a été chauffé à température 60°C sous agitation régulière pendant 30 minutes [14].



**Fig.III.1. Préparation de l'échantillon (Feuilles de Laurus Nobilis).**



**Fig. III.2. Étapes de préparation de l'extrait aqueux de Laurus Nobilis.**

L'extrait a été filtré sous vide puis stocké dans une bouteille en verre à 4 à 8°C pour une utilisation ultérieure [15].

#### II.1.1.2.3. Préparation de nitrate de Zinc

D'un autre côté, Une solution aqueuse de concentration 0.1M a été préparée avec le sel de nitrate de Zinc hexahydraté, de formule  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , se présente sous forme de cristaux incolores et inodores, soluble dans l'eau à température ambiante.

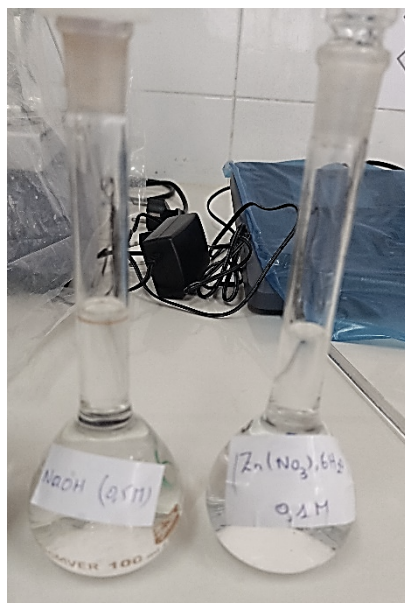


Fig. III.3. Préparation de nitrate de Zinc.

#### II.1.1.2.4. Synthèse verte des nanoparticules d'oxyde de Zinc par extrait de *Laurus Nobilis* (LN-ZnO NPs)

Dans le processus de synthèse de nanoparticules de zinc, on a ajouté goutte à goutte 10ml d'extrait dans les 90 ml de 0.1M de solution de nitrate de zinc en milieu basique (50 ml de NaOH de concentration 0.5M dont le pH=12.72) [11,15,16].

Le mélange réactionnel a été agité de manière continue pendant 24 heures jusqu'à ce qu'une solution colloïdale soit obtenue. Les nanoparticules d'oxyde de zinc ont été synthétisées par réduction des ions de zinc en solution de Nitrate de Zinc par les composés phénoliques de l'extrait de plante *Laurus Nobilis*.

La formation de Zn-NPs est détectée par l'observation du changement de couleur du vert brunâtre d'extrait à la couleur jaune pâle au brun clair. Cette teinte provient des résidus organiques de l'extrait de plante qui restent à la surface des nanoparticules après la biosynthèse [17,18]. Les composés organiques, tels que les polyphénols, flavonoïdes et autres molécules bioactives présentes dans l'extrait, forment un revêtement organique qui influence la couleur des LN-ZnO NPs au cours des 24 heures [19].

Les nanoparticules de Zinc synthétisées ont été centrifugées à 3000 tr / min pendant 20 minutes, Le produit solide recueilli a été lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois afin d'éliminer les impuretés et d'obtenir la poudre de LN-ZnO NPs pure puis séchés dans une étuve de séchage

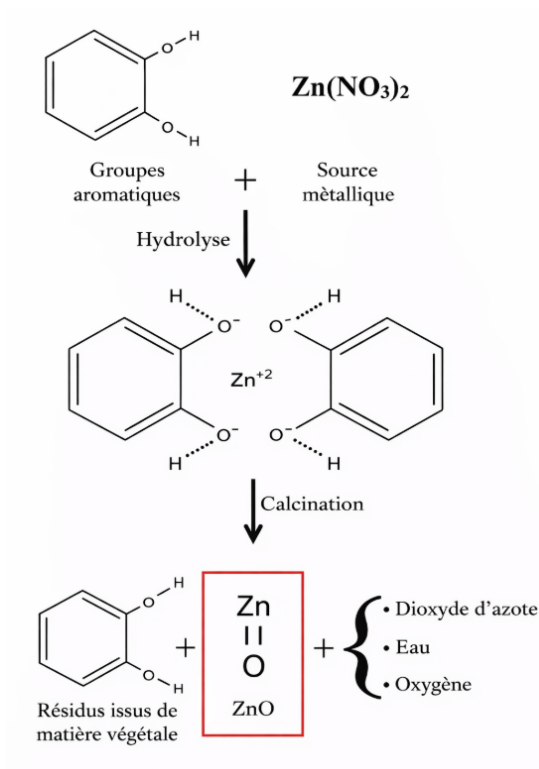
à 60 °C pendant 24 h. La poudre sèche a été calcinée à 450 °C pendant 2 h dans un four. Pour cristalliser complètement les NPs d'oxyde Zinc et éliminer les composés organiques restants de l'extrait végétal. Laissant les nanoparticules de ZnO avec leur couleur blanche ou légèrement jaunâtre naturelle.

La poudre résultante a été conservée dans des flacons afin d'être utilisée ultérieurement. Une petite quantité de la solution NPs d'oxyde de Zinc synthétisée a été conservée pour les mesures UV-visibles et infra rouge.



**Fig. III.4. Protocole de biosynthèse des nanoparticules de zinc par extrait de *Laurus Nobilis*.**

Le mécanisme possible de synthèse des nanoparticules de ZnO utilisant l'extrait de plante est illustré dans la Fig.III.5

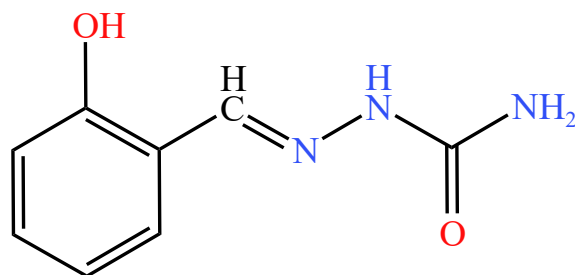


**Fig. III.5. Mécanisme possible de synthèse des nanoparticules de ZnO utilisant l'extrait de plante [20].**

### III.1.2. L'inhibiteur organique (E)-2-((2 hydroxybenzylidène)) hydrazine-1-carboxamide (HBHC)

L'inhibiteur organique testé est un nouveau composé nommé (E)-2-((2 hydroxybenzylidène))hydrazine-1-carboxamide (HBHC). La structure est représentée dans la Fig. III.6. La structure de ce composé a été confirmée par analyse FTIR.

Le composé est en poudre, de couleur blanchâtre, son poids moléculaire étant  $M = 179,07$  g/mol.



**Fig. III.6. Structure moléculaire de (E)-2-((2 hydroxybenzylidène)) hydrazine-1-carboxamide HBHC ; formule =  $C_8H_9N_3O_2$ , masse molaire =  $179.07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .**

Le 2-2-((2-hydroxybenzylidène)) hydrazine-1-carboxamide est un composé organique appartenant à la famille des hydrazines substituées, caractérisé par un noyau hydrazine (-NH-NH-) lié à un groupe benzylidène hydroxylé (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH) et à une fonction carboxamide (-CONH<sub>2</sub>). Sa formule chimique est C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Le noyau hydrazine fournit des sites réactifs favorisant l'adsorption sur les surfaces métalliques, tandis que le substituant aromatique hydroxylé augmente la polarité de la molécule et facilite la formation de ponts hydrogène ainsi que de liaisons de coordination avec le métal. La fonction carboxamide contribue quant à elle à la stabilité chimique de la molécule et à la cohésion des films protecteurs qu'elle peut former. Grâce à ces caractéristiques, le 2-2-((2-hydroxybenzylidène)) hydrazine-1-carboxamide constitue un inhibiteur de corrosion prometteur et un candidat idéal pour des applications industrielles nécessitant une protection durable et efficace des métaux.

### III.2. Matériau étudié

Le matériau choisi pour cette étude est l'acier doux A179, dont la composition chimique (en pourcentage en poids) est fournie dans le tableau III.1. L'acier au carbone A179 est largement utilisé dans les échangeurs de chaleur et les systèmes de chaudières.

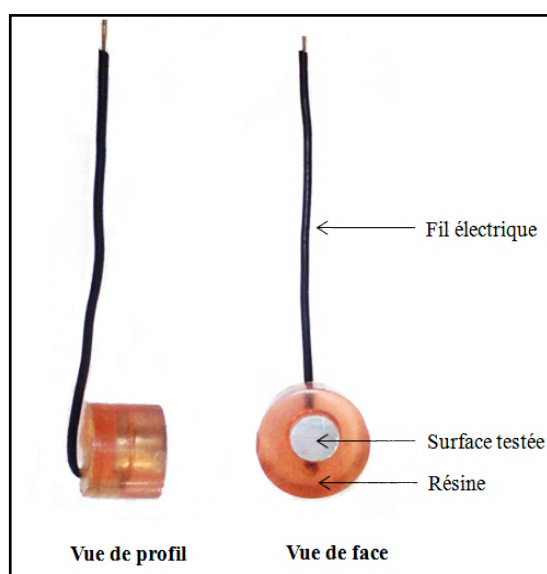
**Tableau III.1. La composition élémentaire de l'acier au carbone A179 [21].**

Elément	C	Mn	Si	S	P	Fe
Valeur (%)	0.06- 0.18	0.27-0.63	0.25 max	0.035 max	0.035 max	rest

### III.2.1. Préparation de l'échantillon

Le métal a été découpé à l'aide d'une machine qui utilise un fluide de refroidissement pour réduire les dommages mécaniques. Il a ensuite été fixé à un fil de cuivre et encapsulé dans de la résine, laissant une surface de 1 cm<sup>2</sup> du métal exposée à l'environnement acide (Fig.III.7).

La surface a été préparée par polissage à l'aide de papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC) de granulométries décroissantes, allant de 400 à 2000, lavée d'abord avec de l'eau distillée, puis rincée avec de l'acétone, suivie d'un second rinçage avec de l'eau distillée, et séchée avec un jet d'air comme étape finale avant le test.



**Fig. III.7. Électrode utilisées pour les mesures électrochimiques : vue latérale et vue de face.**

### III.3. Milieux d'études

La solution corrosive a été préparée en diluant de l'acide chlorhydrique concentré (37 % p/p, grade analytique) dans de l'eau distillée.

- Des solutions de LN–ZnO avec des concentrations variées (de 50 à 150 ppm) ont été préparées en dissolvant l'inhibiteur dans de l'HCl 1 M.
- Des solutions de HBHC avec des concentrations variées (de 50 à 200 ppm) ont été préparées en dissolvant l'inhibiteur dans de l'HCl 1 M, en utilisant 10 % de diméthylsulfoxyde (DMSO) comme solvant organique pour améliorer la solubilité.

### III.4. Etude électrochimique

#### III.4.1. Méthodes d'analyse électrochimique

L'efficacité des inhibiteurs de corrosion en milieu acide peut être appréciée au moyen de plusieurs techniques électrochimiques. Les approches stationnaires incluent notamment le suivi temporel du potentiel de corrosion (OCP) et la polarisation potentiodynamique. À celles-ci s'ajoutent les méthodes non stationnaires, telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique, qui permettent une analyse approfondie des processus de corrosion et d'inhibition.

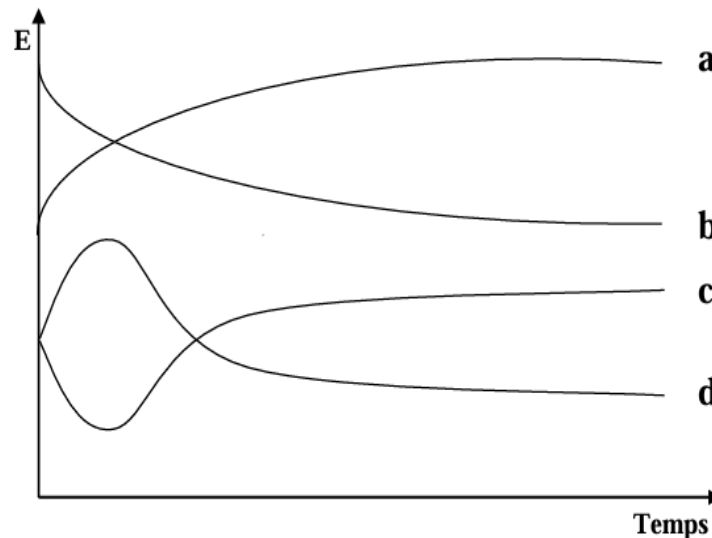
##### III.4.1.1. Les méthodes électrochimiques stationnaires

Les méthodes stationnaires servent à examiner un système proche de l'équilibre thermodynamique. Elles intègrent l'ensemble des réactions d'oxydoréduction présentes dans le milieu, offrant ainsi une vision globale du comportement électrochimique [22].

###### III.4.1.1.1. Suivi du potentiel d'abandon au cours du temps

Le potentiel à circuit ouvert ( $E_{OCP}$ ), aussi appelé potentiel libre ou d'abandon, correspond au potentiel électrochimique qu'adopte un métal ou un alliage au contact d'un électrolyte, mesuré par rapport à une électrode de référence. Sa valeur, influencée par la nature du matériau et par les conditions du milieu corrosif, permet de caractériser l'action des inhibiteurs. L'évolution de  $E_{OCP}$  en fonction du temps renseigne sur le type d'inhibition : anodique, cathodique ou mixte lorsque la variation reste faible. La mesure du potentiel de corrosion consiste à enregistrer la différence de potentiel entre l'électrode de travail et une électrode de référence. Elle renseigne sur les phénomènes à l'interface métal/électrolyte, tels que la formation d'un film protecteur ou la corrosion, et permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre un état stationnaire.

La figure III.8 présente différentes évolutions possibles du potentiel en fonction du temps.



**Fig. III.8. Différentes allures du potentiel de corrosion d'une électrode.**

L'observation de cette évolution permet de mieux comprendre comment les phénomènes de corrosion ou de passivation se développent au cours du temps.

- Lorsque le potentiel de l'électrode se déplace vers des valeurs plus nobles, cela traduit une passivation du métal due à la formation d'un produit de corrosion insoluble et protecteur en surface.
- Un déplacement du potentiel vers des valeurs plus négatives indique une attaque active du métal, correspondant à un processus de dissolution.
- Si le potentiel devient initialement plus négatif avant de tendre vers des valeurs positives, cela reflète une attaque du métal suivie d'un phénomène de passivation.
- Enfin, lorsque le potentiel évolue d'abord vers des valeurs nobles puis se décale vers des valeurs plus négatives, ce comportement est associé à la disparition progressive d'un film protecteur préexistant avant l'immersion.

#### III.4.1.1.2. La polarisation potentiodynamique

Cette méthode repose sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode immergée dans un électrolyte, formant ainsi une demi-pile électrochimique, et une électrode de référence de potentiel constant et connu. Elle permet d'évaluer le comportement électrochimique du matériau étudié dans le milieu corrosif, de suivre la formation éventuelle d'un film protecteur et de déterminer des paramètres caractéristiques tels que la densité de

courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), les pentes de Tafel anodique et cathodique ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ), ainsi que la résistance de polarisation ( $R_p$ ).

Le courant total qui circule dans un système de corrosion résulte de la somme des contributions anodique et cathodique. Ces courants partiels peuvent être décrits à partir de l'équation de Butler-Volmer, qui relie la densité de courant aux surtensions d'activation des réactions électrochimiques [23].

$$i = i_{\text{corr}} \left\{ \exp\left(2.303 \frac{E - E_{\text{corr}}}{\beta_a}\right) - \exp\left(-2.303 \frac{E - E_{\text{corr}}}{\beta_c}\right) \right\} \quad (\text{Eq. III.1})$$

Où ;  $i_{\text{corr}}$  : la densité de courant ;

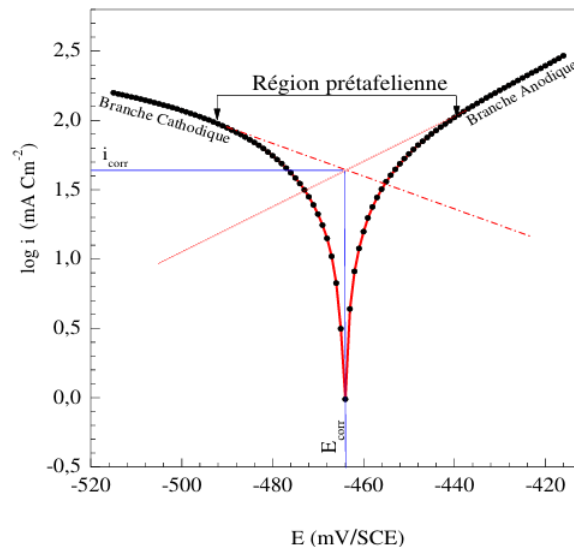
$E_{\text{corr}}$  : le potentiel de corrosion ;

$\beta_a$  et  $\beta_c$  sont respectivement les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

Cette équation constitue le fondement des approches classiques de détermination des cinétiques de corrosion [23]. Elle est notamment exploitée dans les méthodes stationnaires telles que l'extrapolation des droites de Tafel ou la méthode de Stern, basée sur la mesure de la résistance de polarisation.

- **Méthode d'extrapolation des droites de Tafel**

Lorsque la corrosion d'un métal dans un électrolyte se déroule dans des conditions où les réactions anodiques et cathodiques suivent la loi de Tafel, il est possible de déterminer la vitesse de corrosion à partir des droites correspondantes. En extrapolant les portions rectilignes du courbe  $\log(i)=f(E)$  jusqu'à leur point d'intersection (Fig. III.9), on obtient deux grandeurs essentielles : l'abscisse de ce point correspond au potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) et son ordonnée représente le logarithme de la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ). Par ailleurs, la détermination des pentes des droites de Tafel fournit les coefficients  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , qui apportent des informations sur les mécanismes électrochimiques anodiques et cathodiques intervenant dans le processus de corrosion.



**Fig. III.9. Détermination de la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) par extrapolation des droites de Tafel.**

- **Méthode de STERN**

Un balayage de potentiel limité, typiquement de l'ordre de quelques millivolts (par exemple  $\pm 20$  mV autour de  $E_{\text{corr}}$ , permet d'établir la courbe de polarisation linéaire  $i=f(E)$  (Fig.III.10). L'analyse de la pente de cette courbe, au voisinage du potentiel de corrosion où le courant est nul, conduit à la détermination de la résistance de polarisation ( $R_p$ ). La densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ) peut ensuite être calculée à partir de la dérivée  $di/dE$ , selon la relation appropriée.

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{Eq. III.2})$$

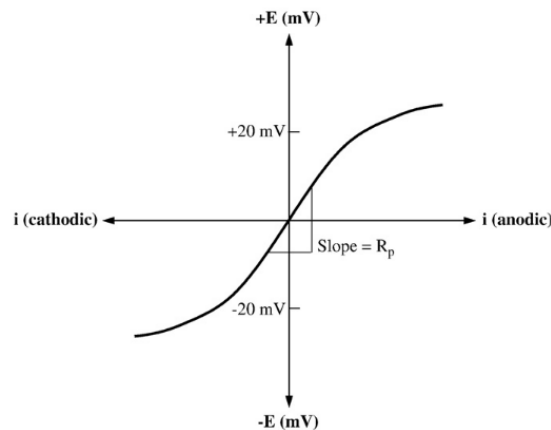
Où ;  $i_{\text{corr}}$  : la densité de courant de corrosion ;

$R_p$  : la résistance de polarisation ;

$B$  : une constante dépendante des coefficients de Tafel.

$$B = \frac{(\beta_a \cdot \beta_c)}{(2.303 (\beta_a + \beta_c))} \quad (\text{Eq. III.3})$$

Le facteur  $B$ , caractéristique du système étudié, peut être estimé à partir des droites de Tafel. Une valeur élevée de la résistance de polarisation ( $R_p$ ) correspond à une diminution de la densité de courant de corrosion et, par conséquent, de la vitesse de corrosion. Ainsi,  $R_p$  reflète directement l'aptitude d'un matériau à résister à la corrosion.



**Fig. III.10. Détermination de la densité de courant de corrosion par la méthode de Stern basée sur la mesure de la résistance de polarisation.**

Les méthodes stationnaires demeurent limitées lorsqu'il s'agit de décrire des mécanismes complexes impliquant plusieurs étapes réactionnelles aux cinétiques distinctes. Dans ce cas, le recours aux techniques transitoires s'avère indispensable [22].

#### III.4.1.2. Les méthodes électrochimiques transitoires

Ces approches permettent d'examiner les phénomènes de corrosion ainsi que les mécanismes de protection associés. Elles reposent sur la différenciation des processus électrochimiques selon leur temps de relaxation. Le principe consiste à appliquer une perturbation de potentiel ou de courant, puis à analyser la réponse du système métallique étudié. Parmi ces méthodes, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) occupe une place prépondérante dans le domaine de la corrosion, car elle offre un suivi précis tout en restant non destructive [24].

##### III.4.1.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

- **Principe**

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de caractériser les processus à l'interface métal/solution, tels que le transfert de charge, la passivation ou la diffusion. Basée sur la réponse de l'électrode à une perturbation sinusoïdale, elle sert à évaluer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion et à préciser leur mode d'action [24].

Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) repose sur l'analyse de la réponse en courant d'un système électrochimique soumis à une perturbation de potentiel. Lorsque cette perturbation est de nature sinusoïdale, la réponse du courant prend également une forme sinusoïdale mais présente un déphasage  $\varphi$  par rapport à la variation de potentiel  $\Delta E$ . En mode potentiostatique, la perturbation appliquée au potentiel peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (\text{Eq. III.4})$$

Où ;  $\omega = 2\pi f$  (pulsation en rad/s) ;

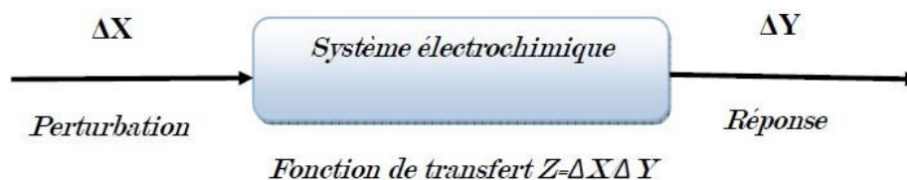
$f$  : la fréquence (Hz).

La réponse en courant du système est sous la forme :

$$\Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{Eq. III.5})$$

Où ;  $\varphi$  : le déphasage entre la perturbation en potentiel et la réponse en courant.

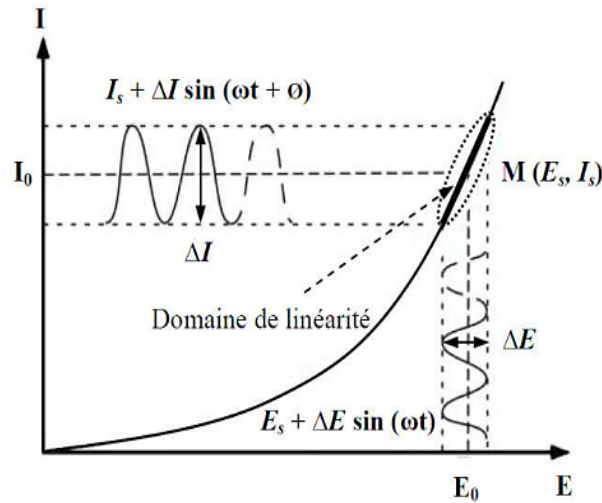
Fig. III.11 illustre un schéma équivalent représentant le comportement d'une cellule électrochimique soumise à une perturbation temporelle de courant ou de potentiel, caractérisée par une pulsation  $2\pi f$ . La réponse du système est décrite à l'aide de sa fonction de transfert, exprimée par l'impédance électrochimique  $Z(2\pi f)$ , grandeur complexe qui dépend de la fréquence de la perturbation appliquée.



**Fig. III.11. Représentation simplifiée du principe de l'impédance électrochimique.**

Concrètement, la SIE repose sur l'application d'une excitation sinusoïdale à la cellule électrochimique, soit sous forme de potentiel, soit de courant, et sur l'enregistrement de la réponse correspondante. Dans cette étude, la perturbation choisie a été une variation du potentiel.

L'impédance  $Z(\omega)$  se définit comme le rapport entre la perturbation appliquée au système et la réponse électrochimique qui en résulte (Fig. III.12).



**Fig. III.12. Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point  $M(E_s ; I_s)$  de la courbe de polarisation stationnaire [25].**

En appliquant la transformation de Fourier à la fonction de transfert  $H(\omega)$  du système, on obtient l'impédance électrochimique  $Z(\omega)$ , exprimée sous forme de grandeur complexe.

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (\text{Eq. III.6})$$

Dans l'équation (III.6), les termes  $\Delta E(\omega)$  et  $\Delta I(\omega)$  correspondent aux transformées de Fourier des variations temporelles de potentiel et de courant. L'expression  $|Z|$  traduit l'amplitude (ou module) de l'impédance, tandis que  $\varphi$  indique l'angle de déphasage entre les deux signaux.

L'impédance  $Z(\omega)$  se décrit à travers deux paramètres fondamentaux : son module  $|Z|$  et son angle de phase  $\varphi$ . Elle peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$Z(\omega) = Z_{\text{Re}}(\omega) + jZ_{\text{Im}}(\omega) \text{ Avec } j = \sqrt{-1} \quad (\text{Eq. III.7})$$

L'expression du module est donnée par :

$$|Z| = \sqrt{Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2} \quad (\text{Eq. III.8})$$

Et la phase :

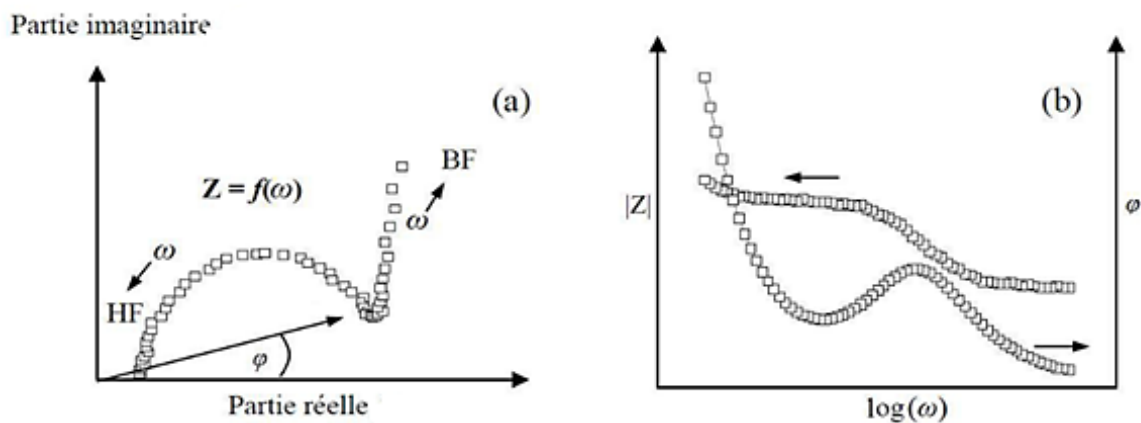
$$\varphi = \tan^{-1} \left( \frac{Z_{\text{Im}}}{Z_{\text{Re}}} \right) \quad (\text{Eq. III.9})$$

L'étude fréquentielle de l'impédance électrochimique permet de distinguer les différents phénomènes élémentaires en les associant à leurs fréquences caractéristiques, ou encore à leurs constantes de temps.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de distinguer les processus rapides (transfert de charge) des phénomènes plus lents (diffusion, adsorption) grâce à leurs constantes de temps caractéristiques [24]. Dans le domaine de la corrosion, elle constitue une méthode non destructive particulièrement utile, car elle offre une estimation précise de la vitesse de corrosion, même en présence de couches protectrices. Elle permet en outre d'évaluer l'efficacité des inhibiteurs et d'identifier les mécanismes de dégradation et de protection intervenant à l'interface métal/électrolyte [26].

- **Représentation des données**

Les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique sont généralement représentés selon deux modes complémentaires, le diagramme de Nyquist, qui trace la partie réelle et imaginaire de l'impédance dans le plan complexe et permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte, la résistance de transfert de charge et la capacité de la double couche. Le diagramme de Bode, qui exprime le module et la phase de l'impédance en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique, offrant une vue d'ensemble du spectre fréquentiel. Tandis que Nyquist met en évidence les boucles caractéristiques mais masque souvent les hautes fréquences, Bode apporte une vision globale, bien que parfois moins intuitive pour l'analyse détaillée.



**Fig. III.13. Illustration de l'impédance électrochimique selon les représentations de (a) Nyquist et de (b) Bode [25].**

- **Utilisation de schémas électriques équivalents**

Les différents phénomènes se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être représentés à l'aide d'un circuit électrique équivalent. Chaque élément du circuit, connecté en série ou en parallèle, correspond à un processus physique spécifique. Ces modèles servent ensuite à ajuster les courbes expérimentales afin d'obtenir les paramètres clés nécessaires à l'analyse du système étudié. Il convient de noter que cette approche constitue une simplification, puisqu'elle suppose que les phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas strictement vrai dans la réalité. Néanmoins, l'écart introduit par cette hypothèse reste suffisamment faible pour que l'utilisation de ce type de modèle soit considérée comme valable.

Lors de la conception de ces circuits électriques équivalents, certains éléments sont similaires à de véritables composants électriques, tels que la résistance  $R$ , la capacité  $C$  ou encore l'inductance  $L$ , dont l'impédance est exprimée par la relation suivante :

$$Z_L(\omega) = jL\omega \quad (\text{Eq. III.10})$$

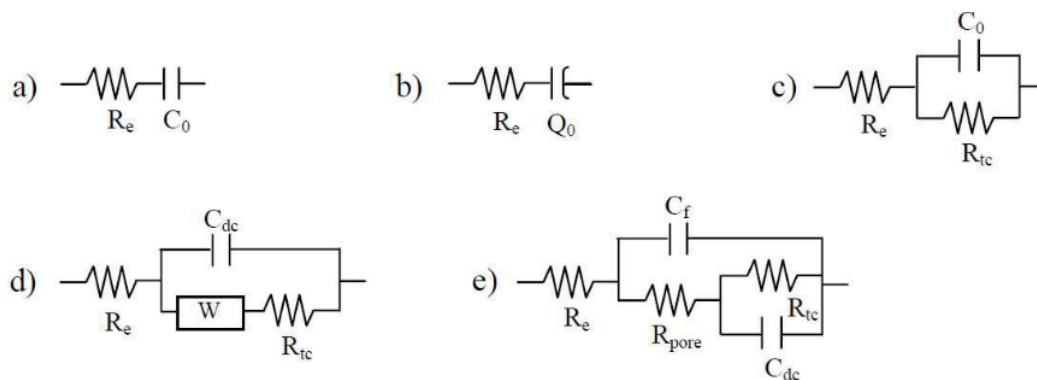
Ces éléments peuvent être utilisés pour analyser l'impédance de systèmes complexes. D'autres composants, en revanche, sont propres aux phénomènes électrochimiques, comme l'impédance de Warburg présentée précédemment ou l'élément à phase constante (CPE, Constant Phase Element).

Il existe plusieurs types de circuits équivalents couramment utilisés. Le modèle le plus simple permet de représenter le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire des électrodes placées dans des conditions où aucune réaction faradique n'a lieu. Ce circuit se compose d'une résistance de l'électrolyte  $R_s$  connectée en série avec une capacité interfaciale  $C$ , ou un couple  $(Q, \alpha)$  lorsque le comportement n'est pas idéal (Fig. III.14. a et b). Selon la nature de l'échantillon, cette capacité peut représenter la double couche électrique, un film d'oxyde, ou d'autres structures similaires.

Lorsque des réactions faradiques sont présentes, le circuit équivalent devient plus complexe. En l'absence de limitation par diffusion, le modèle classique (Fig. III.14. c) consiste en une résistance de transfert de charge  $R_{ct}$  placée en parallèle avec la capacité de double couche, une extension du modèle de l'électrode bloquante. Si la réaction est limitée par

diffusion, une impédance de Warburg  $Z_W$  est ajoutée en série avec  $R_{ct}$ , comme illustré à la Fig. III.14. d. Ce montage est connu sous le nom de modèle de Randles. Le type précis d'impédance de Warburg à utiliser dépend des conditions expérimentales.

Dans l'étude des électrodes recouvertes d'un film polymère, comme une peinture, le modèle le plus couramment utilisé est celui proposé par Beaunier [27] (Fig. III.14.e). Ce modèle distingue deux ensembles de composants : le premier représente les propriétés du film, avec une résistance des pores  $R_{pore}$  et une capacité associée  $C_{film}$ , tandis que le second décrit les processus à l'interface métal/peinture, incluant la résistance et la capacité de transfert de charge  $R_{ct}$  et  $C_{dl}$ .



**Fig. III.14. Exemples de circuits électriques équivalents couramment utilisés : (a) électrode bloquante idéalement polarisable, (b) électrode bloquante avec comportement non idéal (CPE), (c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, (d) modèle de Randles, (e) modèle pour électrode recouverte d'un film de peinture [25].**

#### III.4.2. Dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule conventionnelle à trois électrodes, utilisant une contre-électrode en platine et une électrode de référence Ag/AgCl dans une solution saturée de KCl, et l'électrode de travail en acier A179 recouverte de résine.

Les mesures de polarisation ainsi que les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat AUTOLAB PGSTAT 302 N. Les données ont été analysées à l'aide du logiciel Nova 2.1.4.



**Fig. III.15. Montage pour les essais électrochimiques : (gauche) Potentiostat AUTOLAB PGSTAT 302 N et logiciel, (droite) cellule électrochimique en configuration expérimentale.**

Les mesures électrochimiques et les expériences de corrosion par polarisation ont été réalisées dans une solution de HCl à 1M, avec deux paramètres essentiels modifiés :

- i. L'influence de la concentration de l'inhibiteur LN-ZNO NPS a été examinée en immergeant l'électrode dans des solutions avec des concentrations allant de 0 à 150 ppm à température ambiante.
- ii. L'influence de la concentration de l'inhibiteur HBHC a été examinée en immergeant l'électrode dans des solutions avec des concentrations allant de 0 à 200 ppm à température ambiante.
- iii. L'influence de la durée d'immersion (1 à 30 jours) sur la performance d'inhibition de la corrosion de l'inhibiteur LN-ZNO NPS et l'HBHC à leurs concentrations optimales.

### III.4.3. Conditions expérimentales

Initialement, un potentiel de circuit ouvert à l'état stable ( $E_{ocp}$ ) a été établi en immergeant l'électrode de travail dans les solutions de test pendant 30 minutes. Par la suite, des courbes de polarisation potentiodynamique ont été acquises à une vitesse de balayage de 0,5 mV/s dans une plage de potentiel de  $\pm 250$  mV par rapport à l' $E_{ocp}$ . Les valeurs de densité de courant de corrosion ont été déterminées en extrapolant les lignes de Tafel anodiques et cathodiques jusqu'à leur intersection au potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ). L'efficacité d'inhibition (EI%) a été

calculé en utilisant l'équation (Eq. III.11) basée sur les données obtenues à partir des courbes de Tafel.

$$EI(\%) = \left(1 - \frac{i_{\text{corr}}^0}{i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}\right) \cdot 100 \quad (\text{Eq. III.11})$$

Ici,  $i_{\text{corr}}^0$  et  $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$  représentent la densité de courant dans les solutions non inhibées et inhibées, respectivement.

Les mesures d'EIS ont été réalisées dans un intervalle de fréquence allant de  $10^5$  Hz à  $10^{-1}$  Hz, avec une perturbation sinusoïdale de 10 mV. Les données obtenues ont été utilisées pour estimer l'efficacité d'inhibition ( $EI_{\text{EIS}}$ ) à l'aide de l'expression suivante :

$$EI(\%) = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}^0}{R_{\text{ct}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. III.12})$$

Où  $R_{\text{ct}}$ , et  $R_{\text{ct}}^0$  désignent respectivement les résistances de transfert de charge dans la solution de HCl en présence et en absence des inhibiteurs.

### III.5. Technique d'analyse de surface

#### III.5.1. Analyse de surface par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie de haute précision qui repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons balayant la surface d'un échantillon. Les interactions entre les électrons incidents et la matière génèrent divers signaux, tels que les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés ou encore les rayons X caractéristiques, qui sont ensuite détectés et analysés [28]. Cette méthode permet d'obtenir des images topographiques et de réaliser des analyses de composition chimique avec une résolution de l'ordre du nanomètre. Le MEB constitue ainsi un outil essentiel en sciences des matériaux, en biologie, en médecine et dans de nombreux secteurs industriels pour l'étude fine de la structure et des propriétés des échantillons.

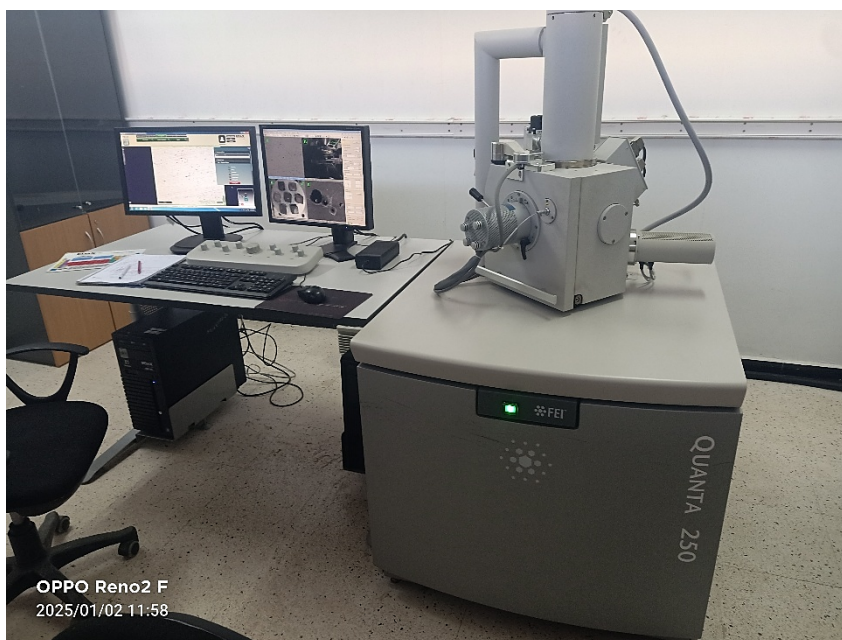
Des échantillons d'acier au carbone A179 ont été immergés dans une solution de HCl 1M pendant des durées de 1 jour et 30 jours à température ambiante, en présence et en absence de l'inhibiteur LN-ZnO NPs et HBHC à ses concentrations optimales. Avant l'immersion, chaque échantillon a été soigneusement préparé, nettoyé, rincé à l'eau distillée, puis séché. La morphologie de surface des échantillons avec et sans inhibiteur a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) Quanta FEG-250 (Fig. III.16), fonctionnant avec une tension d'accélération de 20 kV. De plus, la composition chimique et la cartographie de

surface des zones analysées ont été déterminées par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX).

### III.5.2. Analyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) et cartographie de surface

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) est une technique d'analyse élémentaire couramment associée à la microscopie électronique à balayage (MEB). Son principe repose sur la détection des rayons X caractéristiques émis par les atomes de l'échantillon lorsqu'ils sont excités par un faisceau d'électrons [29]. Chaque élément chimique possédant une signature énergétique propre, l'EDX permet d'identifier et de quantifier la composition élémentaire locale, avec la possibilité de réaliser des analyses ponctuelles, des profils linéaires ou des cartographies chimiques. Cette méthode constitue ainsi un outil incontournable pour la caractérisation fine des matériaux, notamment dans l'étude des alliages, des composites, des nanostructures ou encore des interfaces, et s'avère particulièrement précieuse pour la recherche scientifique et les applications industrielles.

La cartographie de surface en microscopie électronique à balayage (MEB), souvent réalisée grâce à l'analyse EDX, consiste à représenter la répartition spatiale des éléments chimiques présents sur une zone donnée de l'échantillon [30]. Concrètement, le faisceau d'électrons balaie la surface point par point, et les rayons X caractéristiques détectés permettent d'associer chaque signal à un élément spécifique. Les données recueillies sont ensuite traitées pour générer des cartes en fausses couleurs, où chaque élément est représenté par une couleur distincte, ce qui met en évidence leur distribution relative. Cette approche est particulièrement utile pour l'étude des hétérogénéités de composition, l'analyse des interfaces, l'identification d'inclusions ou encore la caractérisation de revêtements et de couches minces. Elle constitue ainsi un outil essentiel pour la compréhension des propriétés structurales et fonctionnelles des matériaux [30,31].



**Fig. III.16. Microscope Electronique à Balayage Quanta FEG-250.**

### **III.6. Étude chimique quantique de l'inhibiteur organique**

Des calculs informatiques ont été réalisés afin de compléter et d'interpréter les résultats expérimentaux. L'objectif principal de ces analyses théoriques était d'élucider les caractéristiques structurales des inhibiteurs de corrosion organiques, de clarifier leurs mécanismes d'inhibition et de fournir une explication au niveau moléculaire de leur interaction avec la surface métallique. Cette approche intégrée apporte un éclairage précieux sur la manière dont ces molécules assurent une protection optimale contre la corrosion.

#### **III.6.1. Approche théorique et détails des calculs**

Le mécanisme d'adsorption de la molécule HBHC, sous ses formes neutre et protonée, sur la surface Fe(110) a été étudié en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau M06-2X/6-31G(d), tel qu'implémenté dans le programme Gaussian 09 [32,33]. Tous les calculs ont été effectués en phase aqueuse en recourant au modèle de continuum polarisable de type conducteur (CPCM) afin de représenter avec précision les conditions de corrosion [35]. Les descripteurs chimiques quantiques clés ont été calculés, notamment le potentiel d'ionisation ( $I$ ), l'affinité électronique ( $A$ ), la dureté chimique ( $\eta$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ), la mollesse ( $\sigma$ ), l'indice d'électrophilie ( $\omega$ ) et le potentiel chimique ( $\epsilon$ ), à partir des équations standards [35-36] (Eq. III.13-19).

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (\text{Eq. III.13})$$

$$A = -E_{\text{L}} \quad (\text{Eq. III.14})$$

$$\eta = (I - A) / 2 \quad (\text{Eq. III.15})$$

$$\chi = (I + A) / 2 \quad (\text{Eq. III.16})$$

$$\sigma = 1 / \eta \quad (\text{Eq. III.17})$$

$$\omega = \chi^2 / (2\eta) \quad (\text{Eq. III.18})$$

$$\varepsilon = -\chi \quad (\text{Eq. III.19})$$

Où  $E_{\text{HOMO}}$  et  $E_{\text{LUMO}}$  représentent respectivement les énergies des orbitales moléculaires la plus haute occupée et la plus basse inoccupée, et  $\chi_{\text{Fe (110)}}$  and  $\eta_{\text{Fe (110)}}$  désignent l'électronégativité et la dureté de la surface Fe (110).

La fraction de transfert d'électrons ( $\Delta N_{110}$ ) de la molécule organique (HBHC) vers la surface métallique Fe (110) a été estimée en utilisant les valeurs d'électronégativité et de dureté des deux espèces [36] :

$$\Delta N_{110} = (\chi_{\text{Fe (110)}} - \chi_{\text{HBHC}}) / [2 \times (\eta_{\text{Fe (110)}} + \eta_{\text{HBHC}})] \quad (\text{Eq. III.20})$$

Ici,  $\chi_{\text{Fe (110)}} = 4.82$  eV, représente l'électronégativité de la surface Fe (110), déterminée à partir de sa fonction de travail, ce qui permet d'expliquer théoriquement l'électronégativité de la surface [37]. Ce transfert d'électrons traduit le déplacement de charge des orbitales remplies de la molécule organique vers les orbitales vides de la surface métallique, mettant en évidence la force de l'interaction ainsi que la redistribution de charge qui se produit à l'interface.

Afin de mieux comprendre les sites réactifs spécifiques au sein des molécules inhibitrices, l'analyse des indices de Fukui s'avère essentielle. Ces indices permettent d'identifier les régions susceptibles de subir une attaque électrophile, nucléophile ou radicalaire, en fonction de la variation de densité électronique lors de la perte ou du gain d'un électron [38,39].

Les indices de Fukui sont définis comme suit :

- Pour une attaque nucléophile (ajout d'un électron) sur l'atome  $k$  :

$$f_{k^+} = q_k(N + 1) - q_k(N) \quad (\text{Eq. III.21})$$

- Pour une attaque électrophile (retrait d'un électron) sur l'atome  $k$  :

$$f_{k^-} = q_k(N) - q_k(N - 1) \quad (\text{Eq. III.22})$$

- Pour une attaque radicalaire (variation moyenne) sur l'atome  $k$  :

$$f_k^0 = [q_k(N+1) - q_k(N-1)] / 2 \quad (\text{Eq. III.23})$$

Où  $q_k(N)$ ,  $q_k(N+1)$ , and  $q_k(N-1)$  représentent respectivement les charges atomiques sur l'atome  $k$  dans les états neutre, anionique et cationique. Ces indices permettent de déterminer les sites les plus susceptibles d'interagir avec la surface métallique, et donc de localiser préférentiellement l'inhibition.

De plus, le potentiel électrostatique moléculaire (ESP) constitue une autre propriété calculée à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et représente la distribution du potentiel électrique généré par la molécule dans son environnement. Le calcul de l'ESP permet d'identifier les régions à forte densité électronique (zones nucléophiles) ainsi que les zones déficientes en électrons (zones électrophiles) [37-40]. L'ESP en un point  $r$  de l'espace est défini par l'équation [41] (Eq. III.24) :

$$V(r) = \sum Z_a / |R_a - r| - \int [\rho(r') / |r' - r|] dr' \quad (\text{Eq. III.24})$$

Où :

- $Z_a$  est la charge nucléaire de l'atome  $A$  situé en  $R_a$
- $\rho(r')$  est la densité électronique à la position  $r'$  ;
- La première somme représente la contribution positive des noyaux ;
- L'intégrale représente la contribution négative des électrons.

L'analyse de la cartographie du potentiel électrostatique moléculaire (ESP) permet d'identifier visuellement les sites actifs pour l'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique, ces sites étant généralement corrélés aux régions à fort potentiel négatif, ce qui favorise la coordination aux atomes métalliques [42].

### III.6.2. Simulations de Monte Carlo (MC)

La méthode de Monte Carlo a été utilisée pour simuler l'adsorption statistique des inhibiteurs sur les surfaces d'acier, en évaluant la configuration et la stabilité thermodynamique des complexes moléculaires formés. Cette technique stochastique permet d'élucider la distribution spatiale et la densité de couverture de surface des inhibiteurs, qui sont des facteurs déterminants pour l'efficacité de la protection anticorrosion [42].

### III.6.3. Dynamique moléculaire (DM)

La dynamique moléculaire (DM) est une méthode informatique puissante permettant d'étudier le comportement des molécules à la surface des métaux sous différentes conditions

thermodynamiques, telles que les variations de température et de pression. Cette technique offre une compréhension approfondie de la stabilité et des mouvements des molécules inhibitrices, ainsi que de la durabilité des couches protectrices qu'elles forment face aux perturbations extérieures [42,43].

Dans le cadre de ce travail, les interactions entre les molécules étudiées et la surface Fe (110) ont été examinées à l'aide de simulations de dynamique moléculaire (MD) réalisées avec le module Forcite du logiciel Materials Studio 2023. La cellule de simulation mesurait  $24,82 \times 24,82 \times 30 \text{ \AA}^3$  et contenait 621 molécules d'eau, 9 ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) et 9 ions hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). La simulation a été effectuée sur une durée de 500 picosecondes (ps) avec un pas de temps de 1,0 femtoseconde (fs), tandis que la température était maintenue à 300 K en utilisant l'ensemble NVT et le thermostat d'Andersen. Le champ de force COMPASS III a été appliqué pour modéliser avec précision les interactions au sein du système. Cette approche permet une analyse détaillée et fiable du comportement moléculaire à l'interface métal-solution, contribuant à une meilleure compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion [44].

### III.7. Évaluation ADMET des inhibiteurs de corrosion

L'évaluation des propriétés ADMET (Absorption, Distribution, Métabolisme, Excrétion et Toxicité) est devenue indispensable dans l'étude des nouveaux inhibiteurs de corrosion destinés à un usage industriel. Bien que ce concept ait été initialement développé pour le domaine pharmaceutique, ses paramètres clés s'avèrent directement pertinents pour garantir la sécurité et la compatibilité environnementale de substances chimiques.

La sélection moderne des inhibiteurs de corrosion ne repose plus uniquement sur leur efficacité anticorrosion. Une évaluation complète inclut désormais :

- Les propriétés physicochimiques (comme la solubilité dans l'eau et la stabilité chimique), nécessaires à l'efficacité opérationnelle.
- La toxicité pour l'homme et les organismes aquatiques, afin de réduire les risques sanitaires et environnementaux.
- Le potentiel de bioaccumulation, pour anticiper les impacts écologiques à long terme.

Des paramètres tels que la solubilité aqueuse ( $\log S$ ) influencent la dispersion de l'inhibiteur dans les systèmes aqueux, tandis que la stabilité chimique assure une performance durable. Les indicateurs toxicologiques, incluant l'hépatotoxicité, la mutagénicité et la

probabilité de DILI (Drug-Induced Liver Injury), permettent de limiter les dangers professionnels et environnementaux. De plus, les facteurs de bioaccumulation et les indices de toxicité aquatique (ex. : LC50) servent à prédire la persistance environnementale.

Ainsi, l'analyse ADMET fournit une base scientifique solide pour le choix d'inhibiteurs de corrosion alliant haute performance technique et profil de sécurité renforcé. Les outils computationnels et modèles prédictifs, tels que ADMETlab [45], permettent d'estimer précocement ces propriétés, facilitant la conformité réglementaire, la sécurité industrielle et la conception durable des produits chimiques [45,46].

## Références bibliographiques

- [1] F. Awada et al., « Laurus nobilis Leaves and Fruits: A Review of Metabolite Composition and Interest in Human Health », *Appl. Sci.*, vol. 13, n° 7, p. 4606, avr. 2023, doi: 10.3390/app13074606.
- [2] H. R. El-Seedi et al., « Metal nanoparticles fabricated by green chemistry using natural extracts: biosynthesis, mechanisms, and applications », *RSC Adv.*, vol. 9, n° 42, p. 24539-24559, 2019, doi: 10.1039/C9RA02225B.
- [3] J. Jeevanandam et al., « Green approaches for the synthesis of metal and metal oxide nanoparticles using microbial and plant extracts », *Nanoscale*, vol. 14, n° 7, p. 2534-2571, 2022, doi: 10.1039/D1NR08144F.
- [4] N. A. I. Md Ishak, S. K. Kamarudin, et S. N. Timmiati, « Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles via plant extracts: an overview », *Mater. Res. Express*, vol. 6, n° 11, p. 112004, oct. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab4458.
- [5] A. M. E. Shafey, « Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles from plant leaf extracts and their applications: A review », *Green Process. Synth.*, vol. 9, n° 1, p. 304-339, juin 2020, doi: 10.1515/gps-2020-0031.
- [6] S. N. Tanwar, Y. R. Parauha, Y. There, H. C. Swart, et S. J. Dhoble, « Plant-Based Biosynthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles: An Update on Antimicrobial and Anticancer Activity », *ChemBioEng Rev.*, vol. 11, n° 6, p. e202400012, déc. 2024, doi: 10.1002/cben.202400012.
- [7] S. Kar, H. Sanderson, K. Roy, E. Benfenati, et J. Leszczynski, « Green Chemistry in the Synthesis of Pharmaceuticals », *Chem. Rev.*, vol. 122, n° 3, p. 3637-3710, févr. 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00631.
- [8] O. V. Kharissova, B. I. Kharisov, C. M. Oliva González, Y. P. Méndez, et I. López, « Greener synthesis of chemical compounds and materials », *R. Soc. Open Sci.*, vol. 6, n° 11, p. 191378, nov. 2019, doi: 10.1098/rsos.191378.
- [9] J. Singh, T. Dutta, K.-H. Kim, M. Rawat, P. Samddar, et P. Kumar, « 'Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation », *J. Nanobiotechnology*, vol. 16, n° 1, p. 84, déc. 2018, doi: 10.1186/s12951-018-0408-4.
- [10] P. Dikshit et al., « Green Synthesis of Metallic Nanoparticles: Applications and Limitations », *Catalysts*, vol. 11, n° 8, p. 902, juill. 2021, doi: 10.3390/catal11080902.
- [11] S. Kashkouli, M. Jamzad, et A. Nouri, « Total Phenolic and Flavonoids Contents, Radical Scavenging Activity and Green Synthesis of Silver Nanoparticles by Laurus nobilis L. Leaves Aqueous Extract », *J. Med. Plants -Prod.*, vol. 7, n° 1, avr. 2018, doi: 10.22092/jmpb.2018.116725.
- [12] S. Fakhari, M. Jamzad, et H. Kabiri Fard, « Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: a comparison », *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 12, n° 1, p. 19-24, janv. 2019, doi: 10.1080/17518253.2018.1547925.

- [13] S. Altın et al., « Therapeutic potential of *Laurus nobilis* extract by experimental and computational approaches: phenolic content and bioactivities for antioxidant, antidiabetic, and anticholinergic properties », *Front. Chem.*, vol. 13, p. 1541250, févr. 2025, doi: 10.3389/fchem.2025.1541250.
- [14] M. Jamzad et M. Kamari Bidkorpeh, « Green synthesis of iron oxide nanoparticles by the aqueous extract of *Laurus nobilis* L. leaves and evaluation of the antimicrobial activity », *J. Nanostructure Chem.*, vol. 10, n° 3, p. 193-201, sept. 2020, doi: 10.1007/s40097-020-00341-1.
- [15] J. Zokti, B. Sham Baharin, A. Mohammed, et F. Abas, « Green Tea Leaves Extract: Microencapsulation, Physicochemical and Storage Stability Study », *Molecules*, vol. 21, n° 8, p. 940, juill. 2016, doi: 10.3390/molecules21080940.
- [16] E. Y. Shaba, J. O. Jacob, J. O. Tijani, et M. A. T. Suleiman, « A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment », *Appl. Water Sci.*, vol. 11, n° 2, p. 48, févr. 2021, doi: 10.1007/s13201-021-01370-z.
- [17] E. F. El-Belely et al., « Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles (ZnO-NPs) Using *Arthrospira platensis* (Class: Cyanophyceae) and Evaluation of their Biomedical Activities », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 1, p. 95, janv. 2021, doi: 10.3390/nano11010095.
- [18] P. Chelliah et al., « Green Synthesis and Characterizations of Cobalt Oxide Nanoparticles and Their Coherent Photocatalytic and Antibacterial Investigations », *Water*, vol. 15, n° 5, p. 910, févr. 2023, doi: 10.3390/w15050910.
- [19] A. Fouda, S. S. Salem, A. R. Wassel, M. F. Hamza, et Th. I. Shaheen, « Optimization of green biosynthesized visible light active CuO/ZnO nano-photocatalysts for the degradation of organic methylene blue dye », *Heliyon*, vol. 6, n° 9, p. e04896, sept. 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04896.
- [20] P. A. Luque et al., « Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Citrus sinensis* extract », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, n° 12, p. 9764-9770, juin 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9015-2.
- [21] A. Prithiraj, I. O. Otunniyi, P. Osifo, et J. Van Der Merwe, « Corrosion behaviour of stainless and carbon steels exposed to sulphate – reducing bacteria from industrial heat exchangers », *Eng. Fail. Anal.*, vol. 104, p. 977-986, oct. 2019, doi: 10.1016/j.engfailanal.2019.06.042.
- [22] I. Dorner, P. Röse, et U. Krewer, « Dynamic vs. Stationary Analysis of Electrochemical Carbon Dioxide Reduction: Profound Differences in Local States », *ChemElectroChem*, vol. 10, n° 24, p. e202300387, déc. 2023, doi: 10.1002/celec.202300387.
- [23] E. J. F. Dickinson et A. J. Wain, « The Butler-Volmer equation in electrochemical theory: Origins, value, and practical application », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 872, p. 114145, sept. 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114145.
- [24] A. Ch. Lazanas et M. I. Prodromidis, « Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial », *ACS Meas. Sci. Au*, vol. 3, n° 3, p. 162-193, juin 2023, doi: 10.1021/acsmeasuresciau.2c00070.

- [25] D. Djamel, « REPUBÉtude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands bases de SchiffLIQUE AL MINISTERE L D », 2016, doi: 10.13140/RG.2.2.23253.68322.
- [26] D.-H. Xia et al., « Electrochemical measurements used for assessment of corrosion and protection of metallic materials in the field: A critical review », *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 112, p. 151-183, juin 2022, doi: 10.1016/j.jmst.2021.11.004.
- [27] K. Doblhofer, « Electrodes covered with thin, permeable polymer films », *Electrochimica Acta*, vol. 25, n° 6, p. 871-878, juin 1980, doi: 10.1016/0013-4686(80)90041-9.
- [28] E. R. Fischer, B. T. Hansen, V. Nair, F. H. Hoyt, C. L. Schwartz, et D. W. Dorward, « Scanning Electron Microscopy », *Curr. Protoc.*, vol. 4, n° 5, p. e1034, mai 2024, doi: 10.1002/cpz1.1034.
- [29] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, et D. C. Joy, « Energy Dispersive X-ray Spectrometry: Physical Principles and User-Selected Parameters », in *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, New York, NY: Springer New York, 2018, p. 209-234. doi: 10.1007/978-1-4939-6676-9\_16.
- [30] Z.-S. Duma, T. Sihvonen, J. Havukainen, V. Reinikainen, et S.-P. Reinikainen, « Optimizing energy dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) image fusion to Scanning Electron Microscopy (SEM) images », *Micron*, vol. 163, p. 103361, déc. 2022, doi: 10.1016/j.micron.2022.103361.
- [31] J. S. Austin et al., « Inkjet Printing of Heterostructures: Investigation and Strategies for Control of Interfaces », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 17, n° 11, p. 17230-17237, mars 2025, doi: 10.1021/acsami.4c21170.
- [32] M. Cattaneo, K. MacArthur, J. Barthel, et K. Müller-Caspary, « Towards quantitative elemental mapping across interfaces by combining momentum-resolved STEM and EDX », *Microsc. Microanal.*, vol. 27, n° S1, p. 604-607, août 2021, doi: 10.1017/S1431927621002579.
- [33] L. M. Shaker, A. . A. Al-Amiery, M. A. I. Al-Hamid, et W. K. Al-Azzawi, « Understanding the mechanism of organic corrosion inhibitors through density functional theory », *Koroze Ochr. Materiálu*, vol. 68, n° 1, p. 9-21, mars 2024, doi: 10.2478/kom-2024-0002.
- [34] A. Chaouiki, M. Chafiq, A. H. Al-Moubaraki, M. Bakhouch, M. El Yazidi, et Y. G. Ko, « Electrochemical behavior and interfacial bonding mechanism of new synthesized carbocyclic inhibitor for exceptional corrosion resistance of steel alloy: DFTB, MD and experimental approaches », *Arab. J. Chem.*, vol. 15, n° 12, p. 104323, déc. 2022, doi: 10.1016/j.arabjc.2022.104323.
- [35] J. A. Gauthier et al., « Challenges in Modeling Electrochemical Reaction Energetics with Polarizable Continuum Models », *ACS Catal.*, vol. 9, n° 2, p. 920-931, févr. 2019, doi: 10.1021/acscatal.8b02793.
- [36] L. Ahmed, N. Bulut, O. Kaygili, et R. Omer, « Quantum Chemical Study of Some Basic Organic Compounds as the Corrosion Inhibitors », *J. Phys. Chem. Funct. Mater.*, vol. 6, n° 1, p. 34-42, juin 2023, doi: 10.54565/jphcfum.1263803.

- [37] S. Malinowski, M. Wróbel, et A. Wozuk, « Quantum Chemical Analysis of the Corrosion Inhibition Potential by Aliphatic Amines », *Materials*, vol. 14, n° 20, p. 6197, oct. 2021, doi: 10.3390/ma14206197.
- [38] O. E. Oyeneyin, N. D. Ojo, N. Ipinloju, E. B. Agbaffa, et A. V. Emmanuel, « Investigation of the corrosion inhibition potentials of some 2-(4-(substituted)arylidene)-1H-indene-1,3-dione derivatives: density functional theory and molecular dynamics simulation », *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 11, n° 1, p. 132, oct. 2022, doi: 10.1186/s43088-022-00313-0.
- [39] M. Murmu, S. Kr. Saha, P. Bhaumick, N. C. Murmu, H. Hirani, et P. Banerjee, « Corrosion inhibition property of azomethine functionalized triazole derivatives in 1 mol L<sup>-1</sup> HCl medium for mild steel: Experimental and theoretical exploration », *J. Mol. Liq.*, vol. 313, p. 113508, sept. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113508.
- [40] N. Z. K. Razali, W. N. S. Wan Hassan, S. A. I. Sheikh Mohd Ghazali, S. N. Mohd Shotor, et N. N. Dzulkifli, « DFT, Fukui indices, and molecular dynamic simulation studies on corrosion inhibition characteristics: a review », *Chem. Pap.*, vol. 78, n° 2, p. 715-731, janv. 2024, doi: 10.1007/s11696-023-03148-w.
- [41] H. Lgaz et al., « Assessing corrosion inhibition characteristics of hydrazone derivatives on mild steel in HCl: Insights from electronic-scale DFT and atomic-scale molecular dynamics », *J. Mol. Liq.*, vol. 308, p. 112998, juin 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112998.
- [42] H. El Hassouni et al., « Corrosion inhibition, surface adsorption and computational studies of new sustainable and green inhibitor for mild steel in acidic medium », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 143, p. 109801, sept. 2022, doi: 10.1016/j.inoche.2022.109801.
- [43] F. Ennafaa et al., « An experimental and dual computational study using DFT and MD simulations to better understand the adsorption and corrosion-inhibiting properties of N-(3-(4-Methoxyphenyl) isoxazol-5-yl) methyl saccharin for C38 Steel in acidic medium », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 334, p. 130441, avr. 2025, doi: 10.1016/j.matchemphys.2025.130441.
- [44] A. Omari Alaoui et al., « Theoretical prediction of corrosion inhibition by ionic liquid derivatives: a DFT and molecular dynamics approach », *RSC Adv.*, vol. 15, n° 16, p. 12645-12652, 2025, doi: 10.1039/D5RA01097G.
- [45] Admetlab 2.0. (2021).
- [46] J. Dong et al., « ADMETlab: a platform for systematic ADMET evaluation based on a comprehensively collected ADMET database », *J. Cheminformatics*, vol. 10, n° 1, p. 29, déc. 2018, doi: 10.1186/s13321-018-0283-x.
- [47] G. Xiong et al., « ADMETlab 2.0: an integrated online platform for accurate and comprehensive predictions of ADMET properties », *Nucleic Acids Res.*, vol. 49, n° W1, p. W5-W14, juill. 2021, doi: 10.1093/nar/gkab255.

# **Chapitre IV**

## **Inhibition de la corrosion de l'acier A179 par LN- ZnO NPs en milieu acide**

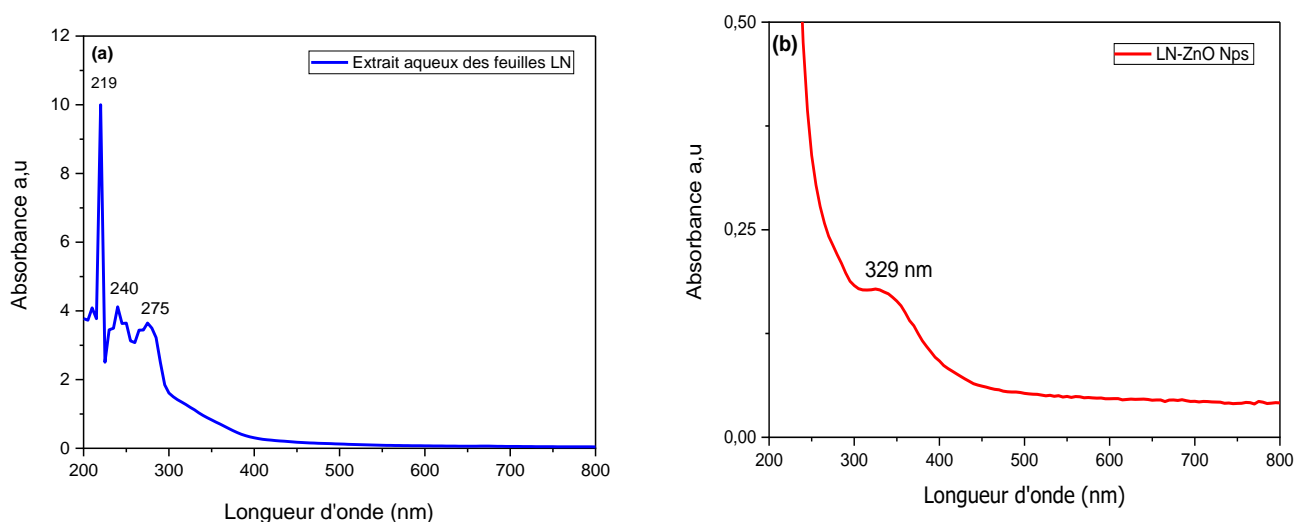
L'action inhibitrice des nanoparticules LN-ZnO NPs sur la corrosion de l'acier doux A179 dans une solution d'acide chlorhydrique 1 M a été examinée à l'aide de la polarisation potentiodynamique (PPD) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Pour compléter ces investigations électrochimiques, des analyses de surface ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) et cartographie élémentaire, afin d'évaluer l'état morphologique et la composition de la surface métallique après exposition. Des essais d'immersion, menés sur des durées allant de 1 à 30 jours, ont permis d'apprécier la stabilité et la durabilité du film protecteur formé en présence des nanoparticules.

#### IV.1. Caractérisation des LN-ZnO nanoparticules biosynthétisés

Les nanoparticules obtenues ont été analysées en utilisant des techniques de caractérisations spectroscopique et microscopique telles que UV-Vis, FTIR et MEB pour identifier et caractériser le produit obtenu (LN-ZnO Nps) par la synthèse verte.

##### IV.1.1. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

La Fig. IV.1 (a, b) met en évidence les propriétés optiques de l'extrait de *Laurus Nobilis* ainsi que des nanoparticules de ZnO obtenues à partir de celui-ci. Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis, sur une plage de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm.



**Fig. IV.1. Les spectres d'absorption UV-visible de (a) l'extrait de *Laurus Nobilis* et (b) des nanoparticules LN-ZnO.**

L'analyse spectrale UV-Visible valide la biosynthèse des nanoparticules de ZnO utilisant l'extrait aqueux de *Laurus Nobilis* (Fig.IV.1 (a, b)). Le spectre de l'extrait brut (Fig. IV.1a) met en évidence trois absorptions caractéristiques, à 219, 240 et 275 nm, correspondant respectivement aux transitions électroniques  $\pi \rightarrow \pi^*$  des liaisons C=C aromatiques et  $n \rightarrow \pi^*$  des groupements carbonyles (C=O). Ces signaux traduisent la présence de polyphénols, flavonoïdes et autres composés bioactifs jouant un rôle à la fois réducteur et stabilisant dans le processus de formation des nanoparticules. Le spectre UV-Vis des LN-ZnO NPs révèle quant à lui un maximum d'absorption à 329 nm, caractéristique de la transition bande-bande du ZnO, confirmant ainsi la synthèse réussie des nanoparticules.

Le léger décalage vers les courtes longueurs d'onde par rapport au ZnO massif ( $\approx 370$  nm) traduit un effet de confinement quantique, confirmant la formation de nanoparticules de taille nanométrique. Lorsque le ZnO est biosynthétisé sous forme de très petites nanoparticules, cet effet provoque un déplacement de la bande d'absorption vers des longueurs d'onde plus courtes. Plus les nanoparticules sont petites, plus elles absorbent à des longueurs d'onde inférieures, situées généralement entre 320 et 350 nm [1-3].

#### IV.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres FT-IR de l'extrait de *Laurus Nobilis* et des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de celui-ci, enregistrés dans l'intervalle 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , sont présentés dans la Fig. IV.2 (a,b). La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'obtenir des informations sur la structure des nanoparticules à partir des modes de vibration des liaisons.

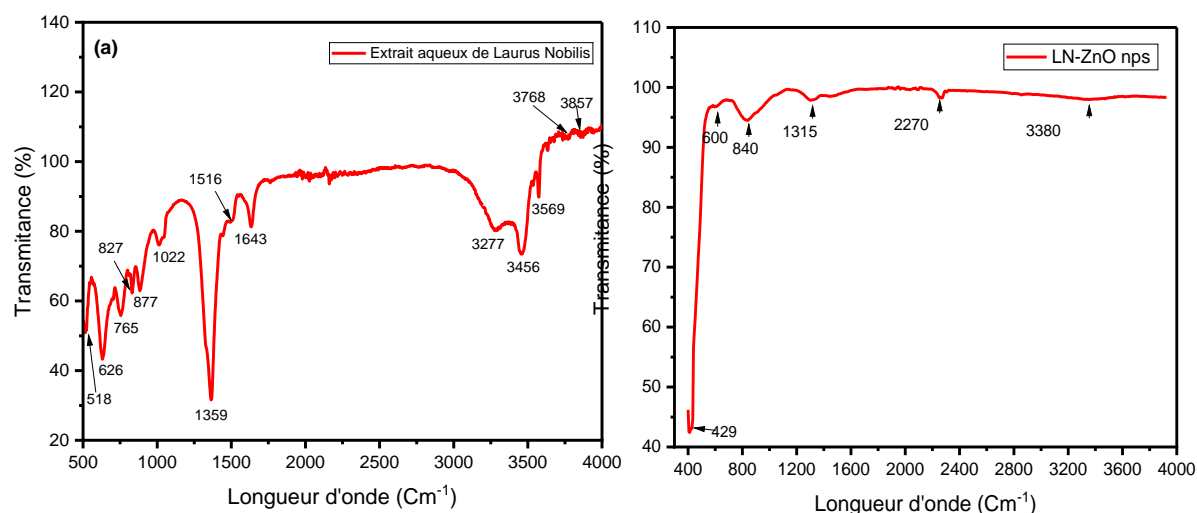


Fig. IV.2. Spectre FTIR de (a) l'extrait de LN et (b) de LN-ZnO NPs.

Le spectre FTIR de l'extrait aqueux de *Laurus Nobilis* (Fig. IV.2a) présente des bandes caractéristiques révélant la présence de plusieurs familles de composés bioactifs. Les larges bandes situées à 3857, 3768, 3569, 3456 et 3277  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation O-H, indiquant une forte proportion de groupes hydroxyles provenant de l'eau, des polyphénols et des flavonoïdes. La bande observée à 1643  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation C=O des groupements carbonyles, typiques des flavonoïdes et des acides phénoliques. Le signal à 1516  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations C=C des cycles aromatiques, confirmant la présence de composés phénoliques. Les pics à 1359 et 1022  $\text{cm}^{-1}$  traduisent respectivement des vibrations de flexion C-H et d'élongation C-O, caractéristiques des alcools, esters et polysaccharides. Les bandes à 877, 827 et 765  $\text{cm}^{-1}$  sont associées aux déformations hors plan C-H des noyaux aromatiques, tandis que les basses fréquences à 626 et 518  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à des déformations hors plan de cycles aromatiques. Dans l'ensemble, ce spectre confirme que l'extrait aqueux de *Laurus Nobilis* est riche en composés hydroxylés et aromatiques tels que les polyphénols, flavonoïdes, tanins et polysaccharides, en cohérence avec le profil chimique déjà rapporté pour cette plante.

L'analyse FTIR du ZnO obtenu par voie verte à l'aide de l'extrait aqueux de *Laurus Nobilis* met en évidence la présence des bandes caractéristiques confirmant la formation et la stabilisation des nanoparticules (Fig. IV.2b). Le spectre révèle une bande intense située entre 429 et 600  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations d'élongation Zn-O [4-6].

La large bande observée vers 3380  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation O-H, traduisant la présence de groupements hydroxyles provenant des polyphénols de l'extrait végétal. Une autre bande marquée, centrée à 1315  $\text{cm}^{-1}$ , est associée aux vibrations C-O des alcools et phénols, indiquant que certaines biomolécules issues de l'extrait de *Laurus Nobilis* sont restées adsorbées à la surface des nanoparticules, jouant ainsi un rôle de stabilisation et de capping. La faible bande vers 840  $\text{cm}^{-1}$  peut être reliée aux vibrations hors plan des liaisons C-H aromatiques. Enfin, la faible absorption détectée autour de 2270  $\text{cm}^{-1}$  pourrait être due à des traces de  $\text{CO}_2$  ou à des résidus organiques mineurs. Ces résultats confirment non seulement la formation du ZnO, mais aussi l'implication des composés bioactifs de *Laurus Nobilis* (polyphénols, flavonoïdes, protéines) dans la réduction des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et la stabilisation de la surface des nanoparticules.

### IV.1.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie et la forme des nanoparticules synthétisées par voie verte ont été examinées à l'aide de micrographies obtenues par microscope électronique à balayage (MEB). Les observations révèlent que les nanoparticules de ZnO possèdent une morphologie principalement sphérique.

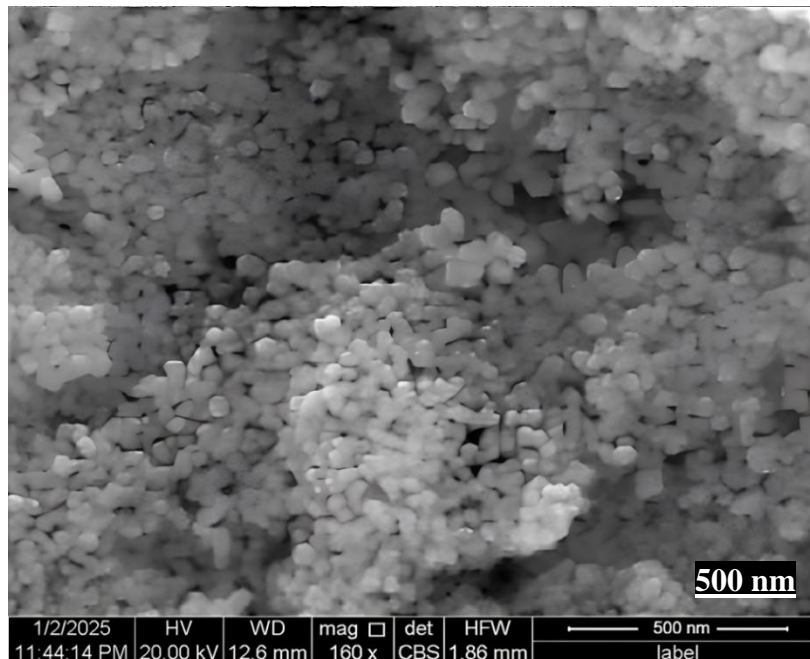


Fig. IV.3. SEM images of LN-ZnO NPs synthétisées.

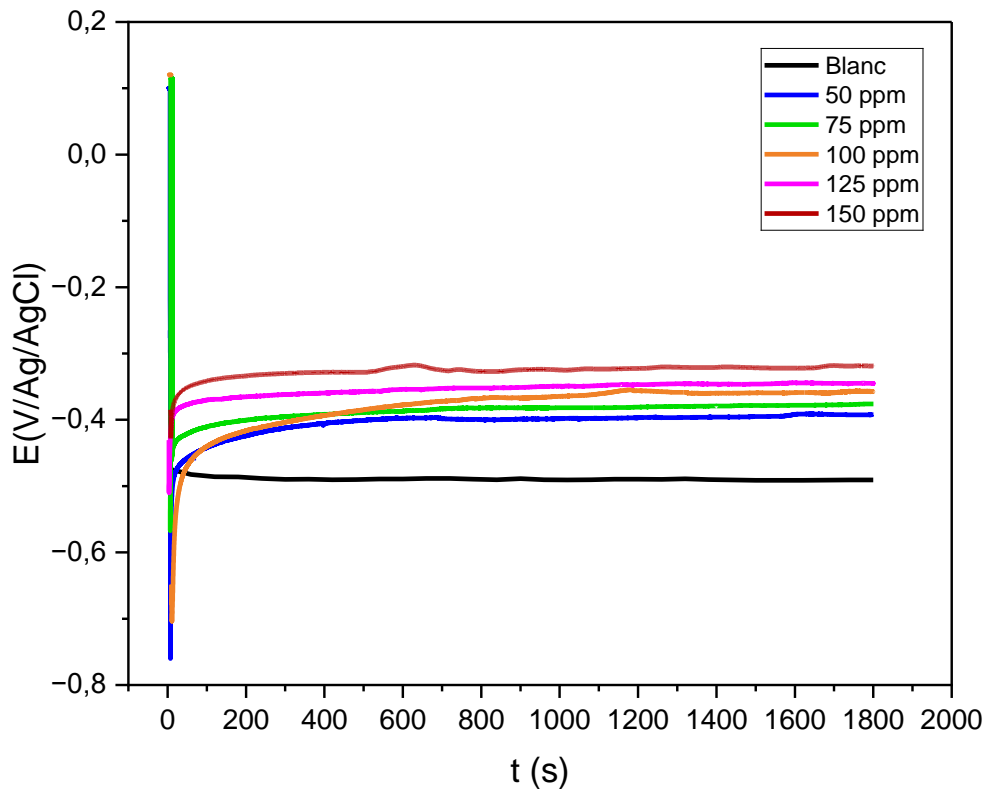
## IV.2. Etudes de l'efficacité de l'inhibiteur LN-ZnO NPs par les méthodes électrochimiques

### IV.2.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur

#### IV.2.1.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP)

Les mesures du potentiel à circuit ouvert (OCP) sont largement utilisées dans les études électrochimiques pour évaluer le comportement à la corrosion des matériaux métalliques dans différents milieux. En surveillant le potentiel de la surface métallique au cours du temps, en l'absence de courant externe, des courbes OCP ont été enregistrées afin d'évaluer l'effet de différentes concentrations d'un inhibiteur de corrosion sur la stabilité électrochimique de la surface métallique.

La Fig. IV.4 illustre l'évolution du potentiel à circuit ouvert (OCP) de l'acier au carbone A179 en milieu corrosif, en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur LN-ZnO NPs.



**Fig. IV.4. Courbes du potentiel à circuit ouvert de l'acier au carbone A179 en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur LN-ZnO NPs.**

L'analyse des résultats obtenus met clairement en évidence que l'échantillon témoin (blanc) présente un potentiel le plus négatif, de l'ordre de  $-0,55$  V/Ag/AgCl, Cette valeur traduit une activité électrochimique à la surface du métal et indique que l'acier est vulnérable à la corrosion en absence d'inhibiteur. À l'opposé, l'introduction de l'inhibiteur LN-ZnO NPs engendre un déplacement progressif et systématique du potentiel vers des valeurs plus nobles, traduisant une diminution de la réactivité électrochimique de l'acier. Ce déplacement est d'autant plus marqué que la concentration en inhibiteur augmente, ce qui suggère une relation directe entre la teneur en LN-ZnO NPs et l'efficacité protectrice exercée sur le substrat métallique.

Les courbes correspondant aux différentes concentrations testées (50, 75, 100, 125 et 150 ppm) se stabilisent successivement à des potentiels de moins en moins négatifs, ce qui corrobore

l'hypothèse d'une adsorption progressive des nanoparticules sur la surface active de l'acier. Cette adsorption est susceptible d'induire la formation d'une couche protectrice partiellement compacte, jouant le rôle de barrière physique entre le métal et le milieu corrosif. Une telle couche limite simultanément la dissolution anodique du fer et le déroulement des réactions cathodiques, réduisant ainsi la vitesse globale de corrosion. Par ailleurs, la stabilisation relativement rapide des potentiels observée en présence de l'inhibiteur confirme la capacité des nanoparticules LN-ZnO à interagir fortement avec la surface métallique et à bloquer efficacement les sites actifs de corrosion dès les premiers instants d'immersion.

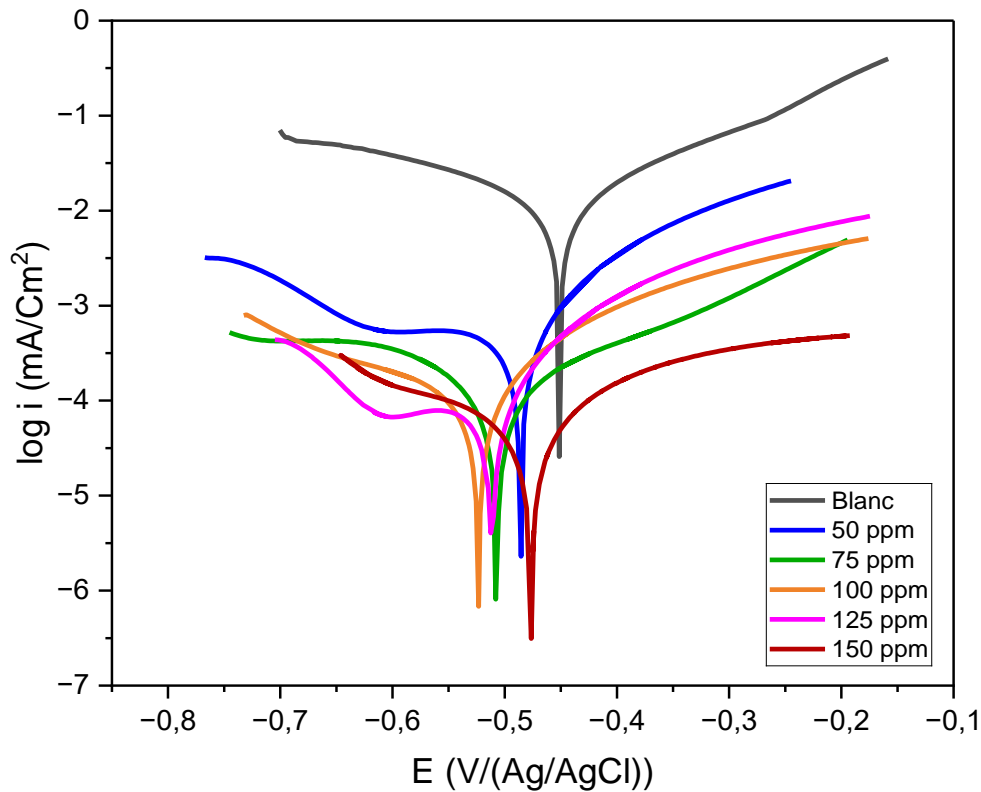
Enfin, la valeur du potentiel mesurée à 150 ppm, la plus noble parmi l'ensemble des conditions étudiées, témoigne d'une protection quasi optimale de l'acier au carbone A179. Il est donc raisonnable de suggérer que, dans les conditions expérimentales considérées, cette concentration représente un seuil efficace pour assurer une inhibition significative du processus corrosif. Ces observations sont en accord avec les résultats rapportés dans la littérature, où l'efficacité des nanoparticules comme inhibiteurs de corrosion est généralement attribuée à leur capacité à s'adsorber fortement sur la surface métallique et à modifier son comportement électrochimique [7,8].

#### IV.2.1.2. Mesures de polarisation potentiodynamique

Les tracés potentiodynamiques de Tafel constituent une méthode électrochimique de référence pour l'évaluation du comportement à la corrosion des métaux et de l'efficacité des inhibiteurs. Cette technique repose sur l'application d'un balayage de potentiel contrôlé, permettant d'enregistrer simultanément la densité de courant correspondante. Comme illustré à la Fig. IV.5, des courbes de polarisation de Tafel ont été obtenues pour l'acier au carbone A179 immergé dans une solution de HCl 1 M en présence de différentes concentrations de nanoparticules LN-ZnO, à température ambiante.

Les courbes de polarisation de la Fig.IV.5 se caractérisent par deux branches distinctes : anodique et cathodique. La branche anodique correspond à la dissolution du fer, tandis que la branche cathodique traduit la réduction des espèces oxydantes présentes dans le milieu (ions H<sup>+</sup> ou oxygène dissous) [9]. Pour l'échantillon blanc, les courants sont plus élevés, indiquant une forte activité corrosive. En présence des nanoparticules LN-ZnO, les deux branches se déplacent vers des densités de courant plus faibles, ce qui révèle une diminution de la vitesse des réactions anodique et cathodique. Le potentiel de corrosion se déplace également vers des

valeurs plus nobles avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Cette évolution de la forme des courbes montre que les LN-ZnO exercent une action inhibitrice mixte et favorisent la formation d'un film protecteur à la surface de l'acier, réduisant ainsi efficacement sa corrosion dans le milieu acide



**Fig. IV.5. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier A179 dans une solution de 1 M HCl, en l'absence et en présence de LN-ZnO à différentes concentrations à 298K.**

Le Tableau IV.1 regroupe les principaux paramètres électrochimiques de polarisation de l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1 M, en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur LN-ZnO. Ces paramètres permettent d'évaluer l'influence de l'ajout progressif de l'inhibiteur sur le comportement corrosif du métal étudié. Les paramètres considérés comprennent le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), les pentes anodique et cathodique de Tafel ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ), La résistance de polarisation ( $R_p$ ) ainsi que l'efficacité d'inhibition (EI %).

**Tableau IV.1. Paramètres de polarisation de la corrosion de l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1 M avec différentes concentrations de LN-ZnO.**

Milieu	$E_{\text{corr}}$ (mV/Ag/AgCl)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{Cm}^2$ )	$\beta_c$ (mV/dec)	$\beta_a$ (mV/dec)	$R_p$ ( $\text{K}\Omega \cdot \text{Cm}^2$ )	Taux de recouvrement ( $\theta$ )	IE (%)
Blanc	-451.01	7.001	338.61	200.64	8.420	/	/
50 ppm	-485.44	0.571	348.42	100.01	59.100	0.9184	91.84
75 ppm	-507.93	0.128	122.01	112.74	198.769	0.9817	98.17
100 ppm	-523.16	0.117	198.58	116.34	272.299	0.9833	98.33
125 ppm	-512.51	0.085	195.44	105.52	349.934	0.9884	98.84
150 ppm	-476.36	0.065	121.21	102.11	371.638	0.9907	<b>99.07</b>

Le déplacement du potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$  ne dépasse pas 85 mV par rapport au milieu blanc, ce qui indique que le LN-ZnO agit comme un inhibiteur de type mixte [10,11], influençant simultanément les processus anodique de dissolution du fer et cathodique de réduction des protons, sans favoriser l'un plus que l'autre. La densité de courant de corrosion, paramètre directement lié à la vitesse de corrosion, diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, elle passe de 7,001  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  dans le milieu non inhibé à 0,065  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour une concentration de 150 ppm. Cette réduction drastique du courant de corrosion met en évidence l'efficacité remarquable du LN-ZnO dans la limitation des réactions électrochimiques responsables de la dégradation du métal. La diminution progressive d' $i_{\text{corr}}$  traduit une adsorption continue des nanoparticules de LN-ZnO sur la surface de l'acier, formant progressivement un film protecteur. Les valeurs des pentes anodique ( $\beta_a$ ) et cathodique ( $\beta_c$ ) présentent également une légère variation en présence de l'inhibiteur, pour le milieu blanc,  $\beta_a=200,64$  mV/déc. et  $\beta_c=338,61$  mV/déc., tandis qu'à 150 ppm, elles deviennent respectivement  $\beta_a=102,11$  mV/déc. et  $\beta_c=121,21$  mV/déc. Cette modification simultanée des deux pentes confirme que le LN-ZnO affecte la cinétique des deux demi-réactions, réduisant à la fois la vitesse de dissolution anodique du fer et la réaction cathodique de dégagement d'hydrogène. Ces observations soutiennent clairement le mécanisme d'inhibition mixte déjà suggéré par le comportement du potentiel de corrosion (Fig.IV.4). Par ailleurs, la résistance de polarisation ( $R_p$ ), inversement proportionnelle au taux de corrosion, augmente très fortement avec la concentration en LN-ZnO, passant de 8,42  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  pour le milieu blanc à 371,63  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  à 150 ppm, révélant ainsi une capacité protectrice élevée du film formé à la surface

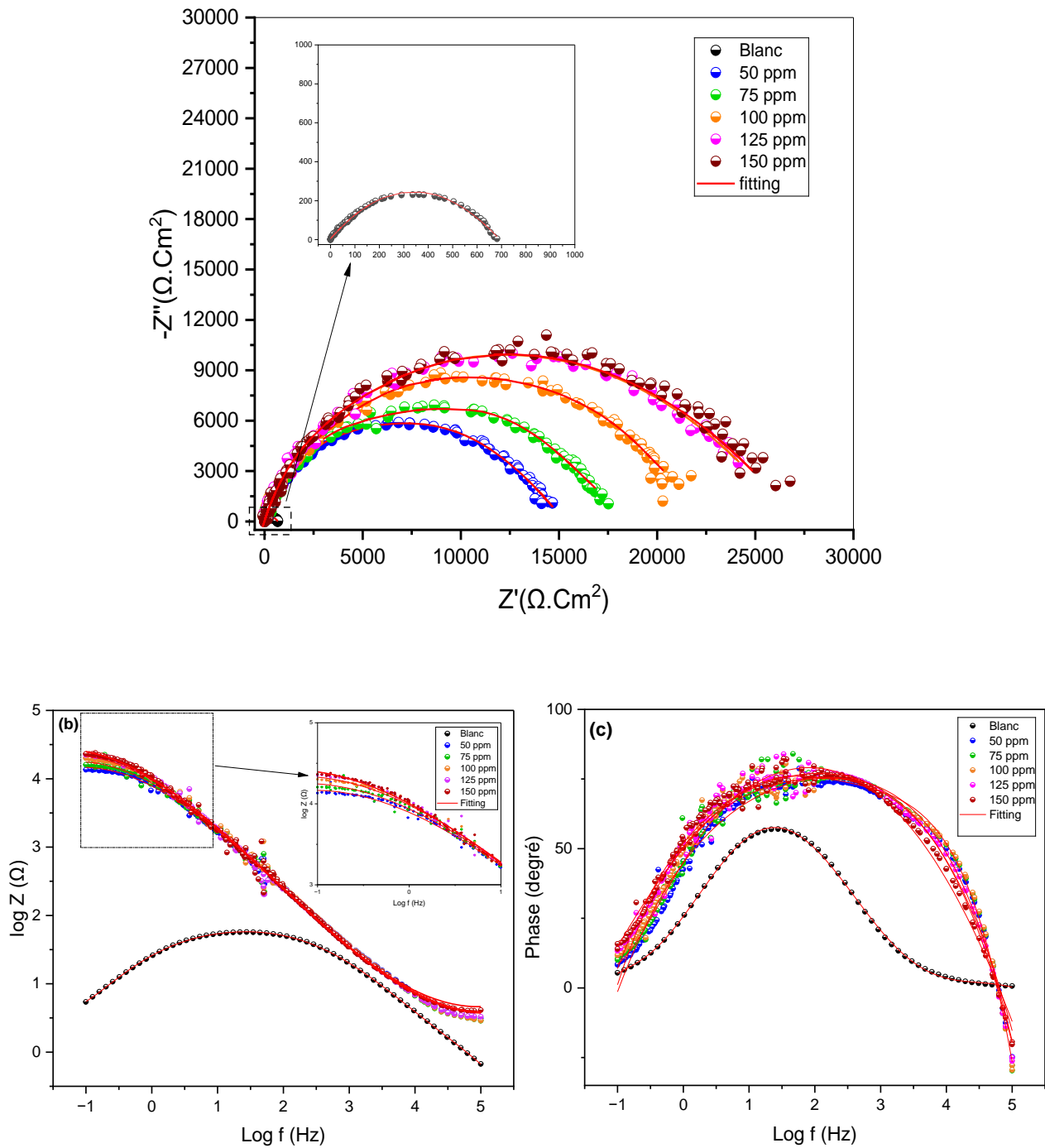
métallique. De plus, le taux de recouvrement ( $\theta$ ) et l'efficacité d'inhibition (IE%) évoluent dans le même sens que  $R_p$  traduisant une amélioration continue de la protection anticorrosive avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. En effet,  $\theta$  passe de 0,918 à 0,991, indiquant qu'à 150 ppm, environ 99 % de la surface métallique est recouverte par le film protecteur, tandis que IE% atteint une valeur maximale de 99,07 %, démontrant la remarquable aptitude du LN-ZnO à freiner efficacement la corrosion de l'acier A 179 dans le milieu acide. Cette évolution atteste la formation d'un film homogène et adhérent, issu de l'adsorption efficace des particules de LN-ZnO sur les sites actifs de la surface. Ainsi, même à faible concentration, le LN-ZnO se révèle être un inhibiteur hautement performant, assurant une protection quasi totale du métal contre la pénétration des ions agressifs et conférant une stabilité remarquable à l'interface métal/solution.

#### IV.2.1.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique puissante et largement reconnue pour l'étude des mécanismes de corrosion, offrant des informations précieuses sur les caractéristiques de surface. La Fig.IV.6 (a, b) présente les diagrammes de Nyquist et de Bode de l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1M, avant et après l'ajout de différentes concentrations de l'inhibiteur LN-ZnO NPs. Le Tableau IV.2 montre les paramètres d'ajustement correspondants.

Les diagrammes de Nyquist (Fig. IV.6a) et de Bode (Fig. IV.5b et IV.5c) illustrent le comportement électrochimique de l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1 M, en absence et en présence de différentes concentrations de LN-ZnO après 1 h d'immersion. L'analyse des diagrammes de Nyquist (Fig. IV.6a) révèle la présence d'un seul arc capacitif pour l'ensemble des échantillons, ce qui suggère que la réaction de corrosion est principalement gouvernée par un unique processus de transfert de charge à l'interface métal/solution.

L'augmentation du diamètre des arcs capacitifs avec la concentration croissante en LN-ZnO témoigne d'une élévation de la résistance à la charge de transfert ( $R_{tc}$ ), traduisant une diminution de la vitesse de corrosion. En effet, le plus petit diamètre observé pour le milieu blanc reflète une dissolution rapide du métal en milieu acide, alors que l'ajout progressif du LN-ZnO entraîne une augmentation notable du rayon de l'arc, atteignant un maximum à 150 ppm, ce qui indique la formation d'un film protecteur stable et adhérent à la surface de l'acier. Cette tendance est en accord avec les résultats obtenus par polarisation, où la résistance de polarisation  $R_p$  augmente considérablement avec la concentration de l'inhibiteur.

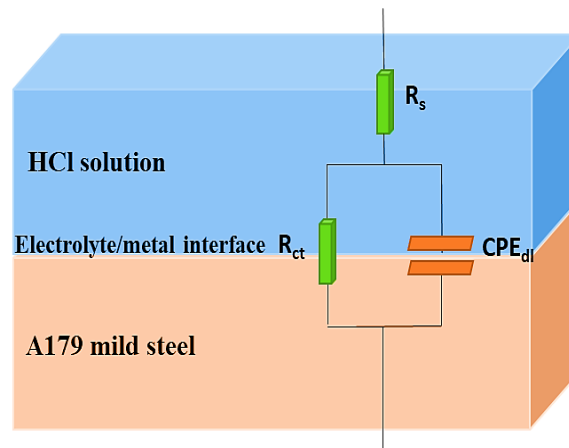


**Fig. IV.6. Diagrammes de (a) Nyquist et (b,c) diagrammes de Bode de l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1 M, en absence et en présence de LN-ZnO NPs à différentes concentrations, après 1 h d'immersion à 298K.**

Les diagrammes de Bode (Fig. IV.5b et IV.5c) apportent des informations complémentaires sur le comportement électrochimique du système. Dans la représentation en module d'impédance ( $\log |Z|$  vs  $\log f$ ), on observe une nette augmentation des valeurs de  $|Z|$  à basse fréquence lorsque la concentration de LN-ZnO augmente, traduisant une meilleure résistance globale du système à la corrosion. Cette amélioration est due à la formation d'une couche protectrice résistive limitant le transfert d'électrons entre le métal et la solution corrosive. Par ailleurs, les diagrammes de phase (Fig. IV.5c) montrent qu'en présence de l'inhibiteur, la courbe présente un seul maximum de phase, confirmant à nouveau la présence d'un unique processus capacitif dominant. L'augmentation de l'angle de phase maximal avec la concentration en LN-ZnO suggère une amélioration de la capacité capacitive de la couche formée, liée à une adsorption plus ordonnée et homogène des particules inhibitrices sur la surface métallique.

L'évolution simultanée des diamètres des arcs de Nyquist, de la phase maximale et du module d'impédance met en évidence la formation d'un film inhibiteur homogène et résistant, agissant comme une barrière physique entre la surface métallique et les ions agressifs du milieu ( $\text{Cl}^-$ ). Ce film diminue la perméabilité ionique et réduit le contact direct entre l'acier et la solution acide, ce qui explique la forte augmentation de la résistance de transfert de charge et, par conséquent, la baisse du courant de corrosion. Ces observations confirment que le LN-ZnO agit par adsorption sur la surface de l'acier, modifiant la structure de la double couche électrique et limitant les processus de corrosion. Ainsi, les résultats d'impédance électrochimique corroborent parfaitement ceux obtenus par les courbes de polarisation, prouvant que le LN-ZnO est un inhibiteur de corrosion très efficace, agissant par la formation d'un film protecteur mixte à la fois résistant et capacitif. À la concentration optimale de 150 ppm, le comportement électrochimique traduit une protection quasi totale du métal contre l'attaque acide, confirmant la forte stabilité et l'efficacité du film inhibiteur formé après seulement une heure d'immersion.

La Fig. IV.7 illustre le circuit équivalent utilisé pour ajuster les spectres d'impédance électrochimique (EIS) de l'acier au carbone A179 dans la solution de HCl 1 M, en absence et en présence de l'inhibiteur LN-ZnO NPs.



**Fig.IV.7. Circuit équivalent utilisé pour l'ajustement des données EIS avec et sans l'inhibiteur LN-ZnO NPS.**

Ce circuit est constitué de trois éléments principaux :

$R_s$  : la résistance de la solution, représentant la résistance ohmique du milieu électrolytique (HCl).

$R_{tc}$  : la résistance de transfert de charge, liée au processus électrochimique de corrosion à l'interface métal/solution.

$CPE_{dc}$  : l'élément de phase constante associé à la capacité de la double couche électrique ( $C_{dc}$ ), utilisé à la place d'un condensateur idéal pour tenir compte de l'hétérogénéité de la surface du métal.

Les paramètres d'impédance obtenus à partir de l'ajustement des courbes d'impédance, ainsi que l'efficacité d'inhibition calculée (EI%), sont résumés dans le Tableau IV.2.

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'ajustement des données expérimentales avec le circuit équivalent présenté précédemment (Tableau IV.2) montrent que la valeur de la capacité de l'élément à phase constante de la double couche électrochimique ( $Q_{dc}$ ) diminue lorsque la concentration en inhibiteur augmente, tandis que la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ) s'accroît. Cela résulte du remplacement progressif des molécules d'eau par les molécules d'inhibiteur LN-ZnO à la surface de l'électrode de travail, ce qui réduit le nombre de sites actifs et ralentit ainsi le processus de corrosion.<sup>51</sup>

**Tableau IV.2. Paramètres EIS de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone A179 avec et sans l'inhibiteur LN-ZnO dans une solution de HCl 1 M à différentes concentrations.**

$C_{\text{Inhibiteur}}$	$R_s (\Omega.cm^2)$	$CPE_{dc}$		$R_{tc} (\Omega.cm^2)$	$\theta$	EI (%)
		$Q_{dc}(F.s^{n-1})$	$n$			
<b>Blanc</b>	2.78	$2.29 \times 10^{-4}$	0.8978	666.1	-	-
<b>50 ppm</b>	3.64	$2.36 \times 10^{-5}$	0.8836	14360	0.9536	95.36
<b>75 ppm</b>	2.81	$2.14 \times 10^{-5}$	0.8657	17442	0.9618	96.18
<b>100 ppm</b>	2.57	$1.99 \times 10^{-5}$	0.8902	20042	0.9667	96.67
<b>125 ppm</b>	2.08	$1.05 \times 10^{-5}$	0.8747	25280	0.9736	97.36
<b>150 ppm</b>	2.62	$0.62 \times 10^{-5}$	0.8614	26281	0.9746	<b>97.46</b>

Enfin, l'efficacité d'inhibition (EI %) de la corrosion du métal, calculée à l'aide de l'équation (Eq.III.2), augmente en présence de LN-ZnO avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur. Cela indique qu'un plus grand nombre de molécules d'inhibiteur peuvent s'adsorber sur la surface métallique, formant ainsi un film protecteur plus épais ou améliorant la couverture de surface. L'efficacité maximale atteinte est de 97.46 % à 150 ppm. Par ailleurs, le Tableau IV.2 montre que la résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ) reste pratiquement constante pour les différentes concentrations de LN-ZnO, ce qui indique que l'inhibiteur n'affecte pas significativement la conductivité de la solution.

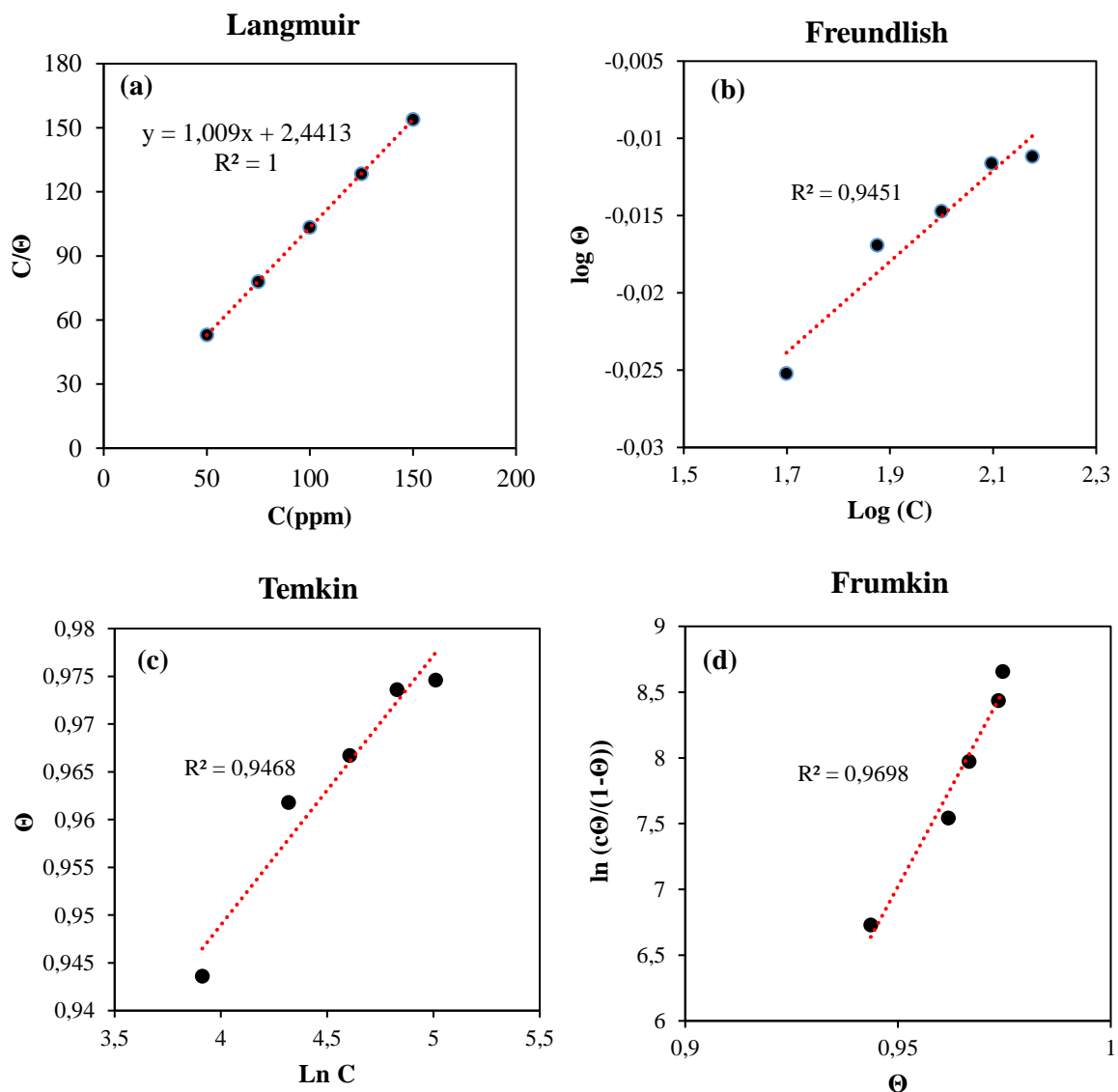
#### IV.2.1.4. Analyse de l'isotherme d'adsorption

La grande majorité des études pertinentes utilisent les méthodes de recherche en thermodynamique d'adsorption pour décrire le comportement d'adsorption des inhibiteurs de corrosion ou l'interaction entre le métal et l'inhibiteur. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption calculés jouent un rôle essentiel dans la compréhension du processus d'adsorption à la surface du métal [12,13].

Dans de nombreux cas, ce sont des paramètres tels que la constante d'équilibre d'adsorption ( $K_{ads}$ ) et l'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G_{ads}^\circ$ ) qui permettent de distinguer les types d'adsorption d'un inhibiteur à la surface métallique (c'est-à-dire physisorption, chimisorption

ou les deux) [14,15], donc l'objectif de cette étude est d'obtenir davantage de détails sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur LN-ZnO à la surface de l'acier au carbone A179.

L'analyse des isothermes d'adsorption permet de comprendre comment la molécule organique s'adsorbe sur la surface métallique afin de réduire la corrosion [16]. En utilisant les concentrations d'inhibiteur et le taux de recouvrement de surface  $\theta$  présentés dans le Tableau IV.2, les données expérimentales ont été ajustées à différents modèles d'adsorption, tels que ceux de Langmuir, Freundlich, Temkin et Frumkin comme l'illustre la Fig.IV.8.



**Fig. IV.8. Isothermes d'adsorption de l'inhibiteur LN-ZnO sur la surface de l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1 M : (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin et (d) Frumkin.**

L'analyse des données (Fig. IV.8) montre que l'adsorption des nanoparticules LN-ZnO sur la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir, ce qui suggère une adsorption monomoléculaire sur des sites actifs homogènes et indépendants [17]. Dans la Fig. IV.7a, la courbe de Langmuir se présente sous la forme d'une droite avec un coefficient de régression de 1, cela confirme la bonne qualité de l'ajustement. Mathématiquement, l'isotherme d'adsorption de Langmuir s'exprime comme indiqué dans l'Eq.IV.1 [18]:

$$C_{inh} / \theta = 1/K_{ads} + C_{inh} \quad (\text{Eq.IV.1})$$

Où  $K_{ads}$  représente la constante d'adsorption de Langmuir,  $C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur dans le milieu corrosif, et  $\theta$  la fraction de la surface recouverte par l'inhibiteur. Le rapport  $1/K_{ads}$  correspond à l'ordonnée à l'origine de l'isotherme de Langmuir. La constante d'équilibre d'adsorption  $K_{ads}$ , obtenue à partir de cette ordonnée à l'origine, a ensuite été utilisée pour calculer l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  à l'aide de l'Eq. IV.2 [18,19].

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = - R T \ln (55.5 K_{ads}) \quad (\text{Eq.IV.2})$$

Où  $R$  est la constante universelle des gaz ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  la température absolue, et  $55,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  la concentration en eau à  $298 \text{ K}$ .

Étant donné que les concentrations expérimentales sont exprimées en ppm ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), la constante d'adsorption a été convertie en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Eq.IV.3) en tenant compte de la masse molaire du ZnO pur ( $M=81,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}=81380 \text{ mg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

$$K_{ads}=0,4096\times 81380=3,33\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\text{Eq.IV.3})$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = - 8,314\times 298\times \ln (55,5\times 3,33\times 10^4) \approx -35,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\text{Eq.IV.4})$$

La valeur négative de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  calculée par l'Eq.IV.4 indique que le processus d'adsorption est spontané [19]. En général, des valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  inférieures ou égales à  $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  correspondent à une physisorption, impliquant de faibles interactions de Van der Waals, tandis que des valeurs égales ou plus négatives que  $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  sont caractéristiques d'une chimisorption, liée à la formation de liaisons chimiques plus fortes. Des valeurs situées entre  $-20$  et  $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  suggèrent une adsorption mixte [19,20]. Dans cette étude, la valeur calculée de  $-35,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  indique que l'adsorption des nanoparticules de ZnO biosynthétisées (LN-ZnO) pur sur la surface de l'acier implique à la fois des interactions de type chimisorption et physisorption.

Dans le cas des nanoparticules de ZnO biosynthétisées par voie verte à l'aide de l'extrait de *Laurus Nobilis*, le matériau obtenu n'est pas constitué exclusivement d'oxyde de zinc pur. Les analyses FTIR (Fig. IV.2) ont mis en évidence la présence de groupes fonctionnels organiques (O–H, C–O, C=O, C–H et C=C), témoignant de la fixation de biomolécules naturelles, principalement des polyphénols et flavonoïdes à la surface des nanoparticules. Ces composés, appelés agents de capping.

Ainsi, la masse molaire réelle du matériau n'est plus celle du ZnO pur (81,38 g·mol<sup>-1</sup>), mais celle d'un nanocomposite ZnO–biomolécules, dont la composition combine la fraction inorganique (ZnO) et la fraction organique (capping).

Pour cette raison, on introduit la notion de masse molaire effective ( $M_{\text{eff}}$ ) calculée selon la relation (Eq.IV.5) :

$$M_{\text{eff}} = (1 - \varphi) M_{\text{ZnO}} + \varphi M_{\text{org}} \quad (\text{Eq.IV.5})$$

Où :

- $M_{\text{ZnO}}$  est la masse molaire du ZnO pur (81,38 g·mol<sup>-1</sup>),
- $M_{\text{org}}$  est la masse molaire moyenne estimée des biomolécules de *Laurus Nobilis* ( $\approx$  200-300 g·mol<sup>-1</sup>),
- $\varphi$  est la fraction organique (en masse) du nanocomposite, généralement comprise entre 10 et 30 % pour des nanoparticules biosynthétisées.

Pour déterminer la masse efficace  $M_{\text{eff}}$  des nanoparticules de ZnO biosynthétisées, on peut utiliser la thermogravimétrie (TGA) afin de connaître la fraction organique résiduelle [21,22]. L'utilisation de  $M_{\text{eff}}$  permet donc de convertir correctement la constante  $K_{\text{ads}}$  (obtenue expérimentalement en L·mg<sup>-1</sup>), afin de calculer l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  de manière plus réaliste et représentative du système réel.

$$K_{\text{ads}} = 1 / L' \text{ ordonnée à l'origine} = 0,4096 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \quad (\text{Eq.IV.6})$$

Pour le calcul de l'énergie libre standard d'adsorption,  $K_{\text{ads}}$  a été converti en L·mol<sup>-1</sup> par multiplication par la masse molaire effective  $M_{\text{eff}}$  (g·mol<sup>-1</sup>) du nanocomposite (ex. ZnO + biomolécules), puis  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  a été obtenu via l'équation IV.2.

L'analyse FTIR du ZnO biosynthétisé à partir de l'extrait de *Laurus Nobilis* a révélé la présence de bandes caractéristiques des groupements hydroxyles (O-H) et des liaisons C-O, C-H et C=O typiques des polyphénols, flavonoïdes et sucres naturels. Ces signaux confirment la

présence d'un capping organique majoritairement Phénoliques et Flavonoïdiques, assurant la stabilisation des nanoparticules. Sur la base de ces observations, la masse molaire moyenne des biomolécules de capping ( $M_{org}$ ) a été estimée entre 200 et 300  $g \cdot mol^{-1}$ , valeurs généralement admises pour les composés phénoliques et flavonoïdiques issus d'extraits végétaux [23,24]. Cette estimation a été utilisée pour le calcul de la masse molaire effective ( $M_{eff}$ ) du ZnO biosynthétisé, nécessaire à la conversion de la constante d'adsorption en unités molaires et à la détermination de l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G^{\circ}_{ads}$ .

Les résultats présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau IV.3) montrent que la valeur de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  devient plus négative lorsque la masse molaire effective augmente, traduisant une adsorption plus favorable et plus stable à mesure que la proportion de matière organique (capping) croît.

**Tableau IV.3. Influence de la masse molaire effective sur la constante d'adsorption et l'énergie libre standard d'adsorption du ZnO biosynthétisé.**

$M_{eff}$ ( $g \cdot mol^{-1}$ )	$K_{ads}$ ( $L \cdot mol^{-1}$ )	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ ( $KJ \cdot mol^{-1}$ )
81,38 (ZnO pur)	$3,33 \times 10^4$	-35,8
93	$3,82 \times 10^4$	-36,1
105	$4,30 \times 10^4$	-36,39
140	$5,76 \times 10^4$	-37,11
150	$6,14 \times 10^4$	-37,27
180	$7,37 \times 10^4$	-37,72
300	$1,23 \times 10^5$	-38,99
500	$2,05 \times 10^5$	-40,25

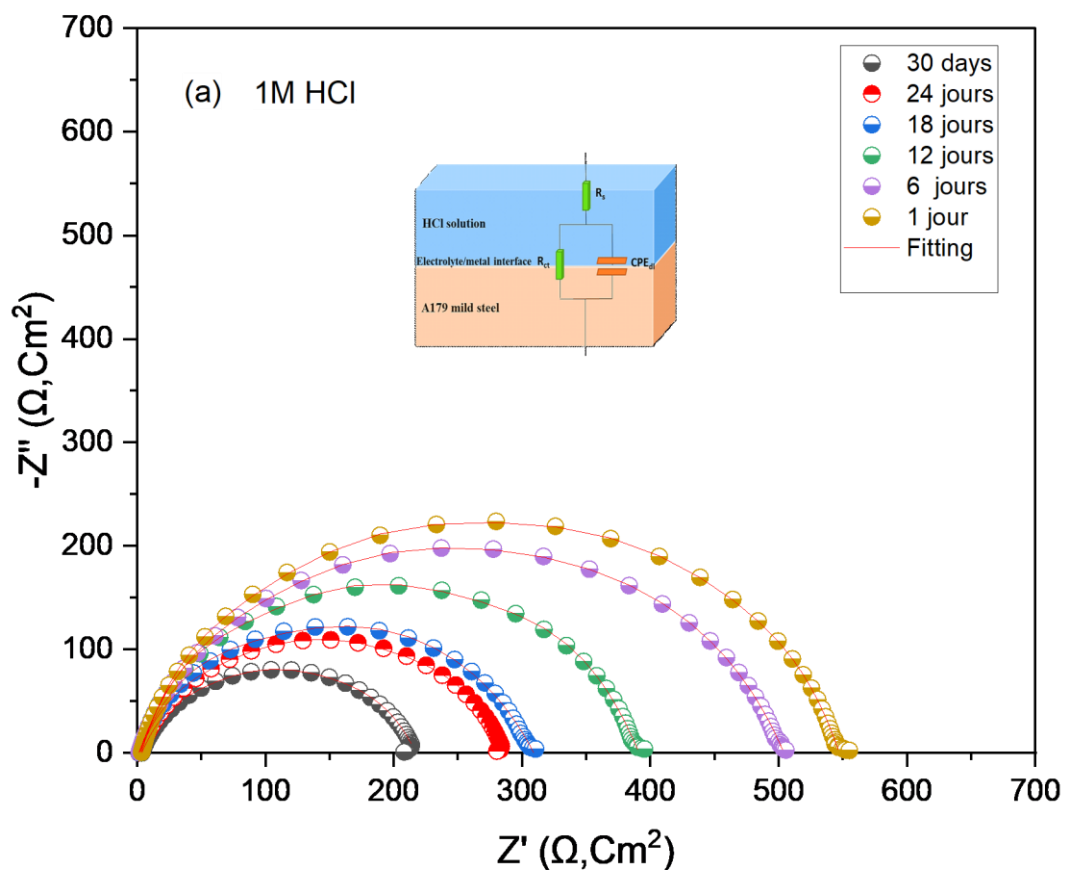
Les valeurs négatives de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  indiquent que le processus d'adsorption est spontané, tandis que leur amplitude (entre -35 et -40  $kJ \cdot mol^{-1}$ ) suggère un mécanisme d'adsorption mixte, combinant des interactions physiques (forces électrostatiques, liaisons hydrogène) et chimiques (liaisons de coordination entre les atomes métalliques et les groupements fonctionnels organiques).

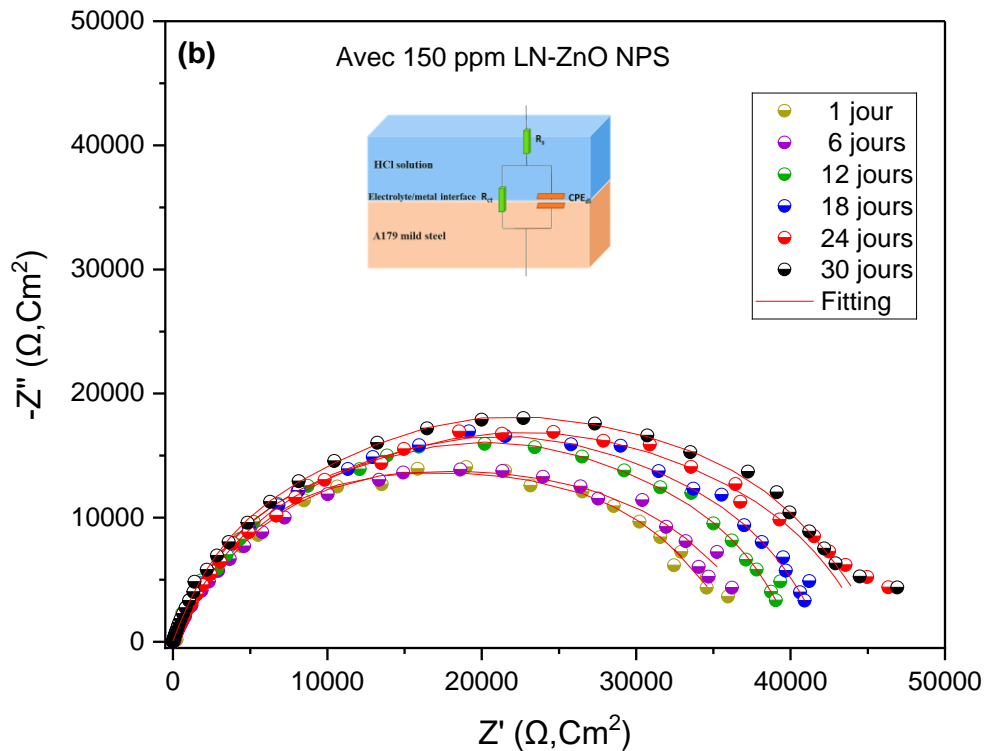
Ces résultats confirment que les composés bioactifs de Laurus Nobilis participent activement à la stabilisation du ZnO et favorisent son adsorption sur la surface de l'acier, améliorant ainsi son efficacité inhibitrice en milieu acide.

#### IV.2.2. Étude de l'effet de la durée d'immersion

La Fig. IV.9 présente les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1 M, en présence de la concentration optimale 150 ppm de LN-ZnO après des immersions de 1, 6, 12, 18, 24 et 30 jours à 298 K.

Cette étude a pour objectif d'évaluer la stabilité à long terme et les performances d'adsorption du LN-ZnO dans des conditions simulant les traitements de nettoyage acide, afin de juger de sa durabilité dans des environnements industriels réalistes.





**Fig. IV. 9.** Les diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier A179 immergé pendant 1, 6, 12, 18, 24 et 30 jours dans (a) une solution de HCl 1 M et (b) une solution de HCl 1 M contenant 150 ppm d'inhibiteur LN-ZnO.

Les diagrammes de Nyquist présentés dans la Fig. IV.8a illustrent l'évolution du comportement à la corrosion du métal au cours du temps en absence d'inhibiteur de corrosion LN-ZnO. Toutes les courbes présentent un seul demi-cercle, ce qui indique que le processus de corrosion est principalement contrôlé par le transfert de charge à l'interface métal-solution. Lorsque la durée d'immersion augmente de 1 jour à 30 jours, la taille des demi-cercles diminue progressivement. Cette diminution traduit une baisse graduelle de la résistance au transfert de charge ( $R_{tc}$ ), ce qui signifie que le métal devient plus vulnérable à la corrosion. En d'autres termes, plus le temps d'exposition est long, plus la surface métallique devient réactive et susceptible de se corroder. Le circuit équivalent utilisé pour ajuster les données, présenté en encadré (Fig. IV.9a), comprend une résistance de solution ( $R_s$ ) et un élément à phase constante ( $CPE_{dc}$ ) monté en parallèle avec une résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ . L'utilisation d'un CPE au lieu d'un condensateur idéal indique une certaine irrégularité de la surface, probablement liée à la rugosité, à l'accumulation de produits de corrosion ou à une dégradation inhomogène.

Le diagramme de Nyquist (Fig. IV.9b) illustre l'évolution de la réponse d'impédance électrochimique de l'acier A179 immergé dans une solution de HCl 1 M contenant 150 ppm de nanoparticules LN-ZnO à différents temps d'immersion. Toutes les courbes présentent également un seul demi-cercle capacitif, indiquant qu'un unique processus de transfert de charge domine la réaction de corrosion. La taille des boucles capacitives augmente progressivement avec le temps d'immersion, traduisant une augmentation du diamètre des arcs, signe d'une amélioration continue du comportement protecteur de la surface métallique. Cette évolution reflète une adsorption progressive et durable des nanoparticules LN-ZnO sur la surface de l'acier, favorisant ainsi la formation et la consolidation d'un film protecteur stable, compact et adhérent, qui limite efficacement le transfert de charge et ralentit la corrosion, réduisant ainsi les échanges ioniques entre le métal et le milieu acide. Ces résultats démontrent que l'inhibiteur LN-ZnO présente une efficacité croissante avec le temps d'immersion, conférant à l'acier A179 une protection électrochimique durable contre la corrosion dans le milieu acide étudié.

La bonne superposition entre les points expérimentaux et les courbes ajustées confirme par ailleurs la validité du modèle équivalent électrique utilisé pour interpréter les données. Globalement.

Le Tableau IV.4 compare les paramètres d'impédance électrochimique au cours du temps pour l'acier A179 immergé dans le milieu corrosif, en absence (blanc) et en présence de 150 ppm de LN-ZnO.

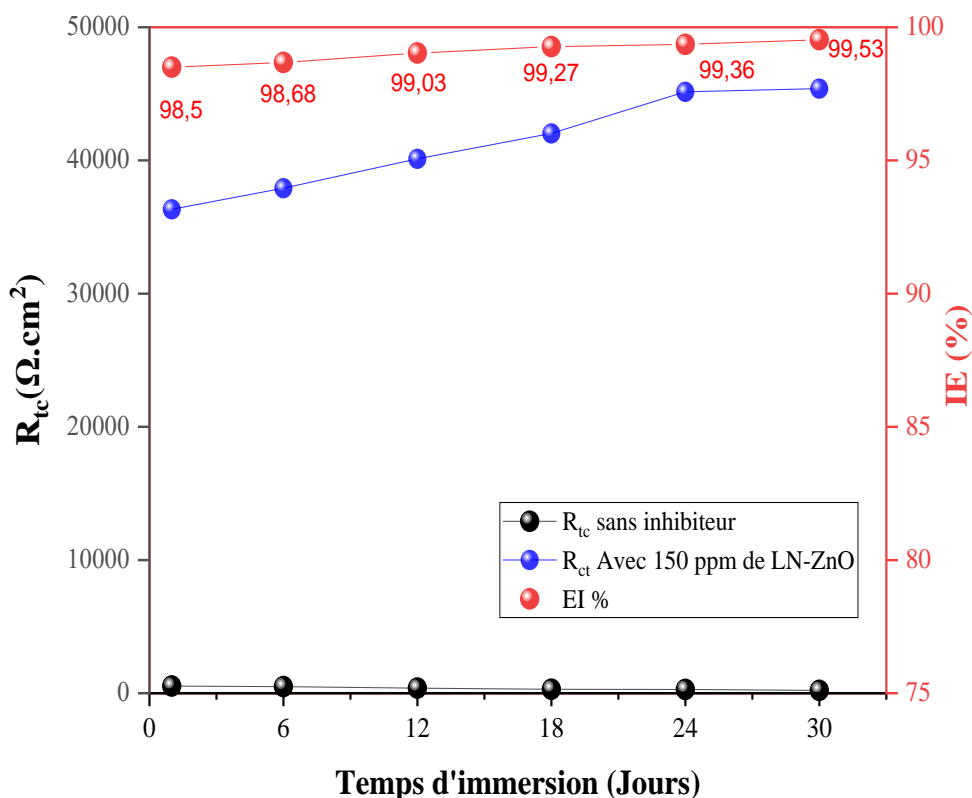
L'analyse des données électrochimiques met en évidence une différence marquée entre le comportement du métal nu (échantillon blanc) et celui traité avec 150 ppm de nanoparticules de LN-ZnO. Pour l'échantillon blanc, la résistance au transfert de charge ( $R_{tc}$ ) diminue progressivement au fil du temps, passant de 542,1 à 212,2  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , ce qui traduit une intensification du processus corrosif. Parallèlement, la capacité de la double couche ( $Q_{dc}$ ) augmente de façon notable, traduisant une détérioration progressive de la surface métallique sous l'effet de la corrosion.

En revanche, l'échantillon contenant les LN-ZnO NPs présente des valeurs de  $R_{tc}$  extrêmement élevées, supérieures à 36 000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  et atteignant plus de 45 000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  après 30 jours, démontrant une barrière électrochimique très efficace contre la corrosion. La diminution de  $Q_{dc}$  et la stabilité du facteur  $n$  confirment la formation d'un film homogène et isolant à la surface du métal. L'efficacité d'inhibition (EI%) se maintient à un niveau élevé, supérieur à 98

% tout au long de la période d'exposition. Cette performance traduit la capacité des nanoparticules de LN-ZnO à former une barrière protectrice stable, réduisant considérablement le transfert de charge et la dégradation du métal, et conférant au système une résistance exceptionnelle à la corrosion ainsi qu'une stabilité électrochimique durable.

**Tableau IV.4. Paramètres d'impédance électrochimique de la corrosion de l'acier A179 dans une solution de HCl 1 M en présence de 150 ppm d'inhibiteur LN-ZnO à différentes durées d'immersion.**

Temps (Jours)	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$CPE_{dc}$		$R_{tc}$ ( $\Omega.cm^2$ )	EI (%)
		$Q_{dc}(F.s^{n-1})$	n		
<b>1M HCl (Blanc)</b>					
<b>1</b>	2.22	$1.29 \times 10^{-5}$	0.8784	542.1	-
<b>6</b>	1.58	$1.76 \times 10^{-5}$	0.8544	499.5	-
<b>12</b>	1.14	$3.82 \times 10^{-5}$	0.8889	385.4	-
<b>18</b>	2.85	$6.41 \times 10^{-5}$	0.8654	302.7	-
<b>24</b>	3.05	$2.25 \times 10^{-4}$	0.8344	284.9	-
<b>30</b>	2.87	$3.27 \times 10^{-4}$	0.8244	212.2	-
<b>1M HCl Avec 150 ppm LN-ZnO NPs</b>					
<b>1</b>	2.85	$2.84 \times 10^{-6}$	0.8325	36334	<b>98.50</b>
<b>6</b>	3.12	$2.71 \times 10^{-6}$	0.8412	37908	<b>98.68</b>
<b>12</b>	4.77	$2.24 \times 10^{-6}$	0.8505	40125	<b>99.03</b>
<b>18</b>	7.16	$2.09 \times 10^{-6}$	0.8451	42025	<b>99.27</b>
<b>24</b>	5.45	$1.92 \times 10^{-6}$	0.8245	45147	<b>99.36</b>
<b>30</b>	7.88	$1.54 \times 10^{-6}$	0.8544	45388	<b>99.53</b>



**Fig. IV. 10. Variation de la résistance de charge ( $R_{ct}$ ) de la solution de HCl 1 M inhibée et non inhibée ainsi que de l'efficacité d'inhibition en fonction du temps d'immersion.**

Les résultats (Fig. IV.10) montrent que les nanoparticules LN-ZnO ont conservé leur efficacité tout au long de la période d'étude, démontrant ainsi une excellente stabilité électrochimique au cours du temps. Les mesures d'impédance n'ont révélé aucune variation significative des paramètres électrochimiques, traduisant une remarquable constance du comportement du système. Ce résultat peut être attribué à la formation et au maintien d'un film protecteur dense et adhérent à la surface du métal, limitant efficacement les échanges ioniques et la diffusion des espèces corrosives. Cette persistance des propriétés protectrices suggère que les LN-ZnO NPs assurent une inhibition durable et une grande résistance aux effets du temps. De plus, les LN-ZnO NPs sont demeurées efficaces durant toute la période d'exposition, sans présenter de signes de dégradation ou de perte de performance, confirmant leur stabilité et leur intégrité au cours du vieillissement.

Plusieurs études comparatives ont ainsi démontré que les nanoparticules d'origine végétale offrent une performance anticorrosion et une stabilité nettement supérieures à celles

des extraits bruts. Cette amélioration est principalement attribuée à la réduction de taille et à l'augmentation de la surface spécifique des nanoparticules, qui favorisent une adsorption plus efficace sur la surface métallique. De plus, la présence de composés phytochimiques issus des extraits végétaux assure la stabilisation des nanoparticules tout en renforçant leur capacité à interagir avec les sites actifs du métal.

Les nanoparticules ainsi formées agissent en créant un film protecteur dense, homogène et fortement adhérent, qui limite la pénétration des ions agressifs tels que  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+$  et réduit la vitesse des réactions électrochimiques responsables de la corrosion. Contrairement aux extraits bruts, dont l'efficacité peut diminuer sous l'effet de la température, du pH ou du vieillissement, les nanoparticules conservent leurs propriétés inhibitrices sur de longues périodes grâce à leur stabilité chimique et thermique accrue [25-27].

Parmi ces travaux, l'étude menée par Beddiar et al. a porté sur l'évaluation du potentiel inhibiteur de corrosion des extraits de *Daucus crinitus* et des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs) synthétisées à partir de cet extrait, appliquées sur l'acier au carbone dans une solution d'HCl 1 M. Les résultats ont montré que les ZnO-NPs obtenues par synthèse verte présentaient une efficacité d'inhibition remarquable de 91,2 % à 298 K, nettement supérieure à celle de l'extrait brut (~80 %). Cette amélioration significative a été attribuée à la formation d'un film protecteur plus homogène et plus adhérent sur la surface métallique, limitant efficacement les échanges ioniques et la pénétration des espèces corrosives [28].

De leur côté, Osama Ezzat et al. ont étudié les nanoparticules d'argent (AgNPs) synthétisées à partir de l'extrait de feuilles d'*Anacardium occidentale*, lesquelles ont présenté une efficacité inhibitrice remarquable pour l'acier doux dans une solution simulant l'eau de mer. Les résultats ont révélé que ces nanoparticules maintenaient une efficacité d'inhibition d'environ 90 % même à des températures élevées (40 °C et 80 °C), traduisant une stabilité thermique et chimique nettement supérieure à celle de l'extrait brut, dont l'activité décroît en raison de la dégradation progressive des composés bioactifs. Cette étude démontre clairement que la conversion de l'extrait végétal en nanoparticules améliore significativement la performance anticorrosion, notamment par la formation d'un film protecteur plus homogène, compact et adhérent à la surface métallique, réduisant ainsi l'intensité des réactions électrochimiques responsables de la corrosion [25].

De manière similaire, Ekemini Ituen et al. ont comparé l'efficacité anticorrosion de l'extrait de pelures d'*Allium Cepa* et des nanoparticules d'argent (AgNPs) synthétisées à partir du même extrait dans une solution simulant un milieu pétrolier acide. Les résultats ont montré que les AgNPs présentaient une efficacité d'inhibition de 89,7 % à 30 °C et de 83,5 % à 60 °C, alors que l'extrait brut voyait son efficacité décroître de manière significative à haute température. Cette différence a été attribuée à la stabilité accrue et à la meilleure adsorption des nanoparticules sur la surface métallique, formant un film protecteur plus dense et moins perméable aux ions agressifs tels que  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+$ . L'étude souligne ainsi que la transformation des composés phytochimiques en structures nanométriques améliore non seulement la durabilité de l'inhibition, mais aussi la résistance du film protecteur face aux conditions corrosives extrêmes [29].

Les observations réalisées dans le cadre de la présente étude s'inscrivent dans cette même tendance. Les nanoparticules de LN-ZnO NPs ont démontré un comportement électrochimique stable et une efficacité soutenue au cours du temps, traduisant une grande robustesse structurelle et chimique. Ainsi, les résultats confirment que la nanostructuration d'un système inhibiteur d'origine végétale permet d'obtenir une synergie entre la matrice inorganique (ZnO) et les composés bioactifs du ligand naturel, conférant au matériau une inhibition durable, une stabilité accrue et une résistance renforcée face aux conditions de vieillissement et aux milieux corrosifs agressifs.

### **IV.3. Évaluation de la morphologie de surface**

#### **IV.3.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)**

L'examen morphologique de la surface de l'acier au carbone A179 par microscopie électronique à balayage (Fig. IV.11a-d) met en évidence, de manière significative, l'impact du milieu acide ainsi que l'efficacité du système inhibiteur à base de nanoparticules.

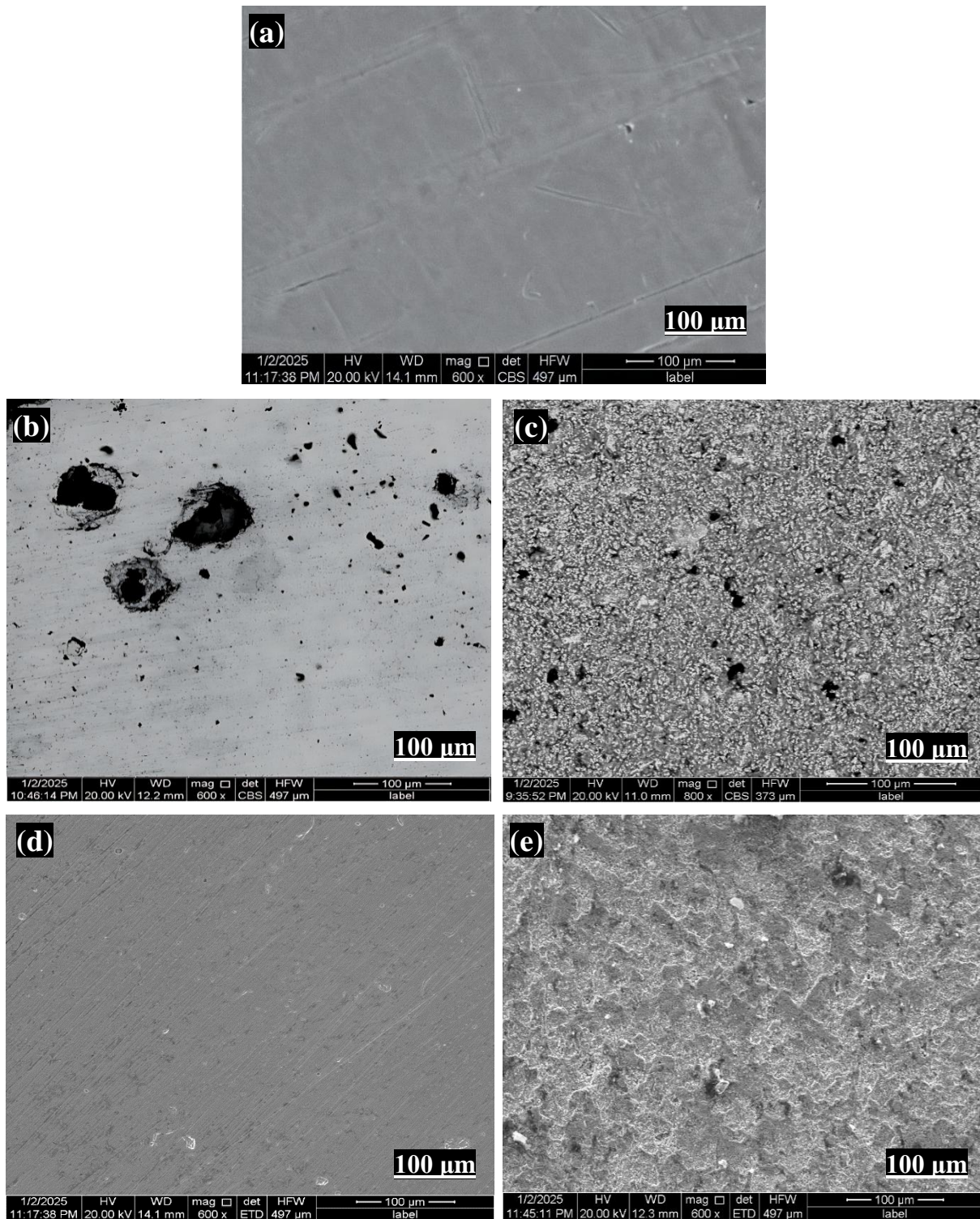
L'image (Fig. IV.11), correspondant à l'échantillon fraîchement poli, présente une surface lisse et homogène, dépourvue de défauts visibles, ce qui traduit l'état initial du métal avant immersion.

Après immersion dans la solution 1 M d'HCl sans inhibiteur pendant 1 jour (Fig. IV.11b), la surface devient rugueuse et montre l'apparition de zones de piqûres et de cavités profondes, caractéristiques d'une corrosion localisée active. Ces attaques s'intensifient après 30 jours (Fig.

IV.10c), où la surface apparaît fortement dégradée, recouverte de produits de corrosion et de fissures interconnectées. Cette évolution confirme la nature agressive du milieu acide et la vulnérabilité du métal en l'absence de protection.

En présence de 150 ppm de LN-ZnO NPs, la surface de l'acier au carbone présente une évolution morphologique nettement différente de celle observée sans inhibiteur. Après 1 jour d'immersion (Fig. IV.11d), la surface conserve un aspect globalement lisse et homogène avec très peu d'irrégularités visibles. Cette morphologie suggère la formation rapide d'un film protecteur continu résultant de l'adsorption des nanoparticules de ZnO sur la surface métallique.

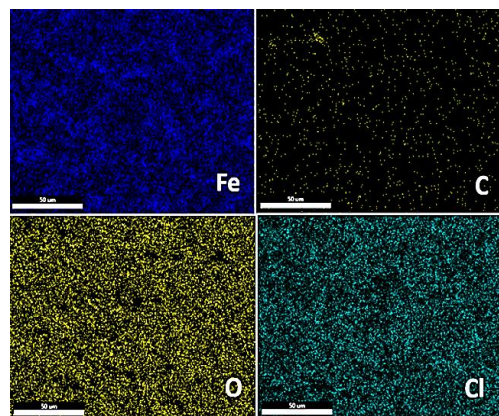
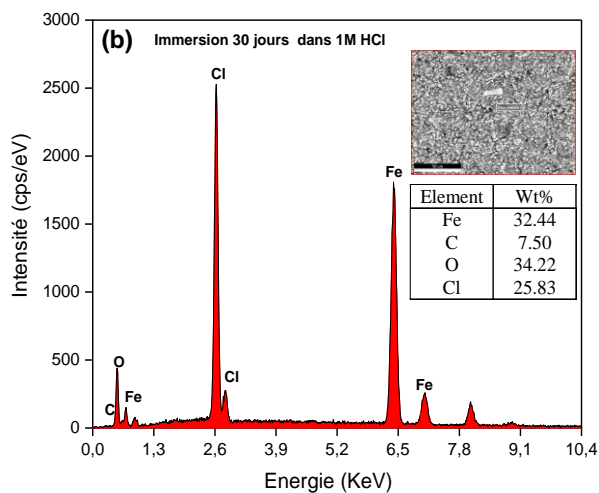
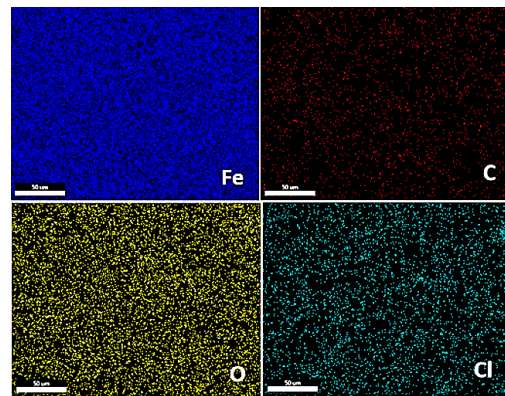
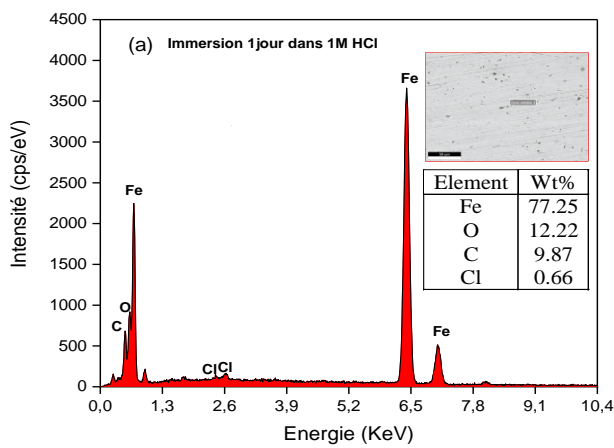
Après 30 jours (Fig. IV.11e), la surface reste relativement intacte, recouverte d'une couche compacte et adhérente, sans présence notable de fissures ni de piqûres indiquant la stabilité du film inhibiteur au cours du temps. Ce revêtement uniforme agit comme une barrière efficace contre la pénétration des ions chlorure et la progression de la corrosion, limitant la dissolution du métal sous-jacent. L'aspect dense et cohérent de la surface témoigne d'une interaction durable entre les nanoparticules et le substrat. Ces observations confirment que l'ajout des LN-ZnO NPs favorise la formation d'un revêtement protecteur stable et homogène, capable de maintenir l'intégrité du métal sur de longues périodes d'exposition, ce qui illustre leur potentiel prometteur comme inhibiteur de corrosion durable et éco-compatible.

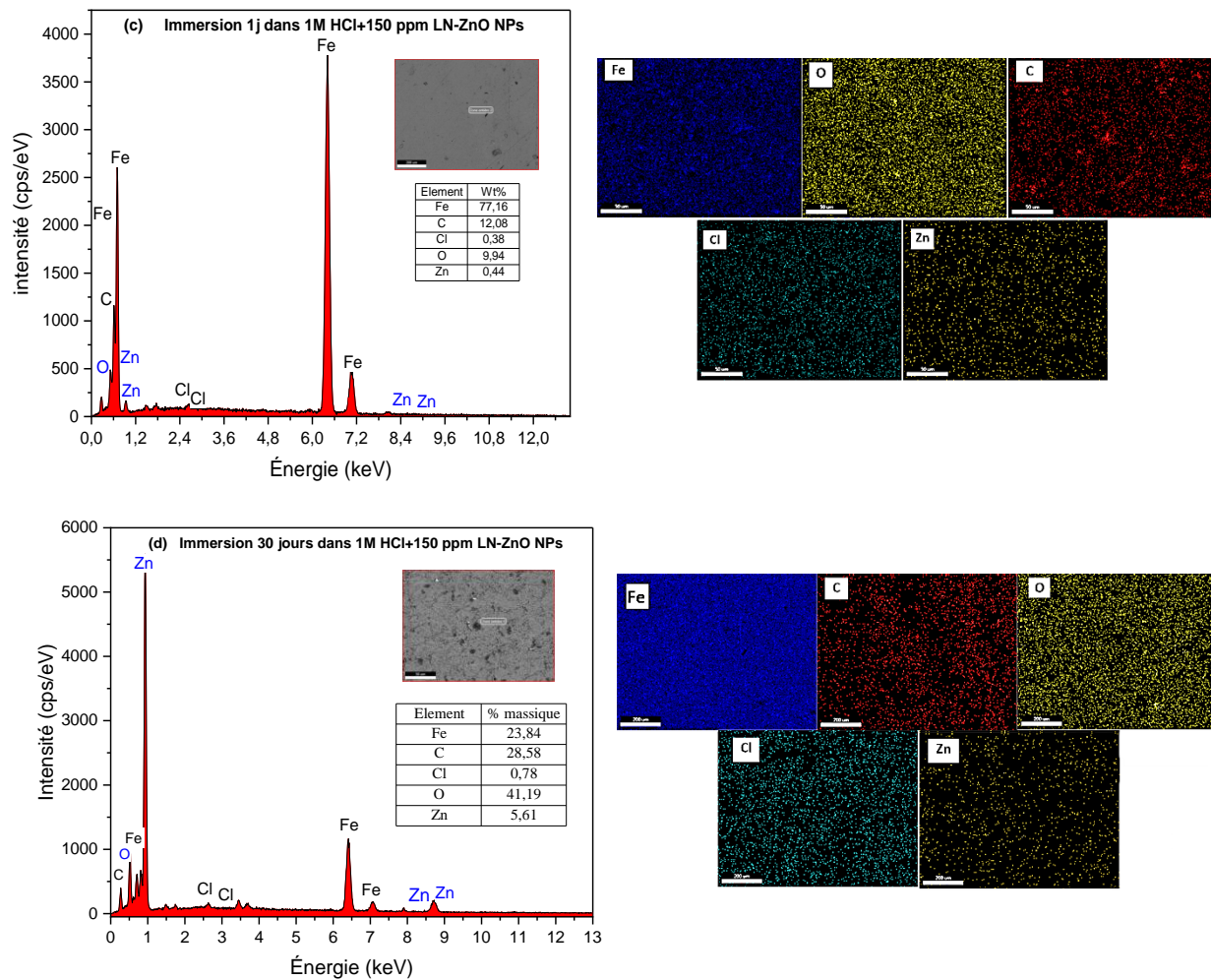


**Fig. IV.11. Micrographies MEB de la surface de l'acier au carbone A179 : (a) échantillon fraîchement poli ; immergé dans HCl 1 M pendant (b) 1 jour ; (c) 30 jours ; immergé dans HCl 1 M en présence de 150 ppm d'inhibiteur LN-ZnO nps pendant (d) 1 jours ; (e) 30 jours.**

IV.3.2. Analyse EDX

Afin de confirmer les résultats électrochimiques montrant que les LN-ZnO NPs protègent l'acier au carbone A179 contre la corrosion par la formation d'un film protecteur en surface, des analyses EDX ont été réalisées en absence et en présence de 150 ppm de LN-ZnO NPs. La composition élémentaire a été obtenue par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDX). Les spectres EDX présentés dans la Fig.IV.11 fournissent une vue d'ensemble de la composition de surface de l'acier doux A179 après immersion dans le milieu corrosif, avec et sans inhibiteur (LN-ZnO NPs), pour deux temps d'exposition : 1 jour et 30 jours.





**Fig. IV.12. Spectres EDX et Cartographie élémentaire de la surface de l'acier au carbone A179 immergé dans HCl 1 M pendant : (a) 1 jour, (b) 30 jours ; dans HCl 1 M avec 200 ppm de LN-ZnO NPs pendant (c) 1 jour et (d) 30 jours.**

La Fig. IV.12a, correspondant à l'échantillon immergé pendant 1 jour dans 1M HCl, montre que la surface est constituée principalement de fer (77,25 % en poids), accompagné de proportions plus modestes d'oxygène (12,22 %), de carbone (9,87 %) et de chlore (0,66 %). Ces résultats indiquent que le substrat métallique commence à réagir avec le milieu acide, se traduisant par les premiers signes d'oxydation ainsi qu'une adsorption encore limitée des ions chlorure.

En comparaison, la Fig.IV.12b, relative à un échantillon exposé durant 30 jours dans 1M HCl sans inhibiteur, met en évidence une évolution marquée de la composition de surface. La proportion de fer diminue fortement à 32,44 %, tandis que l'oxygène et le chlore augmentent respectivement à 34,22 % et 25,83 %. Cette modification traduit la formation massive de

produits de corrosion tels que les oxydes et chlorures de fer. L'accumulation importante de chlore reflète une attaque chlorurée intense, responsable d'une détérioration progressive et significative du substrat métallique au cours du temps. La cartographie élémentaire montre une distribution homogène du chlore et de l'oxygène sur toute la surface, ce qui indique une attaque généralisée et la formation d'une couche poreuse et non protectrice.

En présence de l'inhibiteur à base de nanoparticules de ZnO stabilisées (LN-ZnO NPs), le comportement de la surface métallique change nettement. Après une journée d'immersion dans une solution contenant 150 ppm de LN-ZnO NPs (Fig.IV.12c), la surface conserve une forte proportion de fer (77,16 %), mais la quantité de chlore diminue considérablement (0,38 %). Cette baisse indique que les ions chlorure, responsables de la corrosion, sont beaucoup moins présents à la surface du métal grâce à l'action protectrice de l'inhibiteur. On remarque également une augmentation de la proportion de carbone (12,08 %). Ce carbone provient probablement des molécules organiques utilisées pour stabiliser les nanoparticules de ZnO, qui s'adsorbent sur la surface du métal et participent à la formation d'un film protecteur. La présence de zinc (0,44 %) et d'oxygène (9,94 %), répartis de manière homogène, montre que les nanoparticules LN-ZnO commencent à s'adsorber sur la surface métallique. Cette adsorption favorise la formation d'un film mince et protecteur, qui agit comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Ainsi, la surface de l'acier devient plus résistante à la corrosion, ce qui démontre l'efficacité des nanoparticules LN-ZnO comme inhibiteur.

Après 30 jours d'immersion avec l'inhibiteur (Fig.IV.12d), l'évolution est remarquable, le fer chute à 23,84 %, tandis que le zinc (5,61 %) et l'oxygène (41,19 %) deviennent majoritaires. L'oxygène provient à la fois des nanoparticules de ZnO et des biomolécules issues de la biosynthèse, ce qui explique son pourcentage élevé, tandis que l'augmentation du carbone (28 %) résulte de l'adsorption des biomolécules fixées à la surface des nanoparticules sur le métal. Le chlore, quant à lui, reste très faible (0,78 %), ce qui confirme que les ions agressifs ne parviennent plus à atteindre le substrat métallique. La cartographie élémentaire met en évidence une couche dense, homogène et continue, riche en Zn, O et C, correspondant à la formation d'un film protecteur stable. Ainsi, ces résultats démontrent clairement que l'inhibiteur à base de LN-ZnO NPs joue un rôle déterminant dans la protection de l'acier en milieu acide chloruré. Alors que l'acier nu subit une dégradation rapide et sévère en l'absence de protection, la présence de l'inhibiteur favorise la constitution progressive d'un film barrière compact, capable de bloquer efficacement la pénétration des ions chlorure et d'assurer une protection durable contre la corrosion.

## Références du chapitre IV

- [1] H. Kaur et al., « Green synthesis of ZnO nanoparticles using *E. cardamomum* and zinc nitrate precursor: a dual-functional material for water purification and antibacterial applications », *RSC Adv.*, vol. 15, n° 21, p. 16742-16765, 2025, doi: 10.1039/D5RA01469G.
- [2] V. I. Korepanov, S.-Y. Chan, H.-C. Hsu, et H. Hamaguchi, « Phonon confinement and size effect in Raman spectra of ZnO nanoparticles », *Heliyon*, vol. 5, n° 2, p. e01222, févr. 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01222.
- [3] U. Manzoor, M. Islam, L. Tabassam, et S. U. Rahman, « Quantum confinement effect in ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitate method », *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 41, n° 9, p. 1669-1672, sept. 2009, doi: 10.1016/j.physe.2009.05.016.
- [4] K. Şendal, M. Üstün Özgür, et J. Gülen, « Biosynthesis of ZnO photocatalyst and its application in photo catalytic degradation of methylene blue dyestuff », *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 14, p. 2734-2747, nov. 2023, doi: 10.1080/01932691.2022.2125005.
- [5] A. B. Quispe Cohaila et al., « Synthesis of ZnO Nanoparticles by *Bacillus subtilis* for Efficient Photocatalytic Degradation of Cyanide », *Nanomaterials*, vol. 15, n° 7, p. 501, mars 2025, doi: 10.3390/nano15070501.
- [6] M. N. Alharthi, I. Ismail, S. Bellucci, N. H. Khadry, et M. Abdel Salam, « Biosynthesis Microwave-Assisted of Zinc Oxide Nanoparticles with *Ziziphus jujuba* Leaves Extract: Characterization and Photocatalytic Application », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 7, p. 1682, juin 2021, doi: 10.3390/nano11071682.
- [7] V. O. Egbeneje, S. E. Okhale, C. Imoisi, I. O. Ogbogo, et O. Ojo, « Evaluation of the Inhibitive Properties of Silver Nanoparticles in *Senna occidentalis* Root Extract as Corrosion Inhibitor of Mild Steel », *Tanzan. J. Sci.*, vol. 49, n° 3, p. 655-663, sept. 2023, doi: 10.4314/tjs.v49i3.9.
- [8] Z. K. Hamze, M. Faraj, R. Mhanna, G. Younes, et M. H. El-Dakdouki, « Corrosion Inhibition Efficiency of Biosynthesized Silver Nanoparticles Using *Citrus aurantium* Peels Extract », *J. Bio- Tribo-Corros.*, vol. 10, n° 3, p. 56, sept. 2024, doi: 10.1007/s40735-024-00854-0.
- [9] L. C. Yule et al., « Nanoscale electrochemical visualization of grain-dependent anodic iron dissolution from low carbon steel », *Electrochimica Acta*, vol. 332, p. 135267, févr. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135267.
- [10] R. Hsissou et al., « Evaluation of corrosion inhibition performance of phosphorus polymer for carbon steel in [1 M] HCl: Computational studies (DFT, MC and MD simulations) », *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, n° 3, p. 2691-2703, mai 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.01.002.
- [11] M. S. S. Carranza, Y. I. A. Reyes, E. C. Gonzales, D. P. Arcon, et F. C. Franco, « Electrochemical and quantum mechanical investigation of various small molecule organic compounds as corrosion inhibitors in mild steel », *Heliyon*, vol. 7, n° 9, p. e07952, sept. 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e07952.

- [12] A. A. Adamu, O. R. A. Iyun, et J. D. Habila, « Adsorption and thermodynamic studies of the corrosion inhibition effect of *Desmodium adscendens* (Swartz) extract on carbon steel in 2 M HCl », *BMC Chem.*, vol. 19, n° 1, p. 163, juin 2025, doi: 10.1186/s13065-025-01541-y.
- [13] A. Toghan, H. S. Gadow, A. Fawzy, H. Alhussain, et H. Salah, « Adsorption Mechanism, Kinetics, Thermodynamics, and Anticorrosion Performance of a New Thiophene Derivative for C-Steel in a 1.0 M HCl: Experimental and Computational Approaches », *Metals*, vol. 13, n° 9, p. 1565, sept. 2023, doi: 10.3390/met13091565.
- [14] O. M. Fayomi, H. F. Chahul, D. C. Ike, G. I. Ndukwe, et I. M. Phoebe, « Thermodynamic and Adsorption Study of the Corrosion Inhibition of Mild Steel by *Aframomum chrysanthum* Extract in 0.1 M Hydrochloric Acid Solution », *Asian J. Appl. Chem. Res.*, p. 64-73, juin 2021, doi: 10.9734/ajacr/2021/v8i430200.
- [15] A. Dobrițescu et al., « The Inhibitory Effect and Adsorption Properties of Testagen Peptide on Copper Surfaces in Saline Environments: An Experimental and Computational Study », *Molecules*, vol. 30, n° 15, p. 3141, juill. 2025, doi: 10.3390/molecules30153141.
- [16] K. Keshar et al., « Corrosion inhibition and adsorption behaviour of benzothiazole compounds on mild steel in an acidic environment: Experimental and theoretical approach », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 711, p. 136318, avr. 2025, doi: 10.1016/j.colsurfa.2025.136318.
- [17] R. Zangi, « Breakdown of Langmuir Adsorption Isotherm in Small Closed Systems », *Langmuir*, p. acs.langmuir.3c03894, févr. 2024, doi: 10.1021/acs.langmuir.3c03894.
- [18] R. Ezzati, S. Ezzati, et M. Azizi, « Exact solution of the Langmuir rate equation: New Insights into pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics models for adsorption », *Vacuum*, vol. 220, p. 112790, févr. 2024, doi: 10.1016/j.vacuum.2023.112790.
- [19] S. Azizi, M. Mahdavi Shahri, et R. Mohamad, « Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles for Enhanced Adsorption of Lead Ions from Aqueous Solutions: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies », *Molecules*, vol. 22, n° 6, p. 831, juin 2017, doi: 10.3390/molecules22060831.
- [20] A. Kokalj, « Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed? », *Corros. Sci.*, vol. 196, p. 109939, mars 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2021.109939.
- [21] J. Vera et al., « Antioxidant Activity as an Indicator of the Efficiency of Plant Extract-Mediated Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles », *Antioxidants*, vol. 12, n° 4, p. 784, mars 2023, doi: 10.3390/antiox12040784.
- [22] F. Kunc, O. Kodra, A. Brinkmann, G. P. Lopinski, et L. J. Johnston, « A Multi-Method Approach for Quantification of Surface Coatings on Commercial Zinc Oxide Nanomaterials », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 4, p. 678, avr. 2020, doi: 10.3390/nano10040678.
- [23] M. H. Kahsay, « Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using aqueous extract of *Becium grandiflorum* for antimicrobial activity and adsorption of methylene

- blue », *Appl. Water Sci.*, vol. 11, n° 2, p. 45, févr. 2021, doi: 10.1007/s13201-021-01373-w.
- [24] M. Jothibas, E. Paulson, A. Mathivanan, S. Srinivasan, et K. S. Kannan, « Biomolecules influences on the physiochemical characteristics of ZnO nanoparticles and its enhanced photocatalysis under solar irradiation », *Nanotechnol. Environ. Eng.*, vol. 8, n° 2, p. 511-533, juin 2023, doi: 10.1007/s41204-023-00310-3.
- [25] A. O. Ezzat, V. S. Aigbodion, H. A. Al-Lohedan, et C. J. Ozoude, « Unveiling the corrosion inhibition efficacy and stability of silver nanoparticles synthesized using *Anacardium occidentale* leaf extract for mild steel in a simulated seawater solution », *RSC Adv.*, vol. 14, n° 26, p. 18395-18405, 2024, doi: 10.1039/D4RA02362E.
- [26] M. Mobin, I. Ahmad, R. Aslam, et M. Basik, « Characterization and application of almond gum-silver nanocomposite as an environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 289, p. 126491, sept. 2022, doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126491.
- [27] E. Ituen, E. Ekemini, L. Yuanhua, et A. Singh, « Green synthesis of *Citrus reticulata* peels extract silver nanoparticles and characterization of structural, biocide and anticorrosion properties », *J. Mol. Struct.*, vol. 1207, p. 127819, mai 2020, doi: 10.1016/j.molstruc.2020.127819.
- [28] H. Beddiar et al., « Evaluation of the Potential of *Daucus crinitus* Extracts and Their Synthesized ZnO Nanoparticles in Inhibiting the Corrosion of Carbon Steel », *J. Chem.*, vol. 2024, p. 1-19, mai 2024, doi: 10.1155/2024/7703829.
- [29] E. Ituen, A. Singh, L. Yuanhua, et O. Akaranta, « Green synthesis and anticorrosion effect of *Allium cepa* peels extract-silver nanoparticles composite in simulated oilfield pickling solution », *SN Appl. Sci.*, vol. 3, n° 6, p. 679, juin 2021, doi: 10.1007/s42452-021-04670-w.

# **Chapitre V**

## **Inhibition de la corrosion de l'acier A179 par le HCBC en milieu acide**

La performance inhibitrice d'un nouveau composé, (E)-2-(2-hydroxybenzylidène)hydrazine-1-carboxamide (HBHC), vis-à-vis de l'acier doux A179 en milieu acide chlorhydrique 1M, a été évaluée par polarisation potentiodynamique (PDP) et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Ces analyses ont été complétées par des techniques de caractérisation de surface, notamment la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) et la cartographie de surface. Des tests d'immersion, d'une durée comprise entre 1 et 30 jours, ont également été effectués afin d'évaluer la stabilité à long terme du film protecteur. Par ailleurs, des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des simulations de dynamique moléculaire (MD) ont été réalisés pour approfondir la compréhension des interactions entre l'inhibiteur et la surface métallique. Enfin, l'analyse ADMET a été conduite afin d'évaluer la sécurité du composé pour la santé humaine et son impact environnemental.

### V.1. Caractérisation de l'inhibiteur HBHC par spectroscopie Infra rouge

L'analyse FTIR présentée dans la Fig. V.1 met en évidence des pics d'absorption significatifs associés à des groupements fonctionnels essentiels, confirmant ainsi l'identité moléculaire du composé HBHC.

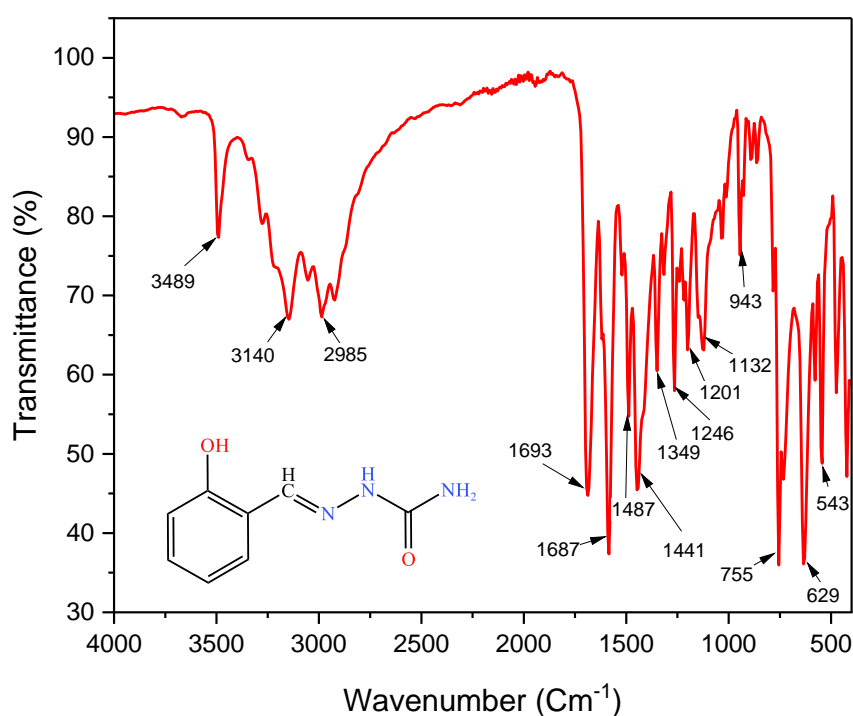


Fig. V.1. Spectre FTIR de la substance HBHC.

Une bande à  $3489\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation O–H, indiquant la présence d'un groupe hydroxyle phénolique. Le pic à  $3140\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation N–H, en accord avec la présence d'une fonction hydrazide dans la structure. L'absorption à  $2985\text{ cm}^{-1}$  est associée à l'élongation C–H dans les systèmes aliphatiques ou aromatiques. Une bande intense à  $1693\text{ cm}^{-1}$  est assignée à l'élongation C=O, confirmant la présence d'un groupe carbonyle, tandis que le pic adjacent à  $1687\text{ cm}^{-1}$  est attribué à l'élongation C=N. Les pics observés à  $1487\text{ cm}^{-1}$  et  $1441\text{ cm}^{-1}$  sont dus aux vibrations d'élongation aromatiques C=C. Les absorptions comprises entre  $1349$  et  $1132\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des modes d'élongation C–N, N–N et C–O, traduisant la présence de fonctions amine et phénolique. Enfin, les bandes à  $943$ ,  $755$ ,  $629$  et  $543\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation hors du plan C–H aromatiques, confirmant le caractère aromatique du composé. Dans l'ensemble, les données FTIR confirment la structure moléculaire proposée et attestent la présence de groupes fonctionnels hydroxyle, carbonyle, imine, amine et aromatique.

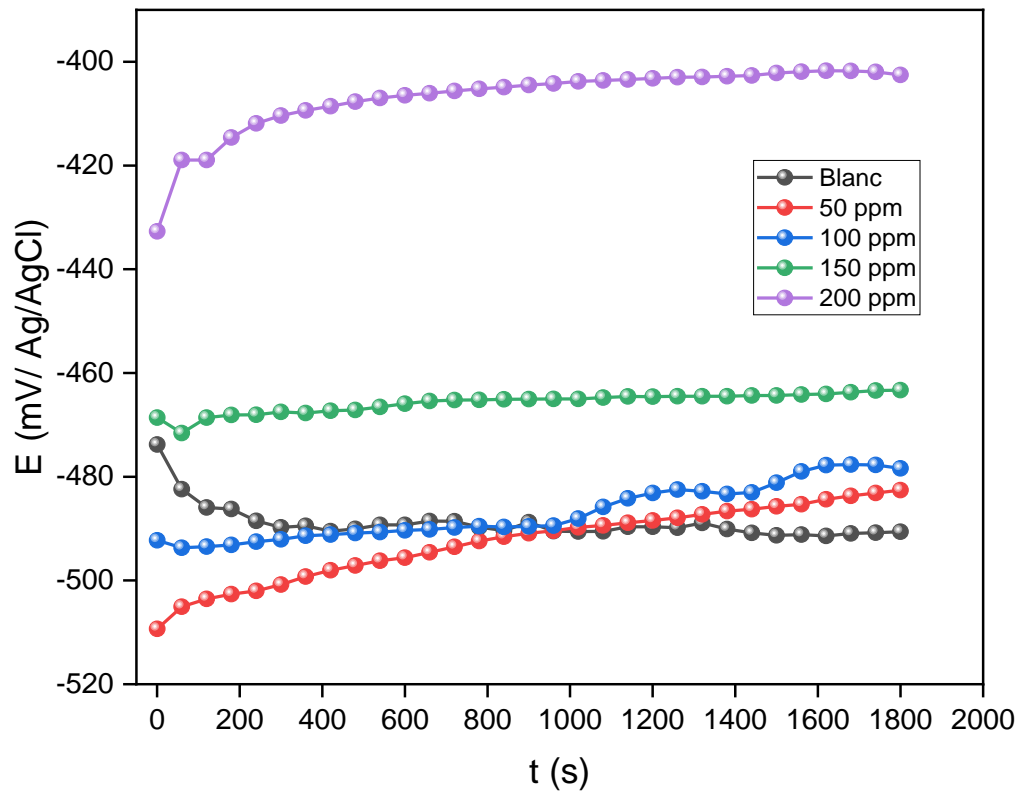
## V.2. Etudes de l'efficacité de l'inhibiteur HBHC par les méthodes électrochimiques

### V.2.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur

#### V.2.1.1. Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP)

Les mesures du potentiel à circuit ouvert (OCP) sont largement utilisées dans les études électrochimiques pour évaluer le comportement à la corrosion des matériaux métalliques dans différents milieux. En surveillant le potentiel de la surface métallique au cours du temps, en l'absence de courant externe, des courbes OCP ont été enregistrées afin d'évaluer l'effet de différentes concentrations d'un inhibiteur de corrosion sur la stabilité électrochimique de la surface métallique.

La Fig.V.2 illustre les courbes OCP de l'acier A179 dans un milieu HCl pour diverses concentrations à  $298\text{ K}$ , en présence et en absence de l'inhibiteur HBHC.

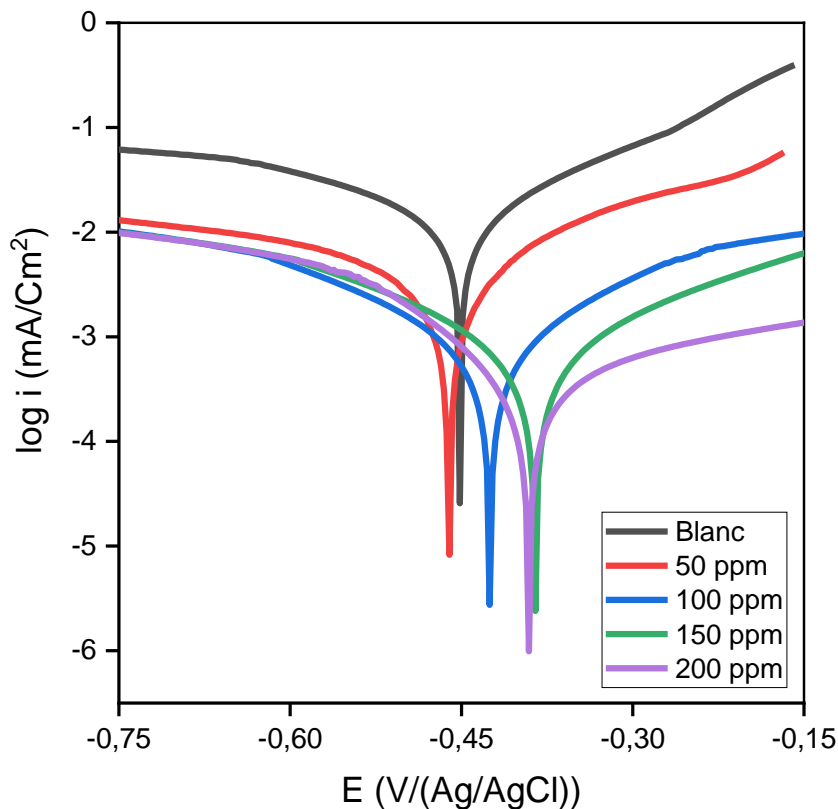


**Fig.V.2. Courbes du potentiel à circuit ouvert de l'acier au carbone A179 en absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur HBHC à 298 K.**

La courbe du potentiel à circuit ouvert (OCP) illustre l'évolution du potentiel au cours du temps pour des échantillons contenant des concentrations croissantes de l'inhibiteur HBHC (allant de 0 à 200 ppm). Un déplacement progressif vers des potentiels plus positifs est observé avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, ce qui indique l'adsorption de molécules inhibitrices protectrices et suggère une résistance accrue à la corrosion de la surface métallique. Il est à noter que l'échantillon traité avec 200 ppm présente le potentiel le plus noble (environ -401 mV vs Ag/AgCl), ce qui confirme la formation d'un film protecteur efficace. En revanche, l'échantillon témoin (sans inhibiteur) affiche un potentiel plus négatif (environ -490 mV), révélateur d'une corrosion active. De plus, la stabilisation du potentiel au fil du temps témoigne de l'établissement d'un équilibre électrochimique [1]. Dans l'ensemble, les courbes OCP mettent clairement en évidence l'efficacité croissante de l'inhibiteur, dont la performance optimale est observée à 200 ppm.

### V.2.1.2. Mesures de polarisation potentiodynamique

Les mesures de polarisation de Tafel constituent une technique électrochimique essentielle pour évaluer le comportement à la corrosion des métaux ainsi que l'efficacité des inhibiteurs de corrosion. Cette méthode consiste à appliquer un balayage de potentiel contrôlé tout en enregistrant le courant résultant. Comme illustré à la Fig. 4, des courbes de polarisation de Tafel ont été obtenues pour l'acier au carbone A179 immergé dans une solution de HCl 1 M contenant différentes concentrations de l'inhibiteur HBHC, à température ambiante. Le Tableau V.1 récapitule les paramètres électrochimiques correspondants, notamment le potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), les pentes anodique et cathodique de Tafel ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ), ainsi que l'efficacité d'inhibition (IE %).



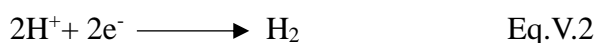
**Fig. V.3. Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier A179 dans une solution de 1 M HCl, en l'absence et en présence de HBHC à différentes concentrations à 298 K.**

Une première analyse de ces courbes montre que l'ajout de l'inhibiteur influence à la fois les réactions anodique et cathodique. Dans la solution de HCl 1 M, l'inhibiteur réduit le courant

partiel anodique associé à la dissolution du métal, comme le décrit la réaction suivante (Eq. V.1):



La diminution du courant cathodique correspond à une réduction de la concentration en protons.



Les courbes cathodiques présentent une région linéaire de Tafel, confirmant que la réaction d'évolution de l'hydrogène sur l'acier est entièrement contrôlée par un mécanisme d'activation [2,3]. Les courbes de polarisation mettent en évidence l'influence des différentes concentrations de l'inhibiteur de corrosion sur le comportement électrochimique de la surface métallique. Lorsque la concentration en inhibiteur augmente, on observe une diminution notable de la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ), traduisant une réduction significative de la vitesse de corrosion. Parmi les concentrations testées, 200 ppm constitue la concentration optimale, affichant la plus faible valeur de ( $i_{\text{corr}}$ ) et un déplacement marqué du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) vers des valeurs plus nobles, ce qui indique une protection accrue de la surface. L'efficacité d'inhibition calculée (Equation III.11) à cette concentration atteint 94,50 %, démontrant une excellente inhibition de la corrosion dans les conditions étudiées.

**Tableau V.1. Paramètres de polarisation de la corrosion de l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1 M avec différentes concentrations de HBHC.**

Melieu	$E_{\text{corr}}$ (mV/Ag/AgCl)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_c$ (mV/dec)	$\beta_a$ (mV/dec)	$R_p(\Omega)$	Taux de recouvrement ( $\theta$ )	IE (%)
<b>Blanc</b>	-451.01	7.001	338.6	200.64	8420	/	/
<b>50 ppm</b>	-460.53	3.567	344.2	183.48	15093	0.4905	49.05
<b>100 ppm</b>	-425.53	2.0516	332.96	175.25	38336	0.7069	70.69
<b>150 ppm</b>	-385.28	1.2644	356.34	156.34	45112	0.8194	81.94
<b>200 ppm</b>	-390.93	0.3848	302.51	81.22	51679	0.9450	<b>94.50</b>

Le Tableau V.1 montre que même une faible quantité d'inhibiteur réduit significativement la densité de courant de corrosion ( $i_{\text{corr}}$ ). L' $i_{\text{corr}}$  de la solution sans inhibiteur passe ainsi de  $7,001 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $0,3848 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  avec l'ajout de 200 ppm de HBHC. De plus, la résistance de

polarisation ( $R_p$ ) augmente considérablement, passant de  $8\,420\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  sans inhibiteur à  $51\,679\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  avec l'inhibiteur à 200 ppm. Le Tableau V.1 indique également que le HBHC agit comme un inhibiteur de type mixte. Cela est démontré par le fait que la variation du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) en présence de l'inhibiteur reste inférieure à 85 mV par rapport à la valeur de la solution sans inhibiteur [4-6]. Dans le présent cas, le déplacement maximal est inférieur à 70 mV vs Ag/AgCl. Par ailleurs, les densités de courant partielles anodique et cathodique diminuent significativement, ce qui indique que l'inhibiteur supprime efficacement à la fois la dissolution anodique du métal et les réactions de réduction cathodique.

La réduction de la vitesse de corrosion due à l'adsorption des inhibiteurs à la surface du métal constitue un indicateur clair de l'efficacité des molécules inhibitrices à protéger le métal. Le type d'adsorption, qu'il s'agisse de physisorption, de chimisorption ou d'une combinaison des deux, détermine la force, la réversibilité et la durabilité de la protection contre la corrosion [7]. Les groupes fonctionnels présents dans l'inhibiteur HBHC, tels que l'oxygène et l'azote, favorisent l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier doux [8,9]. Les interactions formées entre l'inhibiteur et la surface métallique conduisent à la formation d'une couche protectrice robuste et stable qui réduit la vitesse de corrosion, faisant du HBHC un inhibiteur de corrosion efficace. Ce mécanisme de protection assure une protection prolongée contre la corrosion en empêchant les agents corrosifs d'atteindre la surface du métal.

### V.2.1.3. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique puissante et largement reconnue pour l'étude des mécanismes de corrosion, offrant des informations précieuses sur les caractéristiques de surface. Fig. V.4a,b présente les diagrammes de Nyquist et de Bode de l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1M, avant et après l'ajout de différentes concentrations de l'inhibiteur HBHC.

Les spectres d'impédance en absence de HBHC présentent une seule boucle capacitive, sous la forme d'un demi-cercle déprimé (ajusté avec le circuit électrique de la Fig V.4a. Ce demi-cercle déprimé est attribué à l'effet de dispersion fréquentielle ainsi qu'aux irrégularités et hétérogénéités de surface [10]. Cette boucle est liée au processus de transfert de charge.

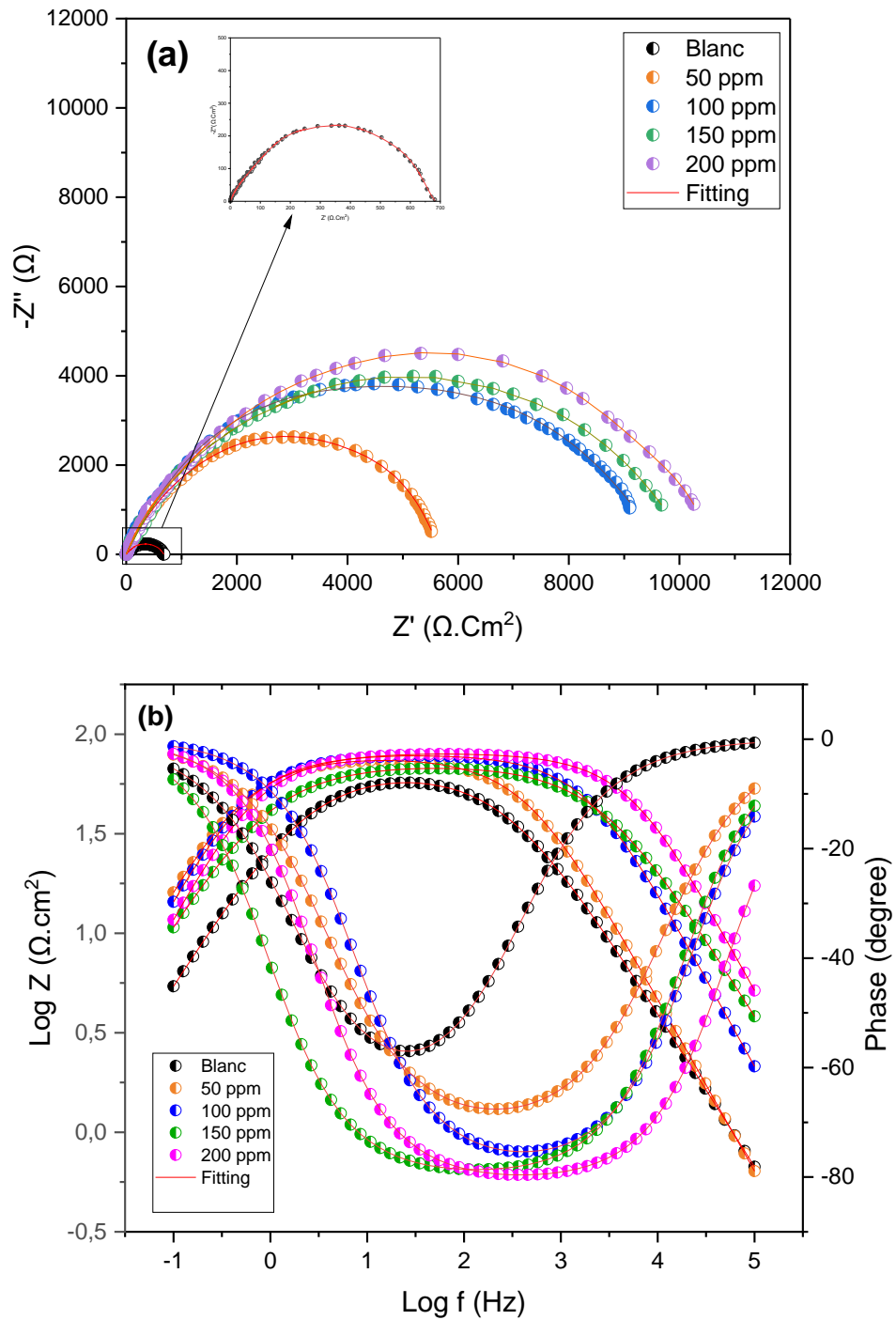
En présence de l'inhibiteur HBHC, l'examen des spectres d'impédance révèle la présence de deux boucles distinctes. La première boucle, observée aux hautes fréquences, est associée à l'adsorption du film inhibiteur, tandis que la seconde, aux basses fréquences, correspond aux processus de transfert de charge se produisant à l'interface métal/électrolyte. Une augmentation

de la taille des boucles est observée lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente. Ce résultat suggère que l'inhibiteur modifie complètement le processus de corrosion à l'interface acier au carbone A179 / solution de HCl 1 M.

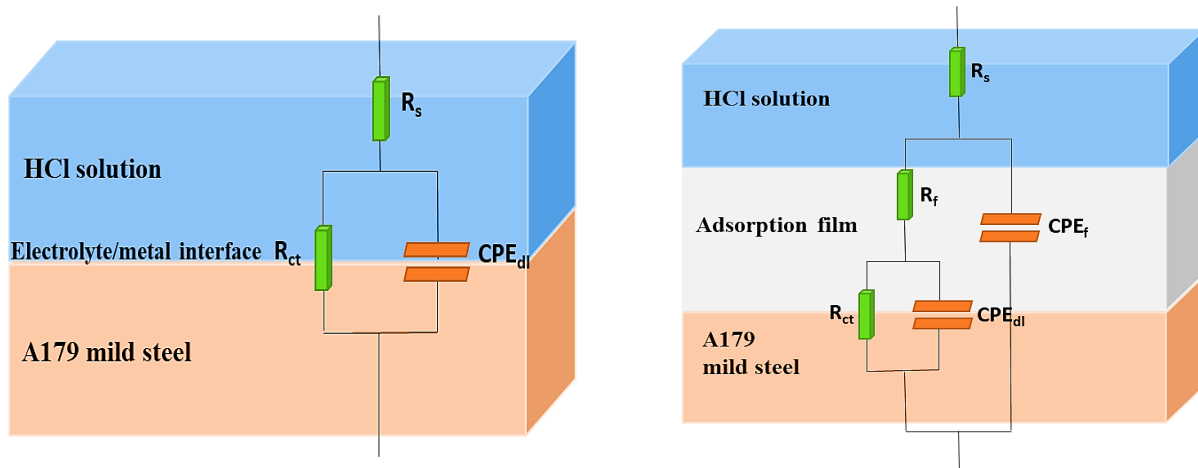
La V.4b présente les diagrammes de Bode pour l'acier A179 en absence et en présence de différentes concentrations de HBHC. Une augmentation des valeurs de  $\log(Z)$ , accompagnée d'un déplacement vers des fréquences plus faibles, est observée lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente. Ce phénomène peut être attribué au développement d'un film protecteur sur la surface de l'acier A179 [11,12]. Par ailleurs, les valeurs de l'angle de phase augmentent jusqu'à une valeur plus négative de  $-80^\circ$  pour une concentration optimale de 200 ppm, comparée à celle du blanc (environ  $-50^\circ$ ), ce qui indique que l'inhibiteur testé est efficace [3,13,14].

La Fig.V.5a illustre le circuit équivalent utilisé pour analyser les spectres d'impédance en absence d'inhibiteur. Dans ce modèle, un élément à phase constante (CPE) est introduit à la place de la capacité idéale de la double couche, en raison des demi-cercles capacitifs déprimés observés sur les diagrammes de Nyquist. L'utilisation d'un CPE dans de tels circuits est une pratique bien établie dans les études de corrosion, car l'impédance macroscopique mesurée est fortement influencée par divers facteurs microscopiques, notamment la rugosité de surface, les inhomogénéités de charge et la complexité des réactions électrochimiques [15-17]. Les éléments du circuit comprennent la résistance de la solution ( $R_s$ ), l'élément à phase constante ( $CPE_{dc}$ ) et la résistance au transfert de charge ( $R_{tc}$ ).

Le circuit électrique équivalent (illustré à la Fig.V.5b) a été proposé pour ajuster les données d'EIS en présence de l'inhibiteur HBHC. La boucle de haute fréquence est modélisée par un élément à phase constante du film ( $CPE_f$ ), représentant le comportement capacitif non idéal de la couche protectrice, connecté en parallèle avec la résistance du film ( $R_f$ ). La double couche est représentée par un élément à phase constante ( $CPE_{dc}$ ) en parallèle avec la résistance au transfert de charge ( $R_{tc}$ ), correspondant à la boucle de basse fréquence.



**Fig. V.4. Diagrammes de Nyquist (a) et diagrammes de Bode (b) de l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1 M, en absence et en présence de HBHC à différentes concentrations, après 1 h d'immersion à 298 K.**



**Fig.V.5. Circuit équivalent utilisé pour l'ajustement des données EIS (a) sans et (b) avec l'inhibiteur HBHC.**

Les paramètres d'impédance obtenus à partir de l'ajustement des courbes d'impédance, ainsi que l'efficacité d'inhibition calculée (EI%), sont résumés dans le Tableau V.2

**Tableau V.2. Paramètres EIS de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone A179 avec et sans l'inhibiteur HBHC dans une solution de HCl 1 M à différentes concentrations.**

$C_{\text{inhibiteur}}$	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_f$		$R_f$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_{dc}$		$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	EI (%)
		$Q_f(F \cdot s^{n-1})$	n		$Q_{dc}(F \cdot s^{n-1})$	n		
<b>Blank</b>	2.78	-	-	-	$2.29 \times 10^{-4}$	0.8978	666.1	-
<b>50 ppm</b>	3.45	$2.87 \times 10^{-7}$	0,9645	337,4	$8.38 \times 10^{-5}$	0,8645	5251,9	87.32
<b>100 ppm</b>	2.47	$7.55 \times 10^{-6}$	0.9747	477.8	$5.71 \times 10^{-5}$	0.8747	8952,7	92.55
<b>150 ppm</b>	3.54	$5.81 \times 10^{-6}$	0.9885	510.8	$3.27 \times 10^{-5}$	0.8585	9551,4	93.03
<b>200 ppm</b>	3.61	$3.02 \times 10^{-6}$	0.9892	582.9	$1.92 \times 10^{-5}$	0.8395	9998.6	93.33

D'après les paramètres électrochimiques obtenus en ajustant les données expérimentales à l'aide du circuit équivalent (Tableau V.2), on observe que la capacité de la double couche ( $CPE_{dc}$ ) diminue avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, tandis que la résistance au transfert de charge ( $R_{tc}$ ) augmente. Ce comportement est attribué au remplacement progressif des molécules d'eau par les molécules d'inhibiteur HBHC à la surface de l'électrode, ce qui réduit le nombre de sites actifs et ralentit ainsi le processus de corrosion [18,19]. Par ailleurs, le Tableau V.2 montre que la résistance de l'électrolyte ( $R_s$ ) reste pratiquement constante pour les différentes concentrations de HBHC, ce qui indique que l'inhibiteur n'affecte pas significativement la conductivité de la solution [20,21].

Enfin, l'efficacité d'inhibition (EI %) de la corrosion du métal, calculée à l'aide de l'équation III.12 (Voir Chapitre III), augmente en présence de HBHC avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur. Cela indique qu'un plus grand nombre de molécules d'inhibiteur peuvent s'adsorber sur la surface métallique, formant ainsi un film protecteur plus épais ou améliorant la couverture de surface. L'efficacité maximale atteinte est de 93,33 % à 200 ppm.

### V.2.2. Analyse de l'isotherme d'adsorption

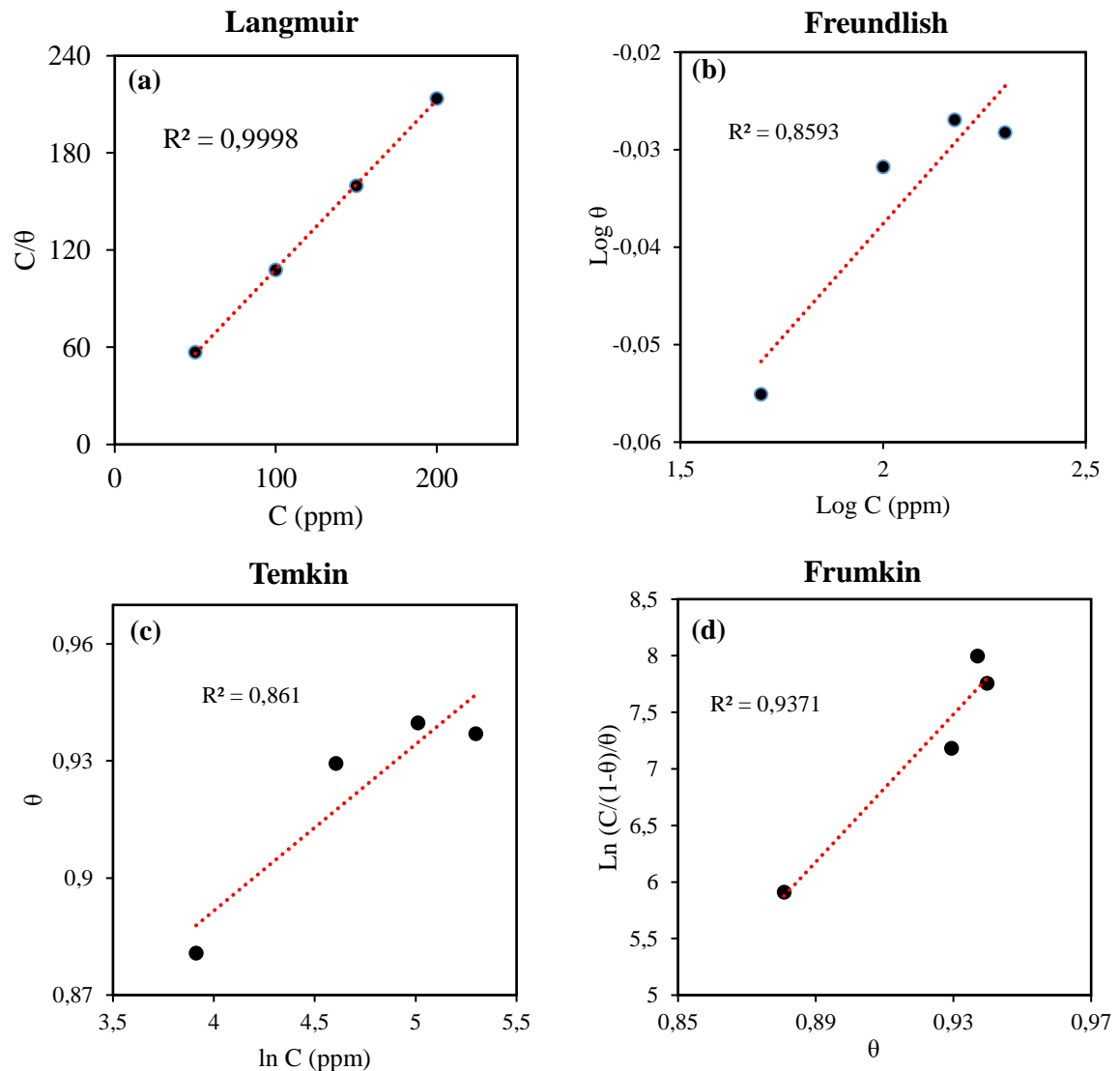
La grande majorité des études pertinentes utilisent les méthodes de recherche en thermodynamique d'adsorption pour décrire le comportement d'adsorption des inhibiteurs de corrosion ou l'interaction entre le métal et l'inhibiteur. Les paramètres thermodynamiques d'adsorption calculés jouent un rôle essentiel dans la compréhension du processus d'adsorption à la surface du métal [22,23].

Dans de nombreux cas, ce sont des paramètres tels que la constante d'équilibre d'adsorption ( $K_{ads}$ ) et l'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) qui permettent de distinguer les types d'adsorption d'un inhibiteur à la surface métallique (c'est-à-dire physisorption, chimisorption ou les deux) [23,24].

L'objectif de cette étude est d'obtenir davantage de détails sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur HBHC à la surface de l'acier au carbone A179.

L'analyse des isothermes d'adsorption permet de comprendre comment la molécule organique s'adsorbe sur la surface métallique afin de réduire la corrosion [25]. En utilisant les concentrations d'inhibiteur et le taux de recouvrement de surface  $\theta$  présentés dans le Tableau V.3, les données expérimentales ont été ajustées à différents modèles d'adsorption, tels que ceux

de Langmuir, Freundlich, Temkin et Frumkin. La meilleure corrélation a été obtenue avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir, comme l'illustre la Fig.V.6.



**Fig.V.6. Isothermes d'adsorption de l'inhibiteur HBHC sur la surface de l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1 M à 298 K: (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) Temkin et (d) Frumkin.**

Mathématiquement, l'isotherme d'adsorption de Langmuir s'exprime comme indiqué dans l'équation V.3 [26]:

$$C_{\text{inh}} / \theta = 1/K_{\text{ads}} + C_{\text{inh}} \quad (\text{Eq.V.3})$$

Où  $K_{\text{ads}}$  représente la constante d'adsorption de Langmuir,  $C_{\text{inh}}$  la concentration de l'inhibiteur dans le milieu corrosif, et  $\theta$  la fraction de la surface recouverte par l'inhibiteur. Dans la Fig.V.6a, la courbe de Langmuir se présente sous la forme d'une droite avec un coefficient

de régression de 0,9999. Les valeurs de pente obtenues étant proches de 1, cela confirme la bonne qualité de l'ajustement.<sup>58</sup> Le rapport  $1/K_{ads}$  correspond à l'ordonnée à l'origine de l'isotherme de Langmuir (Fig. V.6a). La constante d'équilibre d'adsorption  $K_{ads}$ , obtenue à partir de cette ordonnée à l'origine, a ensuite été utilisée pour calculer l'énergie libre standard d'adsorption  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  à l'aide de l'Eq.V.4 [27].

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = - R T \ln (55.5 K_{ads}) \quad (\text{Eq.V.4})$$

Où R est la constante universelle des gaz ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), T la température absolue, et  $55,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  la concentration en eau à 298 K.

Selon l'isotherme de Langmuir, l'adsorption se produit sous forme d'une monocouche de molécules inhibitrices recouvrant uniformément des sites d'adsorption distincts à la surface du métal, chaque site ne pouvant retenir qu'une seule molécule d'inhibiteur, sans interaction entre les molécules adsorbées [28,29].

L'énergie libre standard d'adsorption de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) a été calculée à partir de la constante d'équilibre d'adsorption ( $K_{ads}$ ), obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. En utilisant l'Eq.V.4, les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V.3.

**Tableau V.3. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'inhibiteur sur l'acier doux A179 dans une solution de HCl 1 M à 25 °C.**

Paramètres	Coefficient de régression $R^2$	$K_{ads}$ (L/mol)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ/mol)
Valeur	0,9999	44752,74	-36,483

D'après le Tableau V.3, la valeur de  $K_{ads}$  est de  $44\,752,74 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette valeur élevée de la constante d'équilibre d'adsorption  $K_{ads}$  traduit une bonne adsorption de l'inhibiteur HBHC [30]. La nature du processus d'adsorption a été évaluée par une analyse thermodynamique : l'énergie libre standard d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) permet d'apprécier la spontanéité du processus et la nature du mécanisme d'adsorption. La valeur obtenue,  $\Delta G^{\circ}_{ads} = -36,483 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , indique que l'adsorption de l'inhibiteur HBHC sur la surface de l'acier est spontanée et implique une interaction forte entre les molécules d'inhibiteur et le substrat métallique [31].

En général, des valeurs de  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  inférieures ou égales à  $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  sont caractéristiques d'une physisorption, impliquant de faibles forces de Van der Waals, tandis que des valeurs

égales ou plus négatives que  $-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  correspondent à une chimisorption, caractérisée par la formation de liaisons chimiques plus fortes. Dans cette étude, la valeur calculée de  $-36,483 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  suggère que l'adsorption du HBHC met en jeu deux types d'interaction : la chimisorption et la physisorption. Toutefois, comme cette valeur est proche du seuil de la chimisorption, on peut conclure que l'adsorption est principalement dominée par la chimisorption [29,32].

Ce comportement est courant pour les inhibiteurs organiques qui interagissent avec les surfaces métalliques par des mécanismes tels que le don d'électrons, les interactions  $\pi-\pi$  ou la coordination avec les sites métalliques [33,34].

### V.2.3. Étude de l'effet de la durée d'immersion

La Fig.V.7 présente les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour l'acier au carbone A179 dans une solution de HCl 1 M, en présence de 200 ppm de HBHC, après des immersions de 1, 6, 12, 18, 24 et 30 jours à 298 K. Cette étude a pour objectif d'évaluer la stabilité à long terme et les performances d'adsorption du HBHC dans des conditions simulant les traitements de nettoyage acide, afin de juger de sa durabilité dans des environnements industriels réalistes.

Les diagrammes de Nyquist présentés dans la Fig.V.7a illustrent l'évolution du comportement à la corrosion du métal au cours du temps en absence d'inhibiteur de corrosion HBHC. Toutes les courbes présentent un seul demi-cercle, ce qui indique que le processus de corrosion est principalement contrôlé par le transfert de charge à l'interface métal-solution. Lorsque la durée d'immersion augmente de 1 jour à 30 jours, la taille des demi-cercles diminue progressivement. Cette diminution traduit une baisse graduelle de la résistance au transfert de charge ( $R_{tc}$ ), ce qui signifie que le métal devient plus vulnérable à la corrosion. En d'autres termes, plus le temps d'exposition est long, plus la surface métallique devient réactive et susceptible de se corroder. Le circuit équivalent utilisé pour ajuster les données, présenté en encadré, comprend une résistance de solution ( $R_s$ ) et un élément à phase constante ( $CPE_{dc}$ ) monté en parallèle avec  $R_{tc}$ . L'utilisation d'un CPE au lieu d'un condensateur idéal indique une certaine irrégularité de la surface, probablement liée à la rugosité, à l'accumulation de produits de corrosion ou à une dégradation inhomogène.

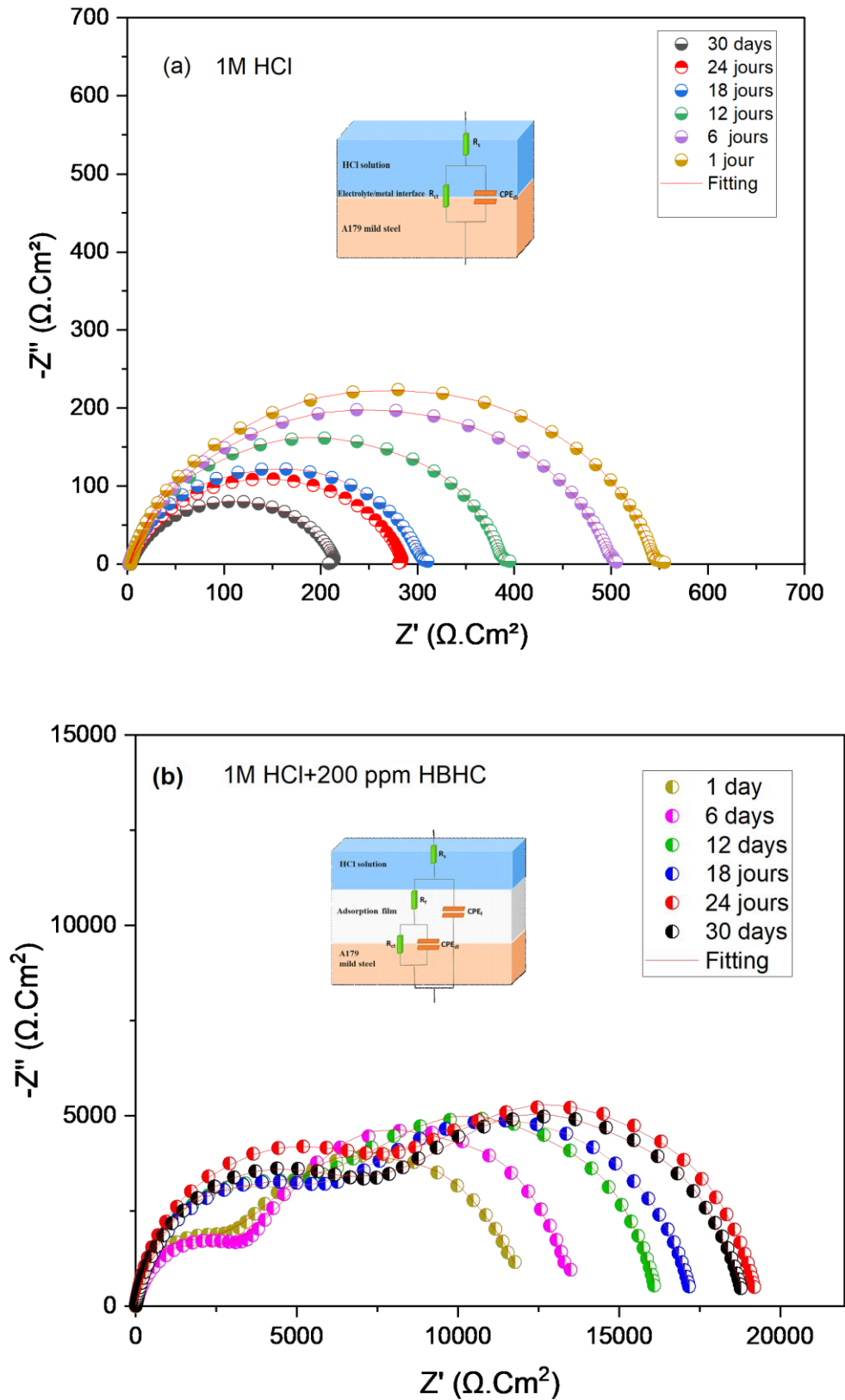


Fig. V.7. Réponse EIS mesurée des échantillons d'acier A179 immergés pendant 1, 6, 12, 18, 24 et 30 jours dans (a) une solution de HCl 1 M et (b) une solution de HCl 1 M contenant 200 ppm d'inhibiteur HBHC.

En présence de 200 ppm d'inhibiteur HBHC, les diagrammes d'impédance présentent une forme similaire pour les différentes durées d'immersion, comme l'illustre la Fig. V.7b. L'apparition de deux boucles distinctes suggère l'existence de deux constantes de temps : la première, à hautes fréquences, est associée au développement du film inhibiteur, tandis que la seconde, à basses fréquences, correspond à la résistance au transfert de charge. Au fil du temps, la taille des boucles capacitives augmente, traduisant l'adsorption progressive du HBHC sur la surface métallique et la formation d'une barrière protectrice contre la corrosion. Les valeurs d'impédance augmentent régulièrement jusqu'au 18<sup>e</sup> jour, témoignant de la formation progressive et de la stabilisation du film protecteur. La légère fluctuation observée entre les jours 24 et 30 ne correspond pas à une véritable diminution de l'efficacité de la protection. Dans l'ensemble, les valeurs d'impédance demeurent stables pour des temps d'immersion prolongés et restent nettement supérieures à celles de l'échantillon non inhibé, confirmant ainsi l'efficacité et la durabilité de l'inhibiteur HBHC. Le schéma de circuit équivalent utilisé pour ajuster les données d'impédance est présenté en encadré. La boucle à hautes fréquences est modélisée par un élément à phase constante ( $CPE_f$ ) représentant la capacité non idéale du film, monté en parallèle avec la résistance du film ( $R_f$ ). La boucle à basses fréquences correspond à l'élément à phase constante de la double couche ( $CPE_{dc}$ ) en parallèle avec la résistance au transfert de charge ( $R_{tc}$ ).

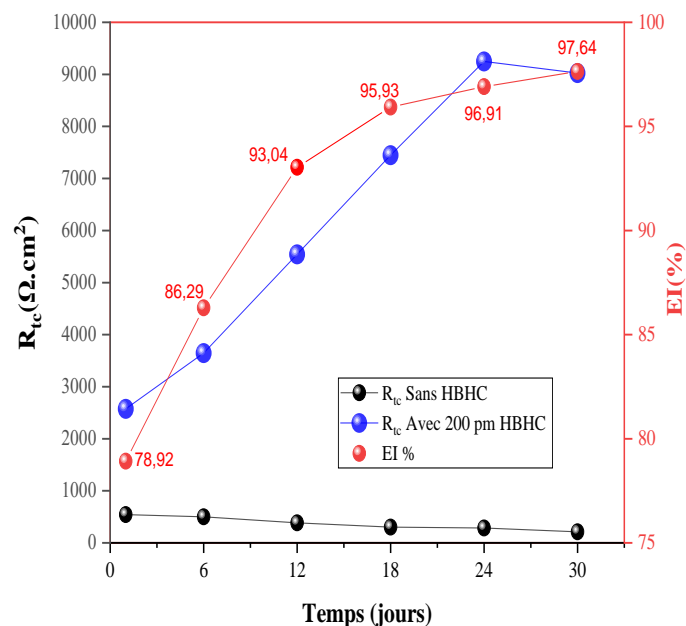
Le Tableau V.4 compare les paramètres d'impédance électrochimique au cours du temps pour l'acier A179 immergé dans le milieu corrosif, en absence (blanc) et en présence de 200 ppm de HBHC. Sans inhibiteur, la résistance au transfert de charge ( $R_{tc}$ ) diminue progressivement de 542,1  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  au premier jour à 212,2  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  au trentième jour, traduisant une augmentation significative de l'activité corrosive au fil du temps. Parallèlement, la capacité de la double couche ( $Q_{dc}$ ) augmente, ce qui indique une accumulation croissante de produits de corrosion et une dégradation progressive de la surface.

En revanche, en présence de 200 ppm de HBHC, on observe une augmentation notable à la fois de la résistance du film ( $R_f$ ) et de la résistance au transfert de charge ( $R_{tc}$ ), cette dernière atteignant 9025,7  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  au 24<sup>e</sup> jour et 9247,8  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  au 30<sup>e</sup> jour. Les valeurs plus faibles de  $Q_{dc}$  et les facteurs  $n$  élevés (environ 0,9) indiquent un comportement plus uniforme et plus capacitif, en accord avec la présence d'une couche barrière efficace. Cette évolution reflète le développement progressif d'un film stable et adhérent sur la surface métallique, limitant le transfert de charge et réduisant ainsi l'activité corrosive.

L'augmentation correspondante de l'efficacité d'inhibition (EI%), illustrée dans le la Fig. V.8 et le Tableau.V.4, passant de 87,92 % à 97,64 %, confirme cette interprétation et démontre que le composé HBHC assure une inhibition de corrosion à la fois intense et durable, ce qui confirme son efficacité lors d'expositions prolongées en milieu corrosif.

**Tableau V.4. Paramètres d'impédance électrochimique de la corrosion de l'acier A179 dans une solution de HCl 1 M en présence de 200 ppm d'inhibiteur HBHC à différentes durées d'immersion.**

Temps (Jours)	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$CPE_f$		$R_f$ ( $\Omega.cm^2$ )	$CPE_{dc}$		$R_{tc}$ ( $\Omega.cm^2$ )	EI (%)
		$Q_f$ ( $F.s^{n-1}$ )	n		$Q_{dc}$ ( $F.s^{n-1}$ )	n		
<b>Blank</b>								
<b>1</b>	2.22	-	-	-	$1.29 \times 10^{-5}$	0.8784	542.1	-
<b>6</b>	1.58	-	-	-	$1.76 \times 10^{-5}$	0.8544	499.5	-
<b>12</b>	1.14	-	-	-	$3.82 \times 10^{-5}$	0.8889	385.4	-
<b>18</b>	2.85	-	-	-	$6.41 \times 10^{-5}$	0.8654	302.7	-
<b>24</b>	3.05	-	-	-	$2.25 \times 10^{-4}$	0.8344	284.9	-
<b>30</b>	2.87	-	-	-	$3.27 \times 10^{-4}$	0.8244	212.2	-
<b>200 ppm HBHC</b>								
<b>1</b>	8.25	$2.32 \times 10^{-5}$	0.9022	9240.2	$2.54 \times 10^{-6}$	0.9117	2572.6	<b>78.92</b>
<b>6</b>	7.55	$1.51 \times 10^{-5}$	0.9445	9895.1	$1.52 \times 10^{-6}$	0.8658	3645.4	<b>86.29</b>
<b>12</b>	8.04	$7.62 \times 10^{-6}$	0.9158	10540.6	$8.55 \times 10^{-7}$	0.9225	5542.1	<b>93.04</b>
<b>18</b>	7.92	$5.14 \times 10^{-6}$	0.8789	11433.3	$6.54 \times 10^{-7}$	0.8874	7445.9	<b>95.93</b>
<b>24</b>	8.33	$4.54 \times 10^{-6}$	0.8898	11040.3	$5.51 \times 10^{-7}$	0.8982	9247.8	<b>96.91</b>
<b>30</b>	7.56	$4.78 \times 10^{-6}$	0.8875	10899.5	$6.74 \times 10^{-7}$	0.8812	9025.7	<b>97.64</b>



**Fig. V.8. Variation de la résistance de charge ( $R_{tc}$ ) de la solution de HCl 1 M inhibée et non inhibée ainsi que de l'efficacité d'inhibition en fonction du temps d'immersion.**

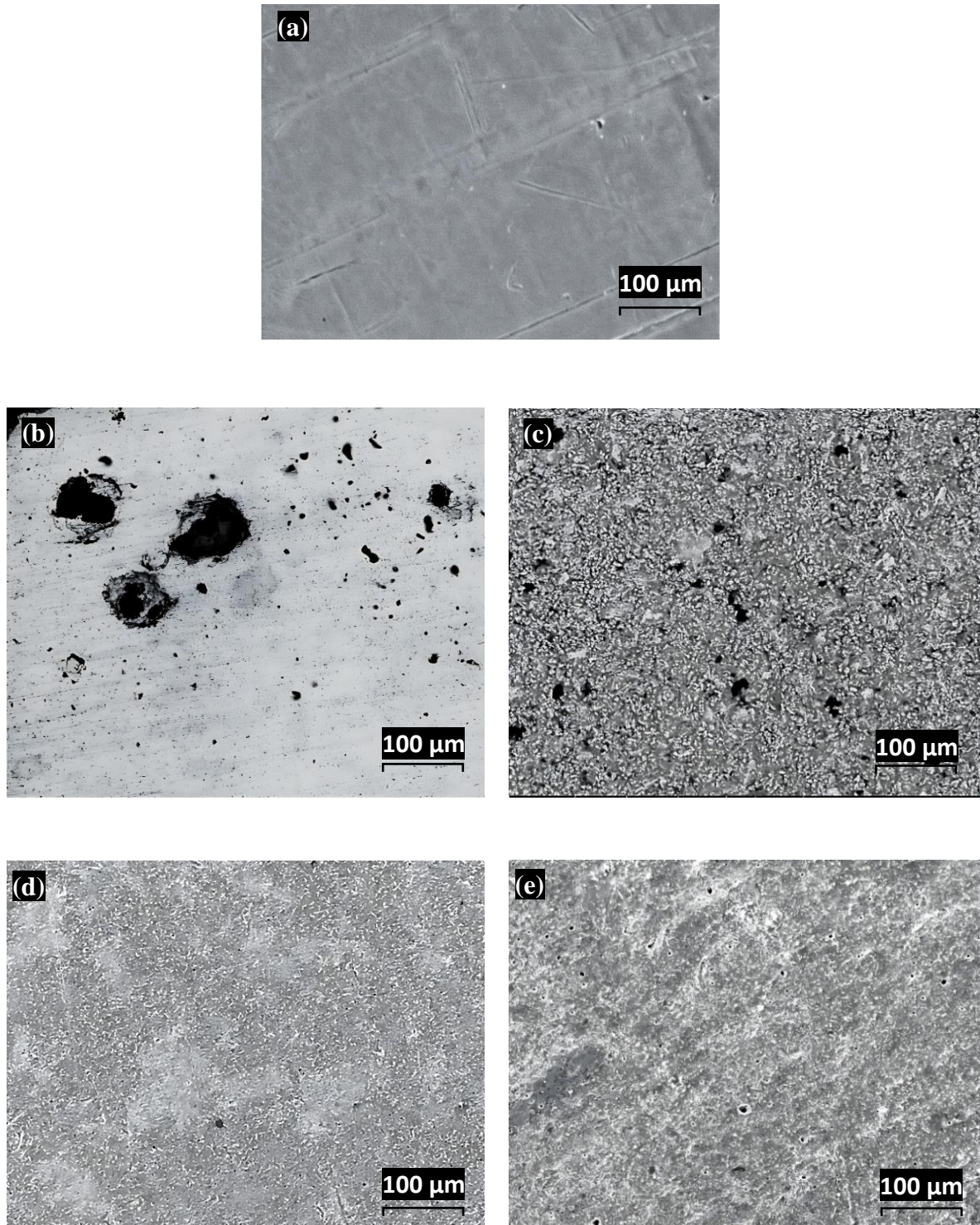
### V.3. Évaluation de la morphologie de surface

#### V.3.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette étude a eu recours à la microscopie électronique à balayage (MEB) pour examiner la morphologie de surface et le comportement à la corrosion de l'acier doux A179 exposé à une solution de HCl 1 M, avec et sans 200 ppm d'inhibiteur HBHC, sur des périodes d'immersion à court terme (1 jour) et à long terme (30 jours).

Après polissage, la surface métallique se distingue par son éclat et sa régularité, seules quelques fines stries de polissage étant perceptibles (Fig. V.9a).

Dans le cas d'une immersion dans HCl 1 M sans inhibiteur, la surface est visiblement endommagée dès le premier jour (Fig.V.9b), avec des signes évidents de corrosion caractérisés par la présence de nombreuses piqûres corrosives réparties sur l'ensemble de la surface. Après 30 jours, les dégâts sont nettement plus prononcés, la surface de l'acier A179 est fortement corrodée, avec des piqûres localisées marquées (Fig. V.9c), attribuables à l'effet corrosif de la solution acide. La comparaison entre la Fig.V.9c et la Fig. 9(a) (acier poli) met en évidence une corrosion uniforme associée à une corrosion localisée.



**Fig. V.9.** Micrographies MEB de la surface de l'acier au carbone A179 : (a) échantillon fraîchement poli ; immergé dans HCl 1 M pendant (b) 6 jours ; (c) 30 jours ; immergé dans HCl 1 M en présence de 200 ppm de HBHC pendant (d) 6 jours ; (e) 30 jours.

En revanche, les échantillons traités avec 200 ppm d'inhibiteur HBHC présentent un contraste marqué. Fig V.9d et Fig V.9e illustrent les modifications d'aspect de surface dues à la présence d'une couche protectrice. Après un jour d'immersion, la micrographie révèle l'absence de corrosion, la surface reste relativement lisse et homogène, indiquant que le film protecteur formé par l'inhibiteur est déjà actif. De façon remarquable, même après 30 jours d'exposition, la surface protégée apparaît encore relativement intacte et lisse, ne présentant que des altérations minimales.

Les résultats démontrent que l'inhibiteur HBHC s'adsorbe efficacement à la surface de l'acier au carbone A179, assurant une couverture protectrice. Ainsi, l'inhibiteur HBHC réduit non seulement la corrosion dès le début, mais offre également une protection durable au matériau lors d'expositions prolongées.

### V.3.2. Analyse EDX

Pour valider les résultats électrochimiques indiquant que l'HBHC protège l'acier au carbone A179 contre la corrosion en formant un film protecteur à sa surface, La composition élémentaire a été déterminée par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDX). des spectres EDX ont été enregistrés en absence et en présence de 200 ppm d'HBHC. Ces spectres EDX présentés dans la Fig. V.10 donnent un aperçu de la composition de surface de l'acier doux A179 après exposition à un milieu corrosif, avec et sans inhibiteur de corrosion (HBHC), pour deux durées d'immersion, 1 jour et 30 jours.

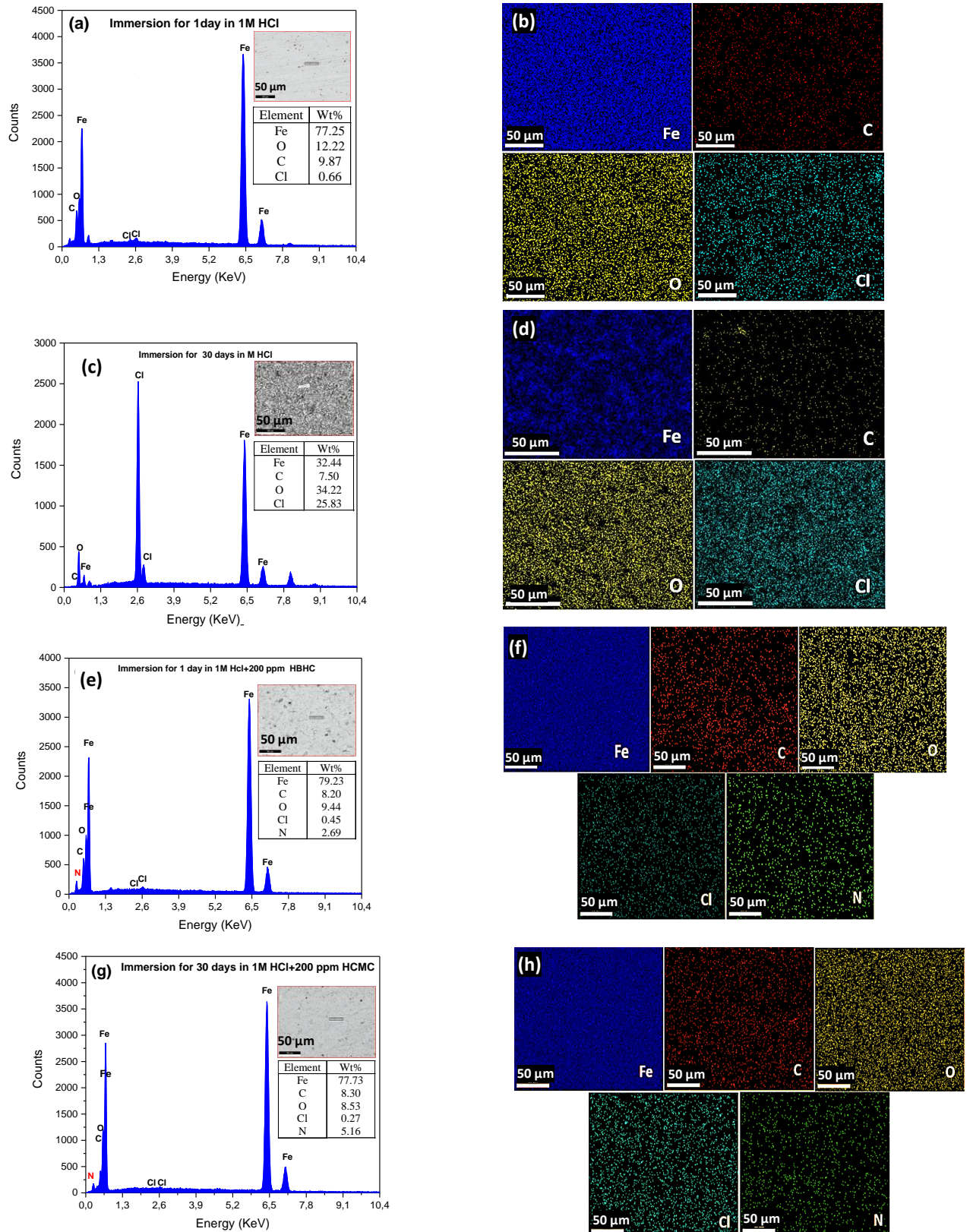
Le spectre et la cartographie EDX de la Fig.V.10a,b correspondent à l'échantillon immergé dans HCl 1 M pendant 1 jour. La surface est alors constituée principalement de fer 77,25 % en poids, avec de faibles proportions d'oxygène (12,22 %), de carbone (9,87 %) et de chlore 0,66 %. Ces résultats indiquent que le métal commence à réagir avec le milieu acide, montrant les premiers signes d'oxydation et une légère adsorption de chlorures.

Le spectre et la cartographie EDX (Fig.V.10 c,d) après 30 jours d'immersion dans 1M HCl sans inhibiteur, la composition élémentaire évolue de manière notable, la teneur en fer chute fortement à 32,44 %, tandis que les teneurs en oxygène et en chlore augmentent considérablement pour atteindre respectivement 34,22 % et 25,83 %. Ce changement traduit une altération superficielle marquée par la formation de produits de corrosion tels que les oxydes et chlorures de fer. L'accumulation importante de chlore indique une forte attaque chlorurée, entraînant une détérioration considérable de la surface métallique au fil du temps.

Le spectre de la Fig. V.10 e,f correspond à l'état de l'échantillon après 1 jour d'immersion dans HCl 1 M contenant 200 ppm d'inhibiteur HBHC. La teneur en fer est même plus élevée que dans les cas (a) et (b), atteignant 79,23 % en poids, tandis que le taux de chlore est plus faible, à seulement 0,45 %. Cela indique que l'HBHC s'adsorbe rapidement à la surface métallique, formant une couche protectrice qui limite à la fois l'oxydation et la pénétration des chlorures. La présence d'azote (2,69 % en poids) et de carbone (8,20 % en poids) confirme en outre l'adsorption de l'inhibiteur organique à la surface [35]. La teneur en oxygène (O) mesurée à 9,44 % en poids peut également être attribuée à la présence de l'inhibiteur organique adsorbé à la surface du métal. Ce dernier renferme en effet des groupements oxygénés, tels que les fonctions hydroxyle et carboxyle, susceptibles de contribuer significativement au signal en oxygène détecté lors de l'analyse de surface. La présence de ces groupements fonctionnels témoigne de l'adsorption effective de l'inhibiteur et de la formation d'un film protecteur à la surface du substrat métallique. Cette interprétation corrobore l'efficacité du composé organique à limiter les phénomènes de corrosion, en réduisant la formation d'oxydes et d'hydroxydes de fer et en stabilisant la surface métallique [36,37].

Dans le spectre de la FigV.10g,h, l'échantillon immergé pendant 30 jours dans la solution de HCl contenant 200 ppm d'HBHC présente encore une teneur élevée en fer (77,73 % en poids) et la proportion d'azote augmente à 5,16 % en poids, tandis que celle du carbone reste stable à 8,30 %, tandis que celle en chlore baisse encore à 0,27 % en poids, ce qui démontre la suppression continue à la fois de l'oxydation et de l'attaque chlorurée. ce qui montre que la couche d'inhibiteur demeure présente et pourrait même se consolider au fil du temps.

Dans l'ensemble, la stabilité de la teneur en carbone, l'augmentation de la teneur en azote et la diminution progressive de la teneur en chlore indiquent que l'inhibiteur HBHC assure une protection durable en formant un film stable et solidement adhérent à la surface métallique, ce qui réduit considérablement la corrosion lors d'expositions prolongées.

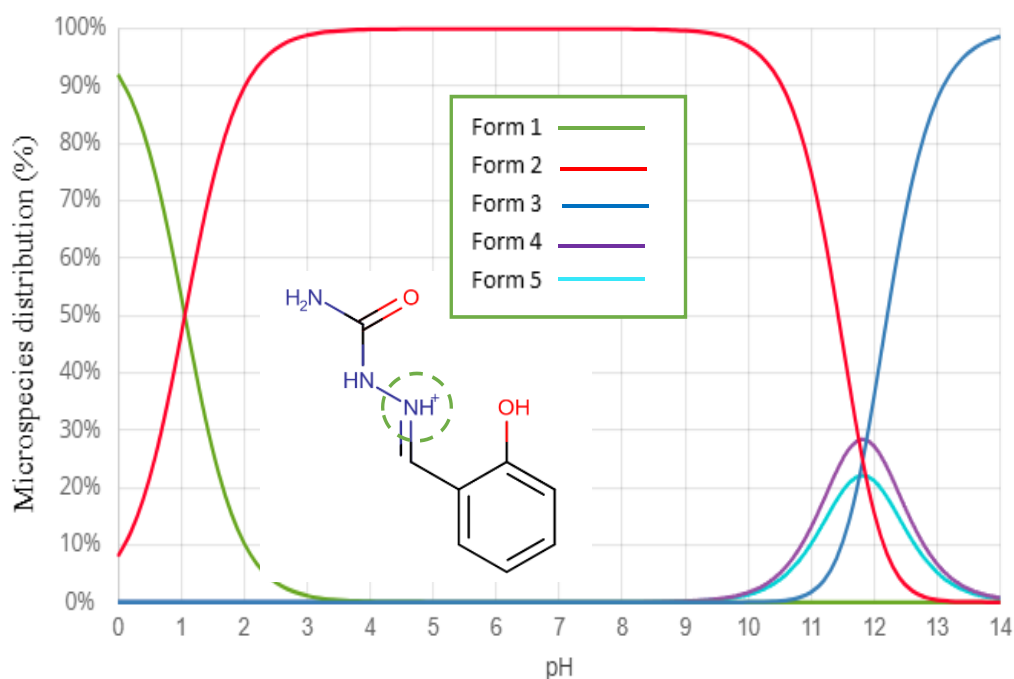


**Fig.V.10. Spectres EDX et cartographies EDS de la surface de l'acier au carbone A179 immergée dans une solution de HCl 1M pendant (a,b) 1 jour, (c,d) 30 jours, et dans une solution de HCl 1M contenant 200 ppm de HBHC pendant (e,f) 1 jour et (g,h) 30 jours à 298 K.**

## V.4. Résultats théoriques

### V.4.1. Prédiction des principales microspecies (Analyse du pKa)

Les inhibiteurs organiques tels que l'HBHC peuvent subir des réactions de protonation et de déprotonation en différents sites ionisables selon le pH du milieu, ce qui influence de manière significative leur efficacité inhibitrice. La distribution des états de protonation de l'HBHC en fonction du pH a été calculée à l'aide du logiciel MarvinSketch, comme illustré à la Fig. V.11.



**Fig. V.11. Répartition en pourcentage des différentes formes de HBHC en fonction du pH, obtenue à l'aide du logiciel Marvin Sketch.**

À des valeurs de pH faibles (inférieures à 3), l'espèce protonée au niveau de l'atome d'azote hydrazinique et la forme neutre coexistent dans des proportions comparables, plutôt qu'une seule espèce dominante. Cette coexistence est clairement visible sur la Figure 11, où chacune de ces formes représente environ 50 % de la distribution totale autour de  $\text{pH} \approx 1,08$ . Ainsi, à pH acide, la population moléculaire traduit un équilibre dynamique entre ces deux formes, influençant les caractéristiques d'adsorption et l'efficacité inhibitrice [38].

Dans la plage de pH intermédiaire (environ 3 à 10), la forme neutre se stabilise, en partie grâce à la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires, et devient l'espèce prédominante. À des valeurs de pH alcalines (supérieures à 11), les groupements hydroxyle phénolique ( $-OH$ ) et hydrazine ( $-NH-NH_2$ ) subissent une déprotonation dans une plage de pH étroite, conduisant à la formation et à la coexistence de plusieurs espèces anioniques. Les équilibres de protonation et de déprotonation qui se chevauchent, dus à la proximité des valeurs de  $pK_a$  des différents groupements fonctionnels de l'HBHC, expliquent les courbes de distribution complexes et non linéaires observées.

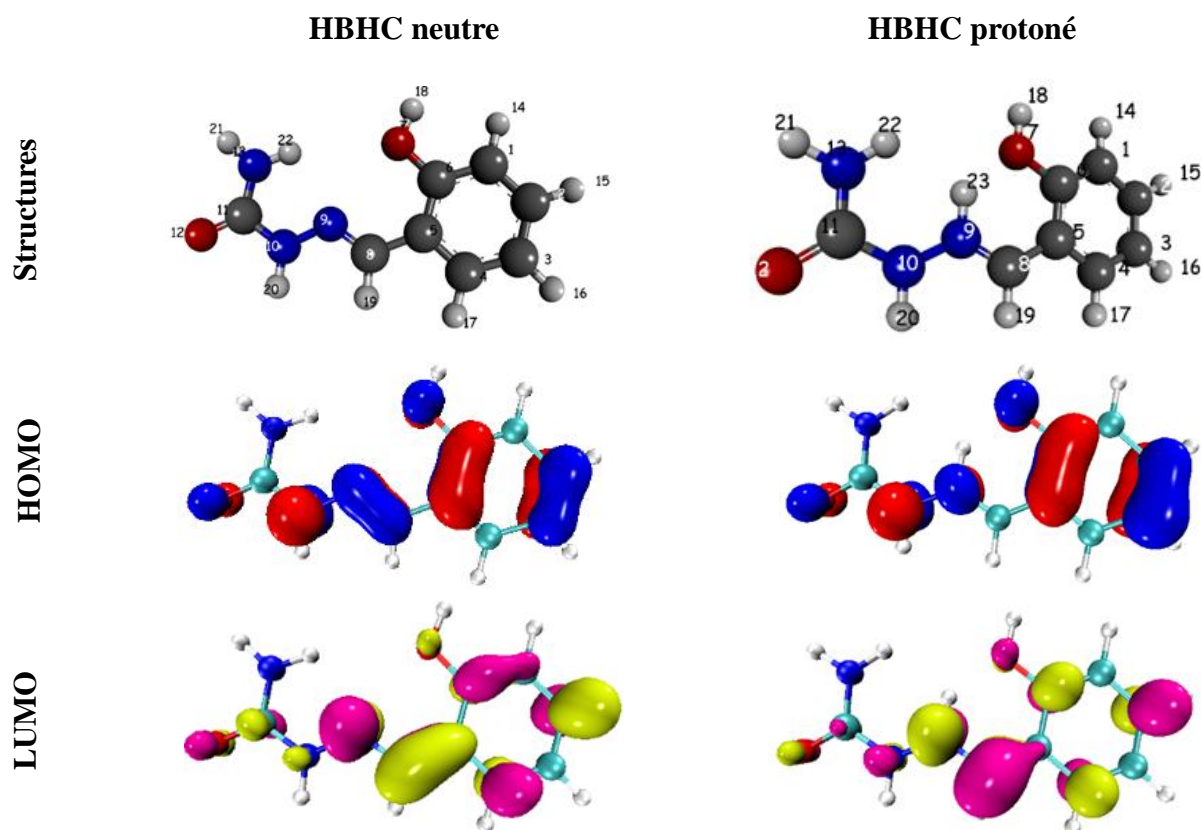
Ce comportement est caractéristique des molécules organiques polyfonctionnelles possédant plusieurs sites ionisables et reflète des équilibres chimiques réels plutôt que de simples fluctuations aléatoires [39,40]. Par ailleurs, les propriétés électroniques et la réactivité des formes neutres et protonées ont été analysées à partir des structures moléculaires optimisées et de la distribution spatiale des orbitales HOMO et LUMO, apportant des informations précieuses sur la dépendance fonctionnelle de l'HBHC à l'état de protonation dans son rôle d'inhibiteur de corrosion [40-42].

#### V.4.2. Descripteurs DFT et orbitales moléculaires frontières

Les propriétés électroniques et la réactivité du HBHC ont été analysées pour les formes neutre et protonée. Les structures moléculaires optimisées ainsi que les distributions spatiales des orbitales HOMO et LUMO sont présentées à la Fig.V.12.

Dans la forme neutre, l'HOMO est principalement localisé sur les atomes d'azote et d'oxygène, indiquant des sites potentiels donneurs d'électrons, tandis que le LUMO est réparti sur le cycle aromatique, suggérant des régions accepteurs d'électrons.

Lors de la protonation, des changements significatifs dans la localisation des orbitales frontières sont observés, reflétant la modification de la structure électronique et de la réactivité [43].



**Fig.V.12. Géométrie optimisée, orbitales HOMO et LUMO de HBHC et HBHC<sup>+</sup> dans leurs formes neutre et protonée en solution aqueuse.**

Les descripteurs quantiques calculés sont résumés dans le Tableau V.5. Qui présente les descripteurs chimiques quantiques et les indices de réactivité pour la molécule HBHC dans ses formes neutre et protonée, calculés par DFT au niveau M062x/6-31G(d). L'énergie optimisée de la forme protonée (-624,973 Hartree) est inférieure à celle de la forme neutre (-624,541 Hartree), ce qui indique que la protonation conduit à une structure moléculaire plus stable. Cette stabilité accrue pourrait contribuer à une meilleure persistance de l'inhibiteur en milieu acide [44].

La valeur de  $E_{\text{HOMO}}$ , qui reflète la capacité de la molécule à donner des électrons [45], diminue de -7,327 eV pour la forme neutre à -8,457 eV pour la forme protonée. Cette baisse suggère que le HBHC protoné est moins susceptible d'agir comme donneur d'électrons comparé à la forme neutre. À l'inverse, la valeur d' $E_{\text{LUMO}}$ , qui indique la capacité à accepter des électrons [45], diminue également de manière significative, passant de -0,384 eV (neutre)

à -2,063 eV (protoné). Cette réduction importante montre que la forme protonée est un accepteur d'électrons bien plus efficace [45].

**Tableau V.5. Descripteurs chimiques quantiques et indices de réactivité calculés par DFT au niveau M062x/6-31G(d) pour les formes neutre et protonée de la molécule HBHC.**

Descripteur	HBHC neutre	HBHC protoné
Énergie optimisée (Hartree)	-624,541	-624,973
EHOMO (eV)	-7,327	-8,457
ELUMO (eV)	-0,384	-2,063
Gap (HOMO-LUMO) (eV)	6,943	6,394
I (eV)	7,327	8,457
A (eV)	0,384	2,063
$\eta$ (eV)	3,472	3,197
$\chi$ (eV)	3,855	5,260
$\sigma$ (eV)	0,288	0,313
$\omega$ (eV)	2,140	4,327
$\varepsilon$ (eV)	0,467	0,231
$\Delta N_{110} = \frac{\chi_{Fe_{110}} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe_{110}} + \eta)}$	0,139	-0,069

Le gap HOMO-LUMO se resserre, passant de 6,943 eV dans la forme neutre à 6,394 eV dans la forme protonée. Un gap HOMO-LUMO plus faible signifie généralement une réactivité chimique plus élevée et une excitation électronique plus facile, rendant la molécule plus susceptible de participer à des interactions chimiques avec la surface métallique [46].

Concernant le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A), les deux paramètres augmentent lors de la protonation (I : 7,327  $\rightarrow$  8,457 eV ; A : 0,384  $\rightarrow$  2,063 eV). Un potentiel

d'ionisation plus élevée indique que la molécule protonée est plus résistante à la perte d'électrons, tandis que l'affinité électronique accrue confirme sa capacité renforcée à accepter des électrons [47].

La dureté chimique ( $\eta$ ) diminue légèrement, passant de 3,472 eV pour la forme neutre à 3,197 eV pour la forme protonée. Une dureté plus faible est associée à une réactivité plus élevée, ce qui suggère que le HBHC protoné est plus actif chimiquement et peut interagir plus facilement avec la surface Fe (110) [48].

L'électronégativité ( $\chi$ ) augmente de 3,855 eV à 5,260 eV avec la protonation, reflétant une tendance plus forte de la forme protonée à attirer les électrons. Ceci est confirmé par le potentiel chimique ( $\epsilon$ ), qui devient plus négatif lors de la protonation (-3,855  $\rightarrow$  -5,260 eV), indiquant une plus grande propension à acquérir des électrons de l'environnement.<sup>78</sup> La douceur chimique ( $\sigma$ ), inverse de la dureté, augmente de 0,288 eV (neutre) à 0,313 eV (protoné), renforçant l'observation selon laquelle la forme protonée est plus réactive [49].

Une augmentation notable est observée dans l'indice d'électrophilie ( $\omega$ ), qui double presque, passant de 2,140 eV dans la forme neutre à 4,327 eV dans la forme protonée. Cette hausse substantielle montre que le HBHC protoné est un électrophile beaucoup plus fort, ce qui le rend plus efficace pour interagir avec les sites riches en électrons sur la surface du fer [50]. La fraction de transfert d'électrons ( $\Delta N_{110}$ ) passe d'une valeur positive (0,139) dans la forme neutre à une valeur négative (-0,069) dans la forme protonée. Une  $\Delta N_{110}$  positive suggère un transfert d'électrons de l'inhibiteur vers le métal, tandis qu'une valeur négative indique l'inverse [51].

Ce changement implique que la direction et le mécanisme du transfert de charge sont affectés par la protonation, ce qui pourrait influencer le mode d'adsorption et l'efficacité de l'inhibition.<sup>81</sup> Ces modifications sont susceptibles d'améliorer l'adsorption de la molécule protonée sur la surface Fe (110), améliorant ainsi ses performances en tant qu'inhibiteur de corrosion, notamment en milieu acide où les espèces protonées prédominent.

Il est important de souligner que ces descripteurs théoriques présentent une bonne corrélation avec les tendances expérimentales d'inhibition. La valeur relativement élevée d' $E_{\text{HOMO}}$  pour la forme neutre soutient une efficacité inhibitrice modérée dans des conditions proches de la neutralité, où le transfert d'électrons de l'HBHC vers le fer est favorisé. En

revanche, la forme protonée présente une valeur  $E_{LUMO}$  beaucoup plus faible, un écart énergétique plus étroit ainsi qu'un indice d'électrophilie plus élevé, autant de caractéristiques qui renforcent sa capacité à accepter la densité électronique provenant de la surface du fer par rétro-donation.

Ce double mécanisme de transfert de charge, mis en évidence par la variation du paramètre  $\Delta N$  de valeurs positives à négatives, explique l'adsorption plus forte et plus stable de la forme protonée de l'HBHC observée expérimentalement, et par conséquent, sa performance inhibitrice supérieure en milieu acide.

#### V.4.3. Fonctions de Fukui et cartographie du potentiel électrostatique

Les fonctions de Fukui, la différence de densité de charge (CDD) et les cartes du potentiel électrostatique (ESP) ont été utilisées pour identifier les principaux sites réactifs et visualiser les motifs locaux de réactivité.

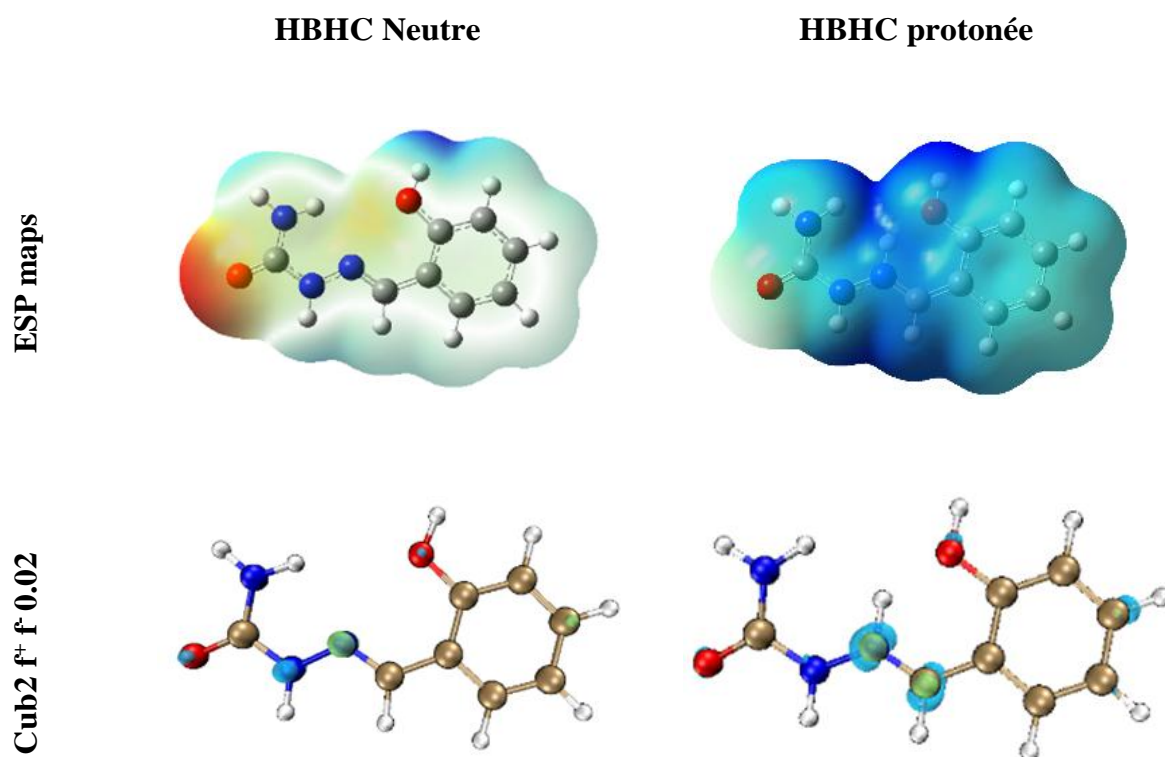


Fig.V.13. Cartes du potentiel électrostatique (ESP) et distributions des fonctions de Fukui ( $f^+$  et  $f^-$ ) pour les formes neutre et protonée de HBHC.

Ces analyses permettent de préciser les régions préférentielles d'adsorption ainsi que les changements électroniques induits par la protonation (voir Tableau V.6 et Fig. V.13).

Comme indiqué dans le Tableau V.6, les atomes N(10) et O(12) de la molécule neutre de HBHC présentent le caractère nucléophile le plus élevé ( $f^- = 0,1171$  et  $0,1065$ ), ce qui en fait des sites probables de donation d'électrons. En revanche, l'atome N(9) manifeste le comportement électrophile le plus fort ( $f^+ = 0,1192$ ). Après protonation, tous les atomes clés (N(9), C(2), O(12)) montrent un comportement électrophile prononcé (valeurs de  $f^+$  allant jusqu'à  $0,1105$ ) ainsi que des valeurs positives de CDD, indiquant une capacité accrue à accepter des électrons [52].

**Tableau V.6. Fonctions de Fukui et valeurs de différence de densité de charge (CDD) pour les atomes sélectionnés dans les formes neutre et protonée de HBHC.**

Molécule	Atome	$f^-$ (Nucléophile)	$f^+$ (Électrophile)	CDD
<b>HBHC</b>	N(10)	0.1171	0.0272	-0.0899
	O(12)	0.1065	0.0687	-0.0378
	N(9)	0.0577	0.1192	0.0614
<b>HBHC<sup>+</sup></b>	N(9)	-0.1951	0.1105	0.3056
	C(2)	-0.1971	0.0875	0.2847
	O(12)	-0.1386	0.0694	0.2079

Comme illustré à la Fig.V.13, les cartes ESP mettent en évidence une redistribution de la densité électronique, avec des régions nucléophiles concentrées autour de N(10) et O(12) dans la forme neutre, et un potentiel positif renforcé autour de N(9) et C(2) dans la forme protonée. Ces résultats indiquent que la protonation améliore la capacité de la molécule à interagir avec la surface Fe (110) via ses centres électrophiles, soutenant un mécanisme d'adsorption forte et sélective. Un tel comportement est favorable à l'inhibition de la corrosion en milieu acide et concorde avec les tendances rapportées pour des inhibiteurs organiques similaires [38].

#### V.4.4. Simulations de Monte Carlo

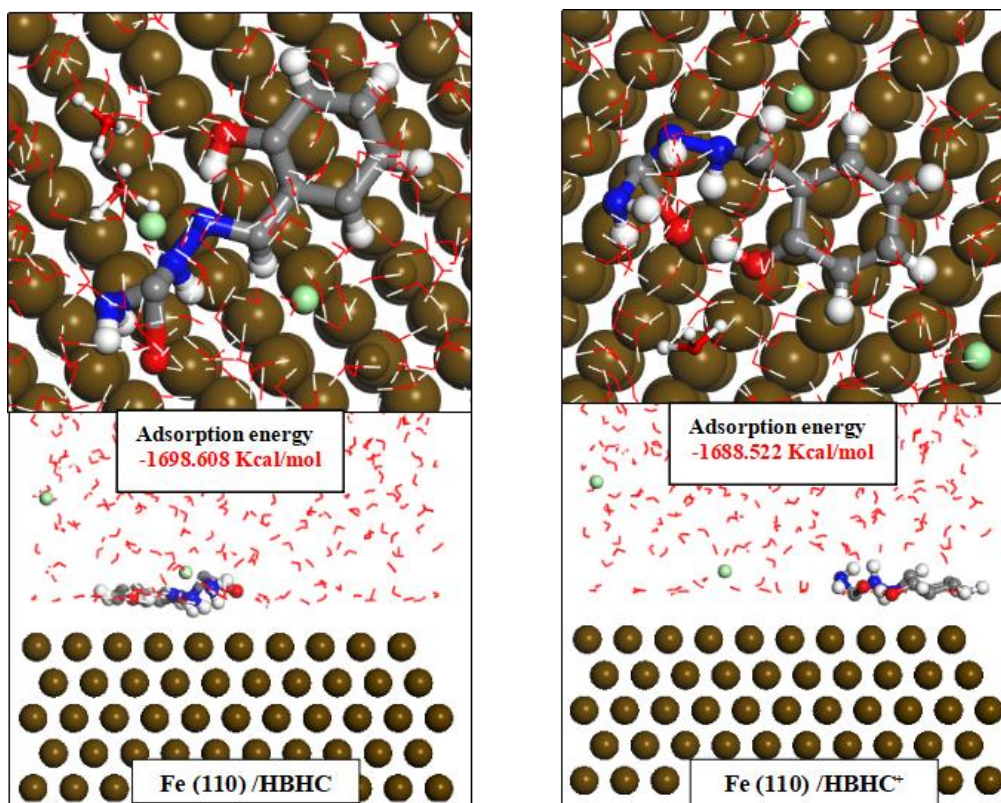
Des simulations de Monte Carlo ont été réalisées afin d'étudier le comportement d'adsorption du HBHC sur la surface Fe (110). Les principaux résultats obtenus sont résumés dans le Tableau V.7. Les simulations indiquent une forte adsorption des formes neutre et protonée du HBHC sur Fe (110). L'énergie totale est plus faible pour la forme protonée ( $-349,5307$  kcal/mol) que pour la forme neutre ( $-333,2248$  kcal/mol), ce qui traduit une plus grande stabilité. Les deux formes présentent des énergies d'adsorption fortement négatives (HBHC :  $-1698,6080$  kcal/mol ; HBHC<sup>+</sup> :  $-1688,5220$  kcal/mol), confirmant une forte liaison à la surface. La forme neutre présente une énergie d'adsorption rigide plus négative ( $-169,2090$  kcal/mol), indiquant une interaction initiale plus forte avec la surface. En revanche, la forme protonée affiche une énergie de déformation nettement plus élevée ( $-1579,5130$  kcal/mol), ce qui suggère un ajustement structural plus important lors de l'adsorption [53]. Ces résultats indiquent que les deux formes possèdent une forte affinité et une grande adaptabilité vis-à-vis de la surface, la forme protonée présentant une capacité particulièrement marquée à s'accommoder des réarrangements structuraux au cours de l'adsorption.

**Tableau V.7. Paramètres énergétiques issus des simulations de Monte Carlo pour le HBHC neutre et protoné sur la surface Fe (110) (kcal/mol).**

Structure	Énergie totale	Énergie d'adsorption	Énergie d'adsorption rigide	Énergie de déformation	dE <sub>ad</sub> /dNi
HBHC	-333,225	-1698,608	-169,209	-1529,399	-1698,608
HBHC <sup>+</sup>	-349,531	-1688,522	-109,009	-1579,513	-1688,522

#### V.4.5. Simulations de dynamique moléculaire (MD)

Des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées afin d'étudier les configurations d'adsorption et la stabilité des molécules de HBHC, sous formes neutre et protonée, sur la surface Fe (110). La Fig V.14 présente les vues de dessus et de côté des configurations d'adsorption les plus stables pour les deux formes.



**Fig.V.14. Géométries d'adsorption des formes neutre et protonée du HBHC sur la surface Fe (110) : vues de dessus et de côté issues des simulations de dynamique moléculaire (MD).**

Les formes neutre et protonée du HBHC adoptent toutes deux une orientation presque parallèle par rapport à la surface Fe (110), maximisant ainsi le contact et favorisant une adsorption forte. Les légères différences géométriques entre les deux espèces reflètent l'influence de la protonation sur leur interaction avec le substrat de fer. Les énergies d'adsorption calculées confirment la présence d'interactions fortes, les deux molécules adoptant des orientations quasi parallèles qui optimisent leur contact avec la surface métallique.

Les distances entre les principaux atomes réactifs du HBHC et la surface Fe (110), résumées dans le Tableau V.8, précisent davantage le comportement d'adsorption. Pour la forme protonée, la distance Fe–N(9) est réduite à 2,932 Å, contre 3,144 Å pour Fe–N(10) dans la forme neutre, indiquant une interaction plus forte et plus directe. De même, les distances Fe–C(2) et Fe–O(12) sont légèrement plus courtes ou comparables dans la forme protonée, ce qui confirme l'observation d'une adsorption renforcée. Ces résultats sont cohérents avec les études

antérieures, qui ont montré que la protonation améliore l'adsorption et les performances inhibitrices des inhibiteurs organiques sur les surfaces métalliques, en augmentant leur électrophilie et la force de leur interaction [53-55].

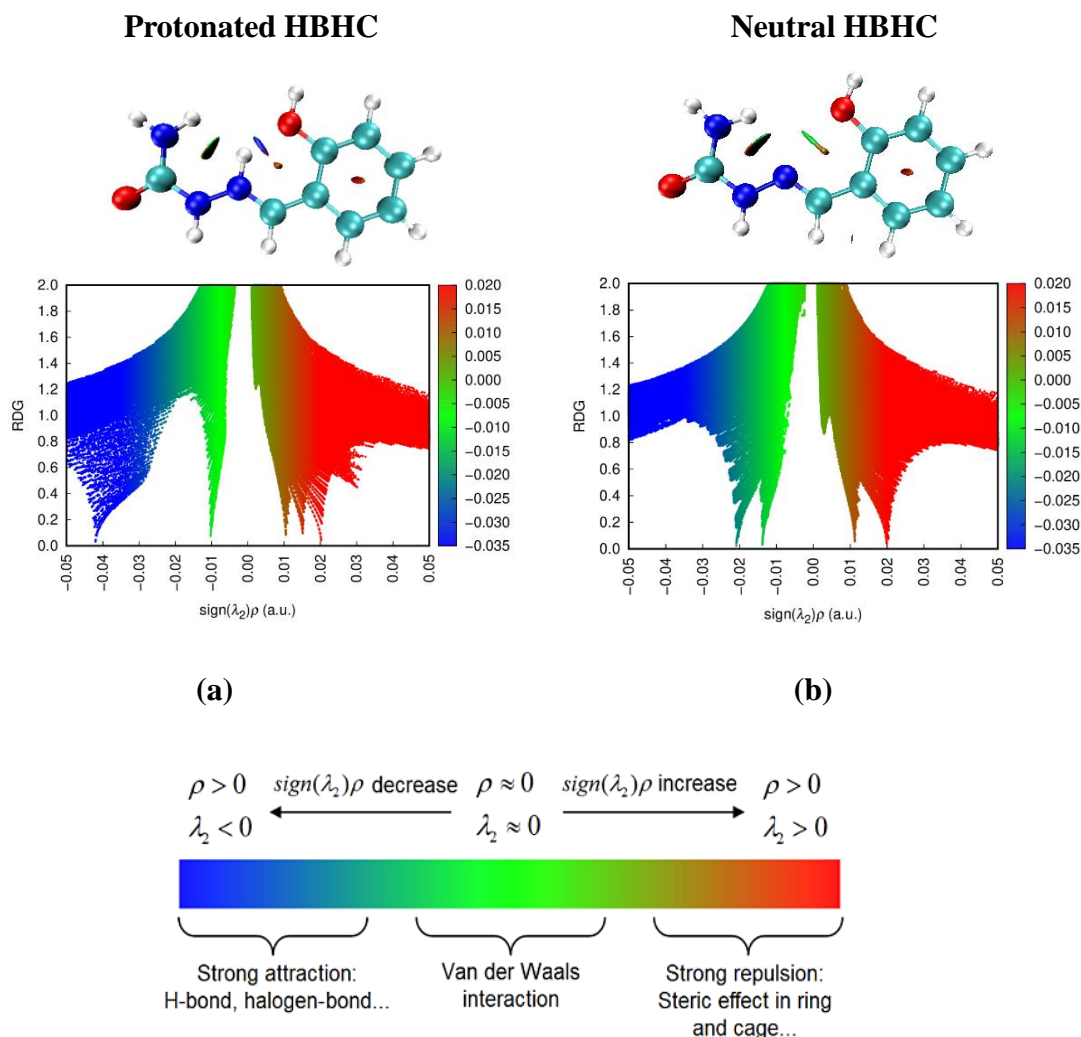
**Tableau V.8. Distances entre les principaux atomes réactifs des molécules inhibitrices protonées (HBHC<sup>+</sup>) et non protonées (HBHC) et les atomes de Fe sur la surface Fe(110).**

Molécule	Paire Fe/Atome	Distance (Å)
<b>HBHC</b>	Fe/N(10)	3,144
	Fe/O(12)	3,564
	Fe/N(9)	3,328
	Fe/C(2)	3,208
<b>HBHC<sup>+</sup></b>	Fe/N(9)	2,932
	Fe/C(2)	3,195
	Fe/O(12)	3,625

#### V.4.6. Étude des interactions non covalentes

L'analyse des interactions non covalentes (NCI), illustrée à la Fig. V.15, offre une visualisation détaillée des faibles forces intermoléculaires régissant l'adsorption des inhibiteurs HBHC, sous leurs formes neutre et protonée, sur la surface de l'acier au carbone. Les isosurfaces de RDG codées par couleur et les graphiques de dispersion caractérisent distinctement la nature et l'intensité de ces interactions au sein du système.

Après protonation, la molécule de HBHC présente une intensification des zones bleues dans le diagramme RDG, avec des valeurs de signe ( $\lambda_2$ )  $\rho$  s'étendant jusqu'à - 0,025 a.u. et des maxima de RDG atteignant environ 1,8. Cette augmentation traduit des liaisons hydrogène plus fortes et plus nombreuses, en particulier autour des centres azotés protonés, qui agissent comme des sites électrophiles efficaces pour interagir avec la surface de l'acier riche en électrons<sup>77</sup>. Les zones vertes, correspondant aux interactions de van der Waals, restent bien réparties, soutenant une adsorption stable, tandis que les zones rouges de répulsion stérique n'augmentent pas de manière significative, confirmant que la protonation n'entraîne pas de gêne spatiale notable.



**Fig.V. 15. Comparative NCI (RDG) Isosurfaces and Scatter Plots for Protonated and Neutral HBHC Inhibitors.**

D'un point de vue quantitatif, l'intervalle de valeurs de signe ( $\lambda_2$ )  $\rho$  compris entre - 0,035 et 0,020 a.u. observé pour les deux formes de HBHC, illustre un équilibre harmonieux entre interactions attractives et répulsives. La prédominance des zones bleues et vertes, associée à la faible présence de zones rouges, met en évidence un profil d'adsorption favorable du HBHC, garantissant une couverture de surface robuste et une inhibition efficace des espèces corrosives.

L'analyse confirme que les molécules neutres et protonées de HBHC forment des couches protectrices stables sur l'acier doux, en maximisant les liaisons hydrogène et les interactions de van der Waals tout en minimisant la répulsion stérique. La forme protonée, en particulier, renforce la force d'adsorption, ce qui est avantageux pour l'inhibition de la corrosion en milieu

acide. Ces résultats sont cohérents avec les tendances observées dans les diagrammes RDG et confortent les principes de conception moléculaire d'inhibiteurs organiques de corrosion performants.

### V.5. Mécanisme d'inhibition proposé

Le mécanisme illustré présenté dans la Fig.V.16 représente le comportement d'adsorption de l'inhibiteur HBHC sur une surface de fer ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ), montrant à la fois les formes neutre et protonée de la molécule. Deux processus principaux gouvernent l'interaction du HBHC avec la surface métallique : l'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption physique (physisorption).

L'adsorption chimique du HBHC sur la surface métallique se produit principalement par des interactions de transfert d'électrons entre les atomes ou groupes riches en électrons de la molécule HBHC et les orbitales  $d$  du fer (Fe). Premièrement, les doublets non liants ( $n$ ) des hétéroatomes tels que l'azote (présent dans les groupes  $-\text{NH}-\text{NH}-$  et les fonctions amide) et l'oxygène (provenant des groupes hydroxyle et carbonyle) donnent de la densité électronique aux orbitales  $d$  vacantes du fer ( $n \rightarrow d$ ), représentés par des flèches bleues pleines. Deuxièmement, les électrons  $\pi$  délocalisés des cycles aromatiques benzéniques interagissent avec la surface de Fe en donnant de la densité électronique aux orbitales  $d$  du métal ( $\pi \rightarrow d$ ), illustrés par des lignes noires en pointillé, à travers des mécanismes tels que la rétro-donation  $\pi$  ( $\pi$ -backbonding) ou la formation de complexe  $\pi$  ( $\pi$ -complex formation).

Enfin, il existe un processus de rétro-donation dans lequel les électrons des orbitales  $d$  du fer sont rétrodonnés dans les orbitales antibondantes  $\pi^*$  de HBHC ( $d \rightarrow \pi^*$ ), représenté par des lignes vertes en pointillé, ce qui stabilise davantage le complexe métal-inhibiteur en renforçant l'interaction avec un caractère covalent partiel.

D'autre part, l'adsorption physique implique des attractions électrostatiques entre les ions  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  positivement chargés présents à la surface métallique et les régions négativement chargées ou polaires de l'inhibiteur, telles que les atomes porteurs de doublets non liants ou les groupes déprotonés. Ces interactions sont illustrées par des lignes rouges en pointillé. Bien que plus faible que la chimisorption, la physisorption peut faciliter la liaison initiale, en particulier aux premiers stades de l'inhibition.



## V.6. Analyse ADMET de l'inhibiteur de corrosion HBHC

L'évaluation ADMET de HBHC et HBHC<sup>+</sup> a été réalisée afin de déterminer leur pertinence en tant qu'inhibiteurs de corrosion, à la fois du point de vue de la sécurité et de la performance. L'analyse s'est concentrée sur les paramètres les plus pertinents pour les applications industrielles et environnementales, notamment la toxicité humaine et aquatique, la solubilité dans l'eau, la stabilité chimique et la bioaccumulation. Ces propriétés offrent une vue d'ensemble complète du profil de risque et de l'efficacité opérationnelle de chaque composé, garantissant que les inhibiteurs sélectionnés ne sont pas seulement efficaces dans la prévention de la corrosion, mais également sûrs pour les l'être humain et l'environnement.

Les principaux résultats liés à l'ADMET pour HBHC et HBHC<sup>+</sup> sont résumés dans le Tableau V.9. Les deux composés présentent une faible toxicité humaine prédite (hépatotoxicité, DILI, test d'Ames), indiquant un risque minimal pour la santé des êtres humains et une bonne aptitude à l'usage industriel. HBHC<sup>+</sup> présente une toxicité aquatique et une bioaccumulation légèrement inférieures, ce qui le rend plus favorable sur le plan environnemental, en particulier dans les contextes où un rejet dans les systèmes aquatiques est possible. Les deux composés restent dans des limites de toxicité acceptables, reflétant un risque environnemental modéré à faible.

Les deux inhibiteurs présentent une bonne solubilité dans l'eau ( $\log S$  entre  $-2$  et  $-3$ ), garantissant une dispersion efficace et une couverture uniforme de la surface métallique dans les systèmes industriels [56,57]. Ils sont également chimiquement stables dans les conditions opérationnelles, sans signal d'instabilité, ce qui soutient une protection anticorrosion à long terme et réduit le besoin de réapplications fréquentes. Les faibles facteurs de bioaccumulation minimisent en outre l'impact environnemental à long terme [58,59].

En résumé, HBHC et HBHC<sup>+</sup> sont des inhibiteurs de corrosion efficaces, stables et sûrs pour les applications industrielles. HBHC<sup>+</sup> est préféré dans les contextes sensibles à l'environnement en raison de sa toxicité aquatique plus faible, mais les deux composés répondent aux critères essentiels de performance opérationnelle, de sécurité des êtres humains et de protection de l'environnement.

Tableau V.9. Principales propriétés ADMET du HBHC et du HBHC<sup>+</sup>.

Propriété	HBHC	HBHC <sup>+</sup>
<b>Toxicité humaine</b>	Faible Hépatotoxicité : 0.029 DILI : 0.77 Ames : 0.417	Faible Hépatotoxicité : 0.033 DILI : 0.913 Ames : 0.407
<b>Toxicité aquatique</b>	Modérée Bioaccumulation : 0.586 LC50FM : 4.58 LC50DM : 4.318	Faible Bioaccumulation : 0.593 LC50FM : 4.474 LC50DM : 4.316
<b>Solubilité dans l'eau (log S)</b>	Bonne (-2.748)	Bonne (-2.945)
<b>Stabilité chimique</b>	Élevée Stable dans les conditions opérationnelles, aucun signal d'instabilité	Élevée Stable dans les conditions opérationnelles, aucun signal d'instabilité
<b>Bioaccumulation</b>	Faible Facteur de bioaccumulation : 0.586	Faible Facteur de bioaccumulation : 0.593

- **DILI** : Lésion hépatique induite par un médicament (*Drug-Induced Liver Injury*) ;
- **Ames** : Test de mutagénicité d'Ames ;
- **LC50FM** : Concentration létale 50 % – Poisson tête-de-boule (*Fathead Minnow*) ;
- **LC50DM** : Concentration létale 50 % – *Daphnia magna* ;
- **log S** : Logarithme de la solubilité aqueuse.

## Références bibliographiques du chapitre V

- [1] H. Lgaz et al., « Assessing corrosion inhibition characteristics of hydrazone derivatives on mild steel in HCl: Insights from electronic-scale DFT and atomic-scale molecular dynamics », *J. Mol. Liq.*, vol. 308, p. 112998, juin 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112998.
- [2] A. Acidi et al., « Examination of the main chemical components of essential oil of *Syzygium aromaticum* as a corrosion inhibitor on the mild steel in 0.5 M HCl medium », *J. Mol. Liq.*, vol. 391, p. 123423, déc. 2023, doi: 10.1016/j.molliq.2023.123423.
- [3] R. Sghyar et al., « An Investigation into the Synthesis and Characterization of Novel Tetrazole Derivatives for Application as Mild Steel Corrosion Inhibitors in a Solution of Hydrochloric Acid », *ACS Omega*, vol. 10, n° 2, p. 2069-2080, janv. 2025, doi: 10.1021/acsomega.4c08367.
- [4] H. Ferkous, S. Djellali, R. Sahraoui, Y. Benguerba, H. Behloul, et A. Çukurovali, « Corrosion inhibition of mild steel by 2-(2-methoxybenzylidene) hydrazine-1-carbothioamide in hydrochloric acid solution: Experimental measurements and quantum chemical calculations », *J. Mol. Liq.*, vol. 307, p. 112957, juin 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112957.
- [5] V. Choudhary et al., « Impact of cinnamaldehyde thiosemicarbazone on the corrosion of mild steel in 1 M and 15% HCl », *Discov. Chem.*, vol. 2, n° 1, mars 2025, doi: 10.1007/s44371-025-00112-3.
- [6] K. A. Alamry, A. Khan, J. Aslam, M. A. Hussein, et R. Aslam, « Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by the expired Ampicillin drug », *Sci. Rep.*, vol. 13, n° 1, avr. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-33519-y.
- [7] L. Chahir et al., « Experimental and theoretical approach for a better understanding of the mechanisms of adsorption and inhibition of corrosion for carbon steel by thiazolidine derivatives in 1 M HCl medium », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 26, n° 36, p. 23766-23783, 2024, doi: 10.1039/d4cp02609h.
- [8] « Gravimetric analysis and quantum chemical assessment of 4-aminoantipyrene derivatives as corrosion inhibitors », *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 11, n° 3, sept. 2022, doi: 10.17675/2305-6894-2022-11-3-17.
- [9] A. A. Alamiery, W. N. R. Wan Isahak, et M. S. Takriff, « Inhibition of Mild Steel Corrosion by 4-benzyl-1-(4-oxo-4-phenylbutanoyl)thiosemicarbazide: Gravimetric, Adsorption and Theoretical Studies », *Lubricants*, vol. 9, n° 9, p. 93, sept. 2021, doi: 10.3390/lubricants9090093.
- [10] Z. Lakbaibi et al., « Evaluation of inhibitive corrosion potential of symmetrical hydrazine derivatives containing nitrophenyl moiety in 1M HCl for C38 steel: experimental and theoretical studies », *Heliyon*, vol. 8, n° 3, p. e09087, mars 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09087.
- [11] K. Tassaoui, M. Damej, A. Molhi, A. Berisha, M. Errili, « Contribution to the corrosion inhibition of Cu–30Ni copper–nickel alloy by 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol (ATT) in 3%

- NaCl solution. Experimental and theoretical study (DFT, MC and MD) », *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 11, n° 1, mars 2022, doi: 10.17675/2305-6894-2022-11-1-12.
- [12] M. S. S. Carranza, Y. I. A. Reyes, E. C. Gonzales, D. P. Arcon, et F. C. Franco, « Electrochemical and quantum mechanical investigation of various small molecule organic compounds as corrosion inhibitors in mild steel », *Heliyon*, vol. 7, n° 9, p. e07952, sept. 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e07952.
- [13] S. K. Gupta et al., « Electrochemical, surface morphological and computational evaluation on carbohydrazide Schiff bases as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium », *Sci. Rep.*, vol. 13, n° 1, p. 15108, sept. 2023, doi: 10.1038/s41598-023-41975-9.
- [14] « Application of electrochemical impedance spectroscopy technology to evaluate passivation performance of film forming and adsorption types corrosion inhibitors », *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 11, n° 3, sept. 2022, doi: 10.17675/2305-6894-2022-11-3-23.
- [15] R. A. El-Nagar, N. A. Khalil, Y. Atef, M. I. Nessim, et A. Ghanem, « Evaluation of ionic liquids based imidazolium salts as an environmentally friendly corrosion inhibitors for carbon steel in HCl solutions », *Sci. Rep.*, vol. 14, n° 1, p. 1889, janv. 2024, doi: 10.1038/s41598-024-52174-5.
- [16] S. M. Gateman, O. Gharbi, H. Gomes De Melo, K. Ngo, M. Turmine, et V. Vivier, « On the use of a constant phase element (CPE) in electrochemistry », *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 36, p. 101133, déc. 2022, doi: 10.1016/j.coelec.2022.101133.
- [17] S. Holm, T. Holm, et Ø. G. Martinsen, « Simple circuit equivalents for the constant phase element », *PLOS ONE*, vol. 16, n° 3, p. e0248786, mars 2021, doi: 10.1371/journal.pone.0248786.
- [18] N. Betti, A. A. Al-Amiery, W. K. Al-Azzawi, et W. N. R. W. Isahak, « Corrosion inhibition properties of schiff base derivative against mild steel in HCl environment complemented with DFT investigations », *Sci. Rep.*, vol. 13, n° 1, juin 2023, doi: 10.1038/s41598-023-36064-w.
- [19] O. M. A. Khamaysa et al., « Enhanced corrosion inhibition of carbon steel in HCl solution by a newly synthesized hydrazone derivative: Mechanism exploration from electrochemical, XPS, and computational studies », *J. Mol. Liq.*, vol. 315, p. 113805, oct. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113805.
- [20] D. M. Jamil, H. S. Aljibori, et A. Alamiery, « Electrochemical analysis of 5-Nitro-2-furaldehyde semicarbazone as a mild steel corrosion inhibitor in corrosive solution: An EIS, adsorption and SEM study », *Results Chem.*, vol. 15, p. 102193, mai 2025, doi: 10.1016/j.rechem.2025.102193.
- [21] J. P. Sheehan et T. M. Phan, « Phosphorothioate Oligonucleotides Inhibit the Intrinsic Tenase Complex by an Allosteric Mechanism », *Biochemistry*, vol. 40, n° 16, p. 4980-4989, avr. 2001, doi: 10.1021/bi002396x.
- [22] A. Toghan, H. S. Gadow, A. Fawzy, H. Alhussain, et H. Salah, « Adsorption Mechanism, Kinetics, Thermodynamics, and Anticorrosion Performance of a New Thiophene

- Derivative for C-Steel in a 1.0 M HCl: Experimental and Computational Approaches », *Metals*, vol. 13, n° 9, p. 1565, sept. 2023, doi: 10.3390/met13091565.
- [23] M. Goyal et al., « Interfacial adsorption behavior of quaternary phosphonium based ionic liquids on metal-electrolyte interface: Electrochemical, surface characterization and computational approaches », *J. Mol. Liq.*, vol. 298, p. 111995, janv. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111995.
- [24] S. C. Ikpeseni, H. I. Owamah, K. Owebor, E. S. Ameh, S. O. Sada, et E. Oturo, « Corrosion Inhibition Efficiency, Adsorption and Thermodynamic Studies of Ocimum Gratissimum on Carbon Steel in 2 M Sodium Chloride Solution », *J. Bio-Tribo-Corros.*, vol. 7, n° 3, p. 84, sept. 2021, doi: 10.1007/s40735-021-00505-8.
- [25] M. A. Bedair, « A novel coumarin-azo Schiff base for dual corrosion inhibition for steel in acidic environments and anti-SRB protection: Experimental and computational insights », *Results Surf. Interfaces*, vol. 19, p. 100511, mai 2025, doi: 10.1016/j.rsurfi.2025.100511.
- [26] R. H. Fowler, « A Statistical Derivation of Langmuir's Adsorption Isotherm », *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, vol. 31, n° 2, p. 260-264, avr. 1935, doi: 10.1017/s0305004100013359.
- [27] H. N. Tran, « Improper Estimation of Thermodynamic Parameters in Adsorption Studies with Distribution Coefficient  $K_D$  ( $q_e/C_e$ ) or Freundlich Constant ( $K_F$ ): Considerations from the Derivation of Dimensionless Thermodynamic Equilibrium Constant and Suggestions », *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 2022, janv. 2022, doi: 10.1155/2022/5553212.
- [28] M. Oubaaqa et al., « Insight into the corrosion inhibition of new amino-acids as efficient inhibitors for mild steel in HCl solution: Experimental studies and theoretical calculations », *J. Mol. Liq.*, vol. 334, p. 116520, juill. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.116520.
- [29] R. Aslam et al., « Corrosion inhibition of steel using different families of organic compounds: Past and present progress », *J. Mol. Liq.*, vol. 348, p. 118373, févr. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2021.118373.
- [30] L. K. M. O. Goni, I. Y. Yaagoob, M. A. J. Mazumder, et S. A. Ali, « Synergistic effect of KI on the corrosion inhibition of a poly(diallylammonium chloride)-based cyclocopolymer containing bis-cationic motifs for mild steel corrosion in 20% formic acid », *RSC Adv.*, vol. 14, n° 14, p. 9725-9746, 2024, doi: 10.1039/d3ra08959b.
- [31] R. Jalab et al., « Eco-friendly pyridine-derivatives for corrosion inhibition of carbon steel during acidic treatments: mechanistic insights from electrochemical, surface, and computational studies », *Discov. Appl. Sci.*, vol. 6, n° 12, nov. 2024, doi: 10.1007/s42452-024-06289-z.
- [32] E. Ech-chihbi et al., « Corrosion inhibition performance and adsorption mechanism of new synthesized symmetrical diarylidenacetone-based inhibitor on C38 steel in 15 % HCl medium: Theoretical insight and experimental validation », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 702, p. 135073, déc. 2024, doi: 10.1016/j.colsurfa.2024.135073.

- [33] A.-R. El-Sayed, M. M. El-Hendawy, M. S. El-Mahdy, F. S. M. Hassan, et A. E. Mohamed, « The inhibitive action of 2-mercaptobenzothiazole on the porosity of corrosion film formed on aluminum and aluminum–titanium alloys in hydrochloric acid solution », *Sci. Rep.*, vol. 13, n° 1, mars 2023, doi: 10.1038/s41598-023-31795-2.
- [34] K. Khanari et al., « 2-Amino-6-methylbenzothiazole as corrosion inhibitor for low carbon steel in acidic solution: Experimental and theoretical studies », *Results Chem.*, vol. 13, p. 101922, janv. 2025, doi: 10.1016/j.rechem.2024.101922.
- [35] X. Zhang, Y. Zhang, Y. Su, X. Wang, et R. Lv, « Synthesis and Corrosion Inhibition Performance of Mannich Bases on Mild Steel in Lactic Acid Media », *ACS Omega*, vol. 7, n° 36, p. 32208-32224, sept. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c03545.
- [36] M. Akbari Shahmirzadi et M. Azadi, « A new study on the corrosion inhibition mechanism of green walnut husk extract as an agricultural waste for steel protection in HCl solution », *Heliyon*, vol. 10, n° 9, p. e29962, mai 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e29962.
- [37] A. G. Sayed, A. M. Ashmawy, W. E. Elgammal, S. M. Hassan, et M. A. Deyab, « Synthesis, description, and application of novel corrosion inhibitors for CS AISI1095 in 1.0 M HCl based on benzoquinoline derivatives », *Sci. Rep.*, vol. 13, n° 1, août 2023, doi: 10.1038/s41598-023-39714-1.
- [38] L. Adlani et al., « Adsorption and Inhibition Mechanisms of New Pyrazole Derivatives for Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solutions Based on Experimental, Computational, and Theoretical Calculations », *ACS Omega*, vol. 9, n° 12, p. 13746-13763, mars 2024, doi: 10.1021/acsomega.3c08282.
- [39] S. Malinowski, M. Wróbel, et A. Wozuk, « Quantum Chemical Analysis of the Corrosion Inhibition Potential by Aliphatic Amines », *Materials*, vol. 14, n° 20, p. 6197, oct. 2021, doi: 10.3390/ma14206197.
- [40] A. A. Al-Saadi, « Understanding the Influence of Electron-Donating and Electron-Withdrawing Substituents on the Anticorrosive Properties of Imidazole: A Quantum-Chemical Approach », *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 45, n° 1, p. 153-166, janv. 2020, doi: 10.1007/s13369-019-04167-0.
- [41] H. Hu et al., « In Situ Spectroscopies Unraveling the Molecular Mechanisms of H<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> on Pyridine Inhibition of Low-Carbon Steel Corrosion », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 16, n° 15, p. 3679-3688, avr. 2025, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5c00396.
- [42] O. E. Oyeneyin, N. D. Ojo, N. Ipinloju, E. B. Agbaffa, et A. V. Emmanuel, « Investigation of the corrosion inhibition potentials of some 2-(4-(substituted)arylidene)-1H-indene-1,3-dione derivatives: density functional theory and molecular dynamics simulation », *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 11, n° 1, p. 132, oct. 2022, doi: 10.1186/s43088-022-00313-0.
- [43] P. Geerlings, F. De Proft, et W. Langenaeker, « Conceptual Density Functional Theory », *Chem. Rev.*, vol. 103, n° 5, p. 1793-1874, mai 2003, doi: 10.1021/cr990029p.
- [44] B. El Ibrahimy, « Atomic-scale investigation onto the inhibition process of three 1,5-benzodiazepin-2-one derivatives against iron corrosion in acidic environment », *Colloid*

- Interface Sci. Commun., vol. 37, p. 100279, juill. 2020, doi: 10.1016/j.colcom.2020.100279.
- [45] E. H. El Assiri et al., « Development and validation of QSPR models for corrosion inhibition of carbon steel by some pyridazine derivatives in acidic medium », *Heliyon*, vol. 6, n° 10, p. e05067, oct. 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e05067.
- [46] J. Ebrahimian, M. Khayatkashani, N. Soltani, Q. A. Yousif, et M. Salavati-Niasari, « Catechin mediated green synthesis of Au nanoparticles: Experimental and theoretical approaches to the determination HOMO-LUMO energy gap and reactivity indexes for the (+)-epicatechin (2S, 3S) », *Arab. J. Chem.*, vol. 15, n° 5, p. 103758, mai 2022, doi: 10.1016/j.arabjc.2022.103758.
- [47] N. Q. Su et X. Xu, « Perturbation theory made efficient and effective for predictions of ionization potential and electron affinity », *J. Chem. Phys.*, vol. 154, n° 17, mai 2021, doi: 10.1063/5.0047956.
- [48] R. A. Miranda-Quintana et al., « Molecular interactions from the density functional theory for chemical reactivity: Interaction chemical potential, hardness, and reactivity principles », *Front. Chem.*, vol. 10, juill. 2022, doi: 10.3389/fchem.2022.929464.
- [49] Hadisaputra, S.; Purwoko, A.; Wajdi, F.; Sumarlan, I.; Hamdiani, S., « Theoretical study of the substituent effect on corrosion inhibition performance of benzimidazole and its derivatives », *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, vol. 8, n° 3, sept. 2019, doi: 10.17675/2305-6894-2019-8-3-15.
- [50] D. S. Chauhan, M. A. J. Mazumder, M. A. Quraishi, et K. R. Ansari, « Chitosan-cinnamaldehyde Schiff base: A bioinspired macromolecule as corrosion inhibitor for oil and gas industry », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 158, p. 127-138, sept. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.04.200.
- [51] H. Lgaz, A. Aldalbahi, et H.-S. Lee, « Atomic-Level Insights into the Adsorption of Methyl-Substituted Quinoxalinones on Fe(110): A Dispersion-Corrected DFT Analysis », *Molecules*, vol. 29, n° 21, p. 5123, oct. 2024, doi: 10.3390/molecules29215123.
- [52] K. Kousar et al., « Corrosion inhibition in acidic environments: key interfacial insights with photoelectron spectroscopy », *Faraday Discuss.*, vol. 236, p. 374-388, 2022, doi: 10.1039/d1fd00106j.
- [53] Y. H. Azeez, D. M. Mamand, R. A. Omer, A. H. Awla, et K. A. Omar, « Investigation of corrosion inhibition and adsorption properties of quinoxaline derivatives on metal surfaces through DFT and Monte Carlo simulations », *Corros. Rev.*, vol. 42, n° 6, p. 775-793, déc. 2024, doi: 10.1515/corrrev-2024-0007.
- [54] X.-L. Li et al., « Adsorption and corrosion inhibition performance of two planar rigid pyridinecarboxaldehyde-based double Schiff bases for mild steel in HCl solution: Experimental and computational investigations », *J. Mol. Liq.*, vol. 355, p. 118926, juin 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.118926.
- [55] M. Murmu, N. C. Murmu, M. Ghosh, et P. Banerjee, « Density functional theory, Monte Carlo simulation and non-covalent interaction study for exploring the adsorption and corrosion inhibiting property of double azomethine functionalised organic molecules », *J.*

Adhes. Sci. Technol., vol. 36, n° 23-24, p. 2732-2760, déc. 2022, doi: 10.1080/01694243.2022.2057104.

- [56] R. G. M. D. A. Macedo, N. D. N. Marques, J. Tonholo, et R. D. C. Balaban, « Water-soluble carboxymethylchitosan used as corrosion inhibitor for carbon steel in saline medium », *Carbohydr. Polym.*, vol. 205, p. 371-376, févr. 2019, doi: 10.1016/j.carbpol.2018.10.081.
- [57] C. N. A. Azmi et al., « Potential of water-soluble chitosan Schiff bases extracted from *Metapenaeus dobsoni* shells as effective corrosion inhibitors », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 282, p. 137200, déc. 2024, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2024.137200.
- [58] C. Verma, S. Dubey, R. Bose, A. Alfantazi, E. E. Ebenso, et K. Y. Rhee, « Zwitterions and betaines as highly soluble materials for sustainable corrosion protection: Interfacial chemistry and bonding with metal surfaces », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 324, p. 103091, févr. 2024, doi: 10.1016/j.cis.2024.103091.
- [59] R. Ganjoo, S. Sharma, C. Verma, M. A. Quraishi, et A. Kumar, « Heteropolysaccharides in sustainable corrosion inhibition: 4E (Energy, Economy, Ecology, and Effectivity) dimensions », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 235, p. 123571, avr. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123571.

# **Conclusion Générale**

### 1. Conclusion générale

L'ensemble des travaux réalisés dans le cadre de cette étude a permis d'évaluer l'efficacité anticorrosion de deux types d'inhibiteurs : un nano-inhibiteur Ln-ZnO NPs biosynthétisés à partir de l'extrait de *Laurus Nobilis* et un inhibiteur organique(E)-2-((2-hydroxybenzylidène)) hydrazine-1-carboxamide (HBHC), appliqués à la protection de l'acier doux A179 dans un milieu acide 1M HCl. Les résultats obtenus ont mis en évidence que les deux inhibiteurs présentent des performances remarquables, mais selon des mécanismes d'action distincts.

L'étude menée a permis de démontrer que les nanoparticules LN-ZnO constituent un inhibiteur de corrosion écologique et hautement performant pour l'acier au carbone A179 en milieu acide (HCl 1 M). L'analyse FTIR a confirmé la formation de ZnO par la présence de la bande caractéristique Zn-O à  $429\text{ cm}^{-1}$ . De plus, la présence de bandes organiques indique que les bioactifs de *Laurus Nobilis* participent à la formation et à la stabilisation des nanoparticules de ZnO.

Les études électrochimiques, réalisées par polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique, ont révélé que le LN-ZnO agit selon un mécanisme d'inhibition mixte. À la concentration optimale de 150 ppm, l'efficacité atteint 99,07%, confirmant la formation d'un film protecteur à la surface du métal. Les essais d'immersion prolongée ont mis en évidence la stabilité exceptionnelle de ce film inhibiteur, L'efficacité d'inhibition, maintenue entre 98,50 % et 99,53 % sur la période de 1 à 30 jours, témoigne de la remarquable durabilité du système protecteur formé.

Par ailleurs, l'analyse du comportement d'adsorption a montré que le processus suit le modèle de Langmuir combinant des interactions physiques et chimiques, assurant une adhésion solide et durable du film à la surface métallique. Les observations MEB-EDX et la cartographie élémentaire ont confirmé la formation d'une couche compacte et continue, riche en Zn, O et C, agissant comme une barrière efficace contre la pénétration des ions chlorure.

En somme, les nanoparticules LN-ZnO se distinguent par leur haute efficacité, leur stabilité à long terme et leur caractère écologique, offrant une protection quasi totale de l'acier au carbone A179 en milieu acide. Ces résultats démontrent le potentiel prometteur du LN-ZnO comme inhibiteur de corrosion vert, durable et respectueux de l'environnement.

L'étude de l'inhibiteur organique démontre la forte performance anticorrosion du (E)-2-((2-hydroxybenzylidène)) hydrazine-1-carboxamide (HBHC) en tant que nouvel inhibiteur pour l'acier A179 dans une solution de HCl 1 M. Les mesures électrochimiques ont confirmé son efficacité optimale à 200 ppm, avec une efficacité de 94.50% par PPD et 93.33% par SIE, et ont révélé un comportement d'inhibition de type mixte. L'adsorption suit l'isotherme de Langmuir, impliquant à la fois des interactions physiques et chimiques à travers les hétéroatomes.

Les tests d'immersion à long terme ont mis en évidence la stabilité du film protecteur, avec une efficacité atteignant 97,6 % à 30 jours. Les analyses de surface (SEM-EDX) ont confirmé la formation d'une couche protectrice, tandis que les études théoriques (DFT et dynamique moléculaire) ont montré une forte affinité du HBHC et de sa forme protonée envers la surface de l'acier. De plus, l'analyse ADMET a confirmé son profil favorable en matière de sécurité et d'impact environnemental.

La remarquable performance anticorrosion du HBHC souligne son potentiel pour des applications pratiques dans des environnements acides. Son efficacité élevée à faible concentration et sa stabilité à long terme le rendent particulièrement adapté à la protection des canalisations et des équipements en acier utilisés dans les industries pétrolières et gazières, ainsi que dans les systèmes de traitement chimique. En outre, son profil ADMET favorable suggère que le HBHC peut constituer une alternative plus sûre et plus durable aux inhibiteurs conventionnels toxiques.

En conclusion, LN-ZnO et HBHC se révèlent être des inhibiteurs hautement performants et durables, offrant une protection respectueuse de l'environnement pour l'acier doux dans des environnements acides industriels.

## 2. Recommandations pour des recherches futures

Dans la continuité de ce travail, plusieurs axes de recherche peuvent être envisagés :

### ➤ Pour nano-inhibiteur LN-ZnO NPS

Afin d'approfondir la compréhension des mécanismes d'inhibition et d'optimiser les performances des nanoparticules LN-ZnO :

- Une caractérisation approfondie des nanoparticules LN-ZnO sera réalisée afin de déterminer leur masse efficace ( $M_{\text{eff}}$ ) et d'identifier précisément les molécules de capping. Cette analyse permettra de quantifier la fraction minérale réellement active et de mieux comprendre le rôle des espèces organiques dans la stabilité du système.
- Parallèlement, la détermination rigoureuse de l'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ) fournira des informations clés sur la nature et l'intensité des interactions entre les nanoparticules et la surface métallique. Ces données serviront de base pour établir une corrélation fiable entre les paramètres thermodynamiques et l'efficacité d'inhibition de la corrosion.
- Enfin, ces résultats expérimentaux permettront d'orienter des études théoriques avancées, notamment via la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la dynamique moléculaire, afin de modéliser à l'échelle atomique les mécanismes d'inhibition et de mieux comprendre l'interaction nanoparticules/métal.
- Évaluations toxicologiques et environnementales (ADMET) visant à estimer la sécurité d'emploi, la biodégradabilité et l'impact écologique des inhibiteurs biosynthétisés, en vue d'une utilisation durable et respectueuse de l'environnement.
- Élargissement des études d'efficacité inhibitrice à d'autres métaux tels que le cuivre et l'aluminium, ainsi qu'à divers milieux corrosifs, afin d'évaluer la polyvalence, la sélectivité et la robustesse du système inhibiteur.
- Exploration des propriétés biologiques des nanoparticules LN-ZnO, notamment leurs activités antioxydantes, antibactériennes et éventuellement anticancéreuses, afin d'envisager de nouvelles applications dans les domaines biomédical, pharmaceutique et environnemental.

### ➤ Pour l'inhibiteur HBHC

- Élargissement des études d'efficacité inhibitrice à d'autres métaux tels que le cuivre et l'aluminium, ainsi qu'à divers milieux corrosifs.