

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université du 20 août 1955 – SKIKDA

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : Chimie Organique

Présenté par :

BOUDJOGHRA HOCINE

**Simulation et validation d'un inhibiteur écologique
de corrosion pour application industriel**

Encadreur :

Dr : Chekkal Faiza.

Co-encadreur :

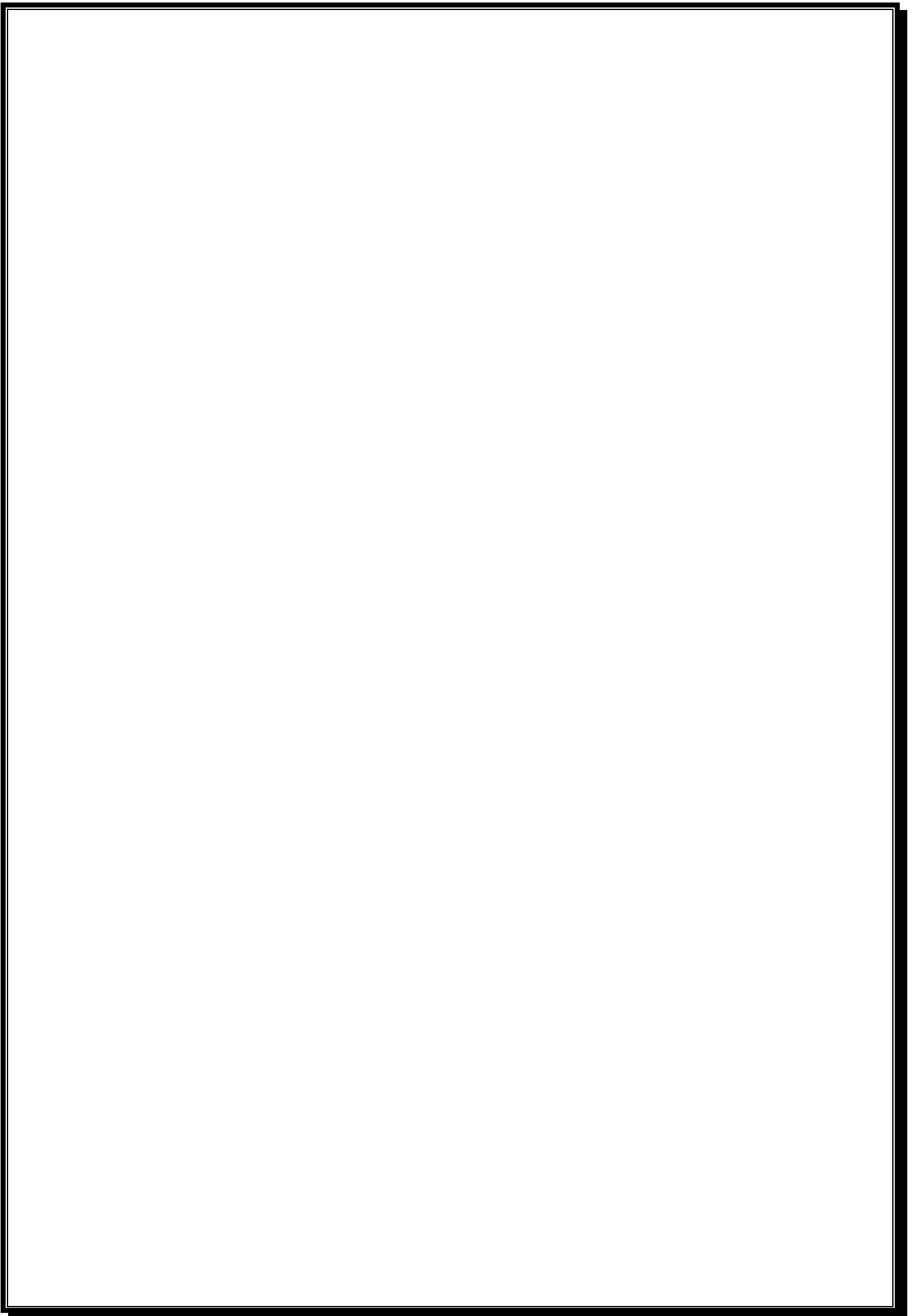
Dr : Benaissa Amina

Devant le jury :

Examinatrice Dr : Yahia Wassila.

présidente Dr : Melais Nedjma

Année universitaire : 2024/2025.



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents, pour leur amour inconditionnel, leurs sacrifices et leurs prières incessantes, qui ont toujours été ma source de force et de persévérance.

*À ma petite famille,
source de mon bonheur et de ma motivation.*

À mon épouse bien-aimée, pour son amour, sa patience et son soutien indéfectible.

À mes enfants chéris, pour la joie, l'innocence et l'énergie qu'ils m'apportent chaque jour.

À ma famille, mes frères et sœurs, pour leur affection, leur soutien et leurs encouragements constants.

À mes amis et collègues, pour leur présence, leur aide et les moments partagés durant ce parcours.

Remerciement

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.

*Je remercie tout d'abord mon encadrante **Chekkal Faiza**, pour sa disponibilité, son suivi attentif, ses précieux conseils et son orientation constante tout au long de ce travail. Son soutien scientifique et moral a été déterminant dans l'aboutissement de cette recherche.*

*Mes remerciements s'adressent également aux **enseignants et responsables** du département de chimie, pour la qualité de l'enseignement dispensé et pour m'avoir fourni les bases nécessaires à la réussite de ce projet.*

Je souhaite aussi exprimer ma reconnaissance à mes collègues et amis, pour leur soutien, leurs encouragements et les moments de partage qui ont rendu cette période plus agréable.

*Enfin, je dédie une pensée particulière à ma famille, et plus spécialement à **mes parents et ma femme** pour leur amour, leurs sacrifices et leur confiance sans faille, qui ont toujours été ma source de motivation et de persévérance.*

À toutes ces personnes, je dis merci du fond du cœur.

Introduction générale

Chapitre I : généralités sur la corrosion	
I.1.Introduction	4
I.2. Généralités sur la corrosion	4
I.3. Types de corrosion	4
I.3.1. Corrosion chimique	4
I.3.2. Corrosion électrochimique	5
I.3.3. Corrosion biologique	6
I.4. Aspect morphologique de la corrosion	6
I.4.1. Corrosion uniforme	6
I.4.2. Corrosion intergranulaire	7
I.4.3. Corrosion par piqûres	7
I.4.4. Corrosion par caverneuse	8
I.4.5. La corrosion galvanique	9
I.5. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs	9
I.5.1. Définition des Inhibiteurs de Corrosion	9
I.5.2. Propriétés des Inhibiteurs de Corrosion	9
I.5.3. Classes d'inhibiteurs	10
I.5.3.1. Classification selon la formulation des inhibiteurs	11
I.5.3.1.1 Inhibiteurs organiques	11
I.5.3.1.2. Inhibiteurs minéraux (inorganiques)	12
I.5.3.2. Classification selon la réaction électrochimique inhibée	13
I.5.3.2.1. Les inhibiteurs anodiques	13
I.5.3.2.2. Les inhibiteurs cathodiques	13
I.5.3.2.3. Les inhibiteurs mixtes	14
I.5.3.3. Classification selon leur domaine d'application	14
I.5.3.4. Classification selon le mécanisme réactionnel mis en jeu	15
I.5.3.4.1. Les inhibiteurs agissant par adsorption	15
I.5.3.4.2. Les inhibiteurs agissant par passivation	15
I.5.3.4.3. Les inhibiteurs agissant par précipitation	15
I.6. Types d'adsorptions	16
I.6.1. Adsorption physique	16
I.6.2. Adsorption chimique	16
I.7. Les inhibiteurs verts de la corrosion	17
I.7.1. Définition	17
I.7.2. Extraits de plantes	17
I.8. Conclusion	18
Chapitre II : Matériels et méthodes	
II.1. Introduction	23
II .2. Matériaux utilisé	23
II.2.1. Plante de sidr	23
II.2.2. Réactifs et produits chimiques	26
II.2.3. Métal A-106 B	27
II.2.4. Instruments et équipements	28
II.3. Méthodes expérimentales	31
II.3.1. Préparation des échantillons	31
II.3.2. Essais de corrosion	33
II.3.3. Analyse électrochimique	35
II.3.3.1. La méthode de potentiel de circuit ouvert	35
II.3.3.2. La méthode de Tafel	36

II.4 Modélisation Moléculaire	37
II.4.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	38
II.4.2. Simulation Monte Carlo	40
II.4.3. Simulation de Dynamique Moléculaire	40
II.4.4. Logiciels et environnements de simulation	41
II.5. Conclusion	41
Chapitre III : Résultat et discussion	
Introduction	46
Partie I : Résultats expérimental	46
Introduction	46
III.1. Le Potentiel à circuit ouvert (OCP)	46
III.1.1. OCP à blanc pour EC et ENC	47
III.1.2. OCP après l'ajout de l'inhibiteur vert à EC	48
III.1.3. OCP après l'ajout de l'inhibiteur vert à et ENC	49
III.2. La méthode de Tafel	50
III.2.1. Tafel à blanc pour EC et ENC	51
III.2.2. Tafel avec inhibiteur avec EC	52
III.2.3. Tafel avec inhibiteur avec ENC	53
III.3. Étude de l'effet de la concentration de l'inhibiteur	56
Partie II : Modélisation Moléculaire et Analyse des Interactions	59
Introduction	59
III.1. Caractérisation structurale et énergétique des inhibiteurs	59
III.2. Propriétés thermodynamiques	61
III.3. Analyse de la réactivité locale : Indices de Fukui et cartes ESP	63
III.4. Étude de l'adsorption des inhibiteurs par simulations moléculaires	68
III.4.1. Simulation de Monte Carlo (MC)	68
III.4.2. Simulations de dynamique moléculaire (MD)	70
III.3.5. Mécanisme d'inhibition des inhibiteurs dans une solution acide (H ₂ SO ₄).	71
III.3.5.1. Interaction chimique	71
III.3.5.2. Formation de la couche protectrice	71
Conclusion	72

Chapitre II : matériels et méthodes.

Tableau II.1 : composition chimique des feuilles de Zizyphus

Tableau II.2 : information d'acide sulfurique H_2SO_4

Tableau II.3 : analyse d'une eau de mer dessalé non conditionné.

Tableau II.4 : analyse d'une eau de mer dessalé conditionnée.

Tableau II.5 : composition chimique du métal A-106 B.

Tableau II.6 : les caractéristiques mécaniques du métal A-106 B.

Chapitre III : résultat et discussion.

Tableau III.1 : Paramètres électrochimiques des aciers A106-B avec l'inhibiteur dans 0.5M de H_2SO_4 .

Tableau III.2 : Analyse électrochimique de l'impact de l'extrait de Zizyphus lotus sur la corrosion du métal à différentes concentrations.

Tableau III.3. Paramètres structuraux et énergétiques des inhibiteurs extraits de Zizyphus lotus.

Tableau III.4. Paramètres thermodynamiques calculés des inhibiteurs étudiés.

Tableau III.5 : Indices de Fukui (f^+/f^-) des sites réactifs des molécules étudiées.

Tableau III.6 : Résultats des Calculs d'Énergie pour les Configurations d'Adsorption des Inhibiteurs sur la Surface Fe (110) (en Kcal/mol).

Liste des Figures :

Chapitre I : Généralités sur la corrosion :

Figure I.1: Mécanismes de la corrosion électrochimique.

Figure I.2: Principe de la corrosion généralisée ou uniforme (généralités, exemple pour l'acier au carbone).

Figure I.3. Principe de la corrosion intergranulaire.

Figure I.4. Principe de la corrosion par piqûres (généralités, exemple pour un alliage passivé en eau de mer).

Figure I.5. Principe de la corrosion carverneuse ou par effet de crevasse (exemple pour l'acier au carbone en eau de mer).

Figure I.6: Principe de la corrosion galvanique (exemple pour l'acier au carbone).

Figure I.7. Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

Figure I. 8. Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu basique.

Chapitre II : matériels et méthodes.

Figure II.1 : plante de sidr (*Ziziphus spina-Christi*).

Figure II.2 : schéma démonstratif de la macération.

Figure II.3 : Bécher / Erlenmeyer/ mortier et pilon/entonnoir/ balance électronique.

Figure II.4 : polisseuse.

Figure II.5 : les trois états de *Ziziphus lotus* feuilles/ poudre/extrait.

FigureII.6 : les échantillons préparés.

Figure II.7 : échantillons du métal A-106 B.

Figure II.8 : électrode du métal A-106 B.

Figure II.9 : La cellule électrochimique.

Figure II.10 : les conditions des essai électrochimiques.

Figure II.11: diagramme de Tafel.

Chapitre III : résultat et discussion.

Figure III.1 : Les courbes OCP de l'acier au carbone à blanc pour l'eau conditionnée et non conditionnée.

Figure III.2 : Les courbes OCP de l'acier au carbone après l'ajout de l'inhibiteur pour EC.

Figure III.3 : Les courbes OCP de l'acier au carbone après l'ajout de l'inhibiteur pour ENC.

Figure III.4 : Les courbes de Tafel des aciers au carbone pour EC et ENC à blanc.

Figure III.5 : Les courbes de Tafel des aciers au carbone pour EC avec inhibiteur.

Figure III.6 : Les courbes de Tafel des aciers au carbone pour ENC avec inhibiteurs.

Figure III.7 : Courbes de Tafel pour l'évaluation de l'inhibition de la corrosion du métal par l'extrait de *Ziziphus lotus* à différentes concentrations.

Figure III.8 : Courbes OCP l'acier inoxydable en fonction du temps (t) pour différentes concentrations d'inhibiteurs.

Figure III.9. Présentation structurale et électronique des principaux composés inhibiteurs étudiés.

Figure III.10. Représentation 3D, indices de Fukui et cartes de potentiel électrostatique (ESP) des principaux inhibiteurs étudiés.

Figure III.11 : Représentations supérieure et latérale des configurations d'adsorption sur Fe (110) par dynamique moléculaire.

Figure III.12 : Représentation schématique du mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide

LISTE DES ABREVIATIONS

Anode	Zone d'oxydation (perte d'électrons)
Cathode	Zone de réduction (gain d'électrons)
VCI	<i>Vapor Corrosion Inhibitors</i> (Inhibiteurs volatils de corrosion)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbitale moléculaire la plus élevée occupée)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbitale moléculaire la plus basse vacante)
μ	Moment dipolaire ou potentiel chimique
T°	Température
Ph	Potentiel hydrogène (acidité ou basicité)
H₂SO₄	Acide sulfurique
CO₂	Dioxyde de carbone
A-106 B / ASTM A106 B	Acier au carbone (Grade B) – norme ASTM A106
ASME SA106	Norme équivalente de l'ASME pour l'acier A106
OCP	<i>Open Circuit Potential</i> (Potentiel de circuit ouvert)
SCE	<i>Saturated Calomel Electrode</i> (Électrode de référence au calomel saturé)
Ag/AgCl	Électrode de référence argent/chlorure d'argent
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> (Spectroscopie d'impédance électrochimique)
MPa	Mégapascal
Psi	<i>Pound per square inch</i> (unité de pression/contrainte)
ΔE	Écart énergétique entre HOMO et LUMO
η	Surtension électrochimique
i	Densité de courant (A·cm ⁻²)
I_0	Courant d'échange
E	Potentiel de l'électrode
E_{corr}	Potentiel de corrosion
I_{corr}	Courant de corrosion
β_a / β_c	Pentes de Tafel anodique et cathodique
f^\cdot, f, f^\ominus	Indices de Fukui (nucléophile, électrophile, radicalaire)

LISTE DES ABREVIATIONS

DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Théorie de la fonctionnelle de la densité)
MD	<i>Molecular Dynamics</i> (Dynamique moléculaire)
ESP	<i>Electrostatic Potential</i> (Potentiel électrostatique moléculaire)
ΔN (CTE)	Transfert de charge entre molécules
UAE	<i>Ultrasound Assisted Extraction</i> (Extraction assistée par ultrasons)
MAE	<i>Microwave Assisted Extraction</i> (Extraction assistée par micro-ondes)
TDS	<i>Total Dissolved Solids</i> (résidus secs totaux)
MES	Matières en suspension
TA	Titre Alcalimétrique
TAC	Titre Alcalimétrique Complet
TH	Titre Hydrotimétrique (dureté totale)
Gaussian	Logiciel de calcul quantique
Materials Studio	Logiciel de modélisation moléculaire
Multiwfn	Logiciel d'analyse de fonctions d'onde
VMD	<i>Visual Molecular Dynamics</i> (Logiciel de visualisation moléculaire)

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la lutte contre la corrosion de l'acier A106-B, largement utilisé dans l'industrie pétrolière. Après une présentation des mécanismes de corrosion et des principes des inhibiteurs, nous avons choisi d'évaluer l'efficacité d'un extrait naturel de *Ziziphus lotus* (sidr) comme inhibiteur vert. L'extrait a été obtenu par macération et testé dans trois milieux corrosifs : une solution d'acide sulfurique (0,5 M), de l'eau de mer conditionnée et non conditionnée.

Les analyses électrochimiques (OCP, courbes de Tafel, EIS) et gravimétriques ont montré une efficacité inhibitrice notable, atteignant 83,69 % en eau conditionnée et 69,52 % en eau non conditionnée. L'efficacité augmente avec la concentration, atteignant un maximum de 94,67 % à 2500 ppm.

En parallèle, la modélisation moléculaire (DFT et dynamique moléculaire) a permis de comprendre les interactions électroniques et l'adsorption des composés bioactifs du **Ziziphus lotus** sur la surface du fer. Les résultats confirment que ces extraits constituent une alternative écologique et efficace aux inhibiteurs synthétiques.

Mots-clés : Corrosion – Inhibiteur vert – Acier A106-B –DFT – Dynamique moléculaire – Adsorption.

Abstract

This work focuses on the protection of carbon steel A106-B, widely used in the petroleum industry, against corrosion. After reviewing the fundamental mechanisms of corrosion and the role of inhibitors, we investigated the effectiveness of a natural extract from *Ziziphus lotus* (sidr) as a green inhibitor. The extract was obtained by maceration and tested in three corrosive media : 0.5 M sulfuric acid, conditioned seawater, and unconditioned seawater.

Electrochemical (OCP, Tafel polarization, EIS) and gravimetric analyses demonstrated a significant inhibitory effect, reaching 83.69% in conditioned seawater and 69.52% in unconditioned seawater. The efficiency increased with concentration, achieving a maximum of 94.67% at 2500 ppm.

Additionally, molecular modeling (DFT and molecular dynamics) provided insights into the electronic properties and adsorption mechanisms of **Ziziphus lotus** bioactive compounds on the iron surface. These results highlight the potential of this plant extract as an eco-friendly and efficient alternative to conventional synthetic inhibitors.

Keywords : Corrosion – Green inhibitor – Carbon steel A106-B –DFT – Molecular dynamics – Adsorption

الملخص

يأتي هذا العمل في إطار مكافحة تآكل الفولاذ الكربوني A106-B ، الذي يُستَخدم على نطاق واسع في الصناعة البترولية. بعد عرض آليات التآكل ومبادئ عمل المثبطات، تم اختيار تقييم فعالية مستخلص طبيعي من نبات السدر (*Ziziphus lotus*) كمثبط أخضر صديق للبيئة. وقد تم الحصول على المستخلص بطريقة النقع واختباره في ثلاثة أوساط مسببة للتآكل: محلول حمض الكبريتيك (0.5 م)، ماء بحر مُكَيَّف وماء بحر غير مُكَيَّف.

أظهرت التحاليل الكهروكيميائية (OCP) ، منحنيات تافل، (EIS) والتحليل الوزنية فعالية مثبطة معتبرة، بلغت 83.69% في الماء المُكَيَّف و 69.52% في الماء غير المُكَيَّف. كما ازدادت الفعالية مع زيادة التركيز لتصل إلى أقصاها بنسبة 94.67% عند 2500 جزء في المليون.

وبالموازاة، مكَّنت النمذجة الجزيئية (DFT) والديناميكا الجزيئية) من فهم التفاعلات الإلكترونية وآلية الامتزاز للمركبات النشطة بيولوجياً لنبات السدر على سطح الحديد. وتؤكد النتائج أن هذه المستخلصات تمثل بديلاً فعالاً وصديقاً للبيئة مقارنة بالمثبطات الاصطناعية التقليدية.

الكلمات المفتاحية: التآكل – المثبط الأخضر – الفولاذ A106-B – نظرية دالة الكثافة (DFT) – الديناميكا الجزيئية – الامتزاز.

Introduction
INTRODUCTION

générale
GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE :

La corrosion est un phénomène naturel et inévitable qui affecte la majorité des métaux en présence d'un environnement agressif. Elle se traduit par une dégradation progressive des matériaux, entraînant d'importantes pertes économiques, une réduction de la durée de vie des équipements, ainsi que des risques de défaillances techniques susceptibles de compromettre la sécurité des installations. Dans le domaine industriel, la maîtrise de la corrosion constitue donc un enjeu majeur afin de garantir la fiabilité et la durabilité des infrastructures.

Parmi les secteurs les plus exposés, l'industrie pétrolière occupe une place particulière, car ses équipements métalliques sont soumis à des conditions extrêmes : températures élevées, pressions importantes, présence de gaz acides (CO_2 , H_2S), d'eau de mer, de saumures, ainsi que de particules solides. Ces environnements favorisent l'apparition de divers types de corrosion, tels que la corrosion électrochimique, la corrosion par piqûres ou encore la corrosion sous contrainte, qui accélèrent la détérioration des installations. L'acier au carbone ASTM A-106 B, largement utilisé dans les conduites, les chaudières et les échangeurs thermiques, illustre bien cette problématique. Bien qu'il présente de bonnes propriétés mécaniques et un coût relativement faible, il demeure particulièrement vulnérable à l'attaque corrosive.

Pour limiter ces dégradations, plusieurs stratégies de protection contre la corrosion sont mises en œuvre : revêtements protecteurs, protection cathodique ou encore utilisation d'inhibiteurs de corrosion. Ces derniers occupent une place centrale puisqu'ils réduisent considérablement la vitesse des réactions corrosives par adsorption à la surface métallique ou par modification de l'environnement. Toutefois, les inhibiteurs chimiques conventionnels présentent des limites importantes : toxicité, coût élevé et impact environnemental, ce qui incite à développer des alternatives plus durables.

Dans cette perspective, les inhibiteurs « verts » issus de sources naturelles et renouvelables suscitent un intérêt croissant. Biodégradables, peu toxiques et respectueux de l'environnement, ils représentent une voie prometteuse pour une protection anticorrosion efficace et durable. Parmi les plantes étudiées, *Ziziphus lotus* (sidr) se distingue par sa richesse en composés bioactifs tels que les flavonoïdes, tanins et alcaloïdes, capables de s'adsorber sur la surface métallique et de former une barrière protectrice contre la corrosion. Son utilisation dans la protection de l'acier ASTM A-106 B en milieu pétrolier apparaît ainsi comme une solution innovante et respectueuse de l'environnement.

Dans ce contexte, le présent travail vise à évaluer l'efficacité de l'extrait de *Ziziphus lotus* comme inhibiteur de corrosion appliqué à l'acier au carbone ASTM A-106 B. Pour ce faire, une approche combinant expérimentation et modélisation moléculaire a été adoptée. Les essais électrochimiques menés en milieux corrosifs ont permis d'analyser l'influence de l'extrait sur la cinétique des réactions et sur le comportement électrochimique du métal. Parallèlement, une étude théorique basée sur la modélisation moléculaire a été entreprise afin de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption des composés bioactifs sur la surface métallique. Cette double approche, expérimentale et théorique, offre une vision complémentaire et permet de confirmer le potentiel du *Ziziphus lotus* en tant qu'inhibiteur de corrosion « vert », adapté aux applications industrielles.

Chapitre I

Généralités sur la corrosion

I.1.Introduction :

La corrosion est un phénomène naturel qui provoque la dégradation des matériaux, notamment des métaux, par des réactions chimiques ou électrochimiques avec leur environnement, et son étude remonte à l'Antiquité, lorsque les premières civilisations observaient déjà la détérioration des objets métalliques. Au fil des siècles, la compréhension de ce processus s'est enrichie, passant de simples observations empiriques à des recherches scientifiques rigoureuses, notamment avec les découvertes d'Alessandro Volta et de Michael Faraday, qui ont jeté les bases de l'électrochimie au XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècles. Ces avancées ont permis le développement de techniques de protection, telles que la galvanisation et l'invention d'alliages résistants comme l'acier inoxydable au début du XX^{ème} siècle, illustrant ainsi l'évolution constante des méthodes pour contrer la corrosion et préserver la durabilité des infrastructures et équipements.

I.2. Généralités sur la corrosion :

La corrosion est un phénomène naturel qui entraîne la détérioration progressive des matériaux, principalement des métaux, sous l'effet de leur environnement. Elle résulte de réactions chimiques ou électrochimiques, souvent en présence d'humidité, d'oxygène ou de substances agressives comme les acides et les sels [1].

Les facteurs influençant la corrosion sont :

Les facteurs qui influencent la corrosion sont :

- Nature du matériau (composition, structure, revêtements...);
- Milieu environnant (humidité, température, pH, agents corrosifs...);
- Présence d'oxygène (accélère l'oxydation);
- Présence de sels et de polluants (favorise la conductivité et accélère la corrosion);

Conditions mécaniques (contraintes, vibrations, frottements...) [2].

I.3. Types de corrosion :

I.3.1. Corrosion chimique

La **corrosion chimique** est un type de corrosion qui résulte d'une réaction directe entre un matériau, généralement un métal, et un agent chimique de son environnement, sans intervention d'un courant électrique. Elle se produit principalement dans des milieux secs ou à haute

température, où des substances comme l'oxygène, les gaz acides (ex. : dioxyde de soufre, chlore) ou les vapeurs corrosives réagissent avec la surface du matériau [3].

I.3.2. Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique est un type de corrosion qui résulte de réactions électrochimiques impliquant un échange d'électrons entre différentes zones d'un métal en présence d'un électrolyte (solution conductrice). Ce processus génère des réactions anodiques et cathodiques qui conduisent à la dégradation progressive du matériau [4].

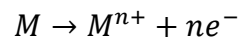
Mécanisme de la corrosion électrochimique :

1. Formation d'une pile électrochimique

- Lorsque certaines parties du métal deviennent anodiques (perdent des électrons) et d'autres cathodiques (reçoivent des électrons), un courant électrique interne se crée.

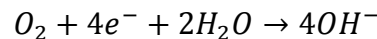
2. Réaction à l'anode (oxydation du métal)

- Le métal se dissout en libérant des ions métalliques :

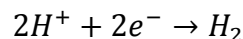


3. Réaction à la cathode (réduction des ions de l'électrolyte)

- L'oxygène dissous dans l'eau est réduit :

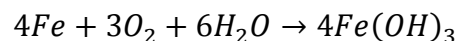


- En milieu acide, les ions hydrogène peuvent aussi être réduits :



4. Formation de produits de corrosion

- Par exemple, sur le fer, l'oxydation entraîne la formation d'hydroxyde de fer, qui évolue en rouille :



- Ce produit peut se transformer en oxyde de fer hydraté ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$), formant la rouille.

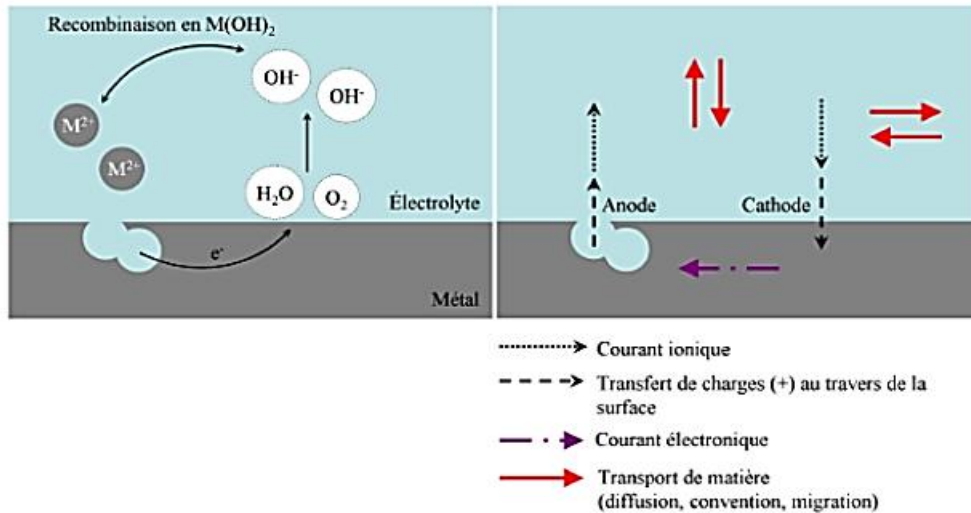


Figure I.1 : Mécanismes de la corrosion électrochimique [5].

I.3.3. Corrosion biologique :

La corrosion biologique, également appelée corrosion microbienne ou biocorrosion, est un type de corrosion causé ou accéléré par l'activité de micro-organismes (bactéries, champignons, algues) présents dans l'environnement. Ces organismes peuvent modifier localement les conditions chimiques et électrochimiques, favorisant ainsi la détérioration des matériaux, en particulier des métaux [6].

I.4. Aspect morphologique de la corrosion :

L'aspect morphologique de la corrosion fait référence aux différentes formes physiques que prend la dégradation des matériaux, notamment des métaux, sous l'effet des phénomènes corrosifs. Ces aspects permettent d'identifier le type de corrosion et d'adopter des mesures de prévention adaptées. La corrosion peut se développer de cinq façons principales.

I.4.1. Corrosion uniforme

Est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface [2]. L'acier, par exemple, se corrode à une vitesse relativement uniforme dans l'eau de mer [7].

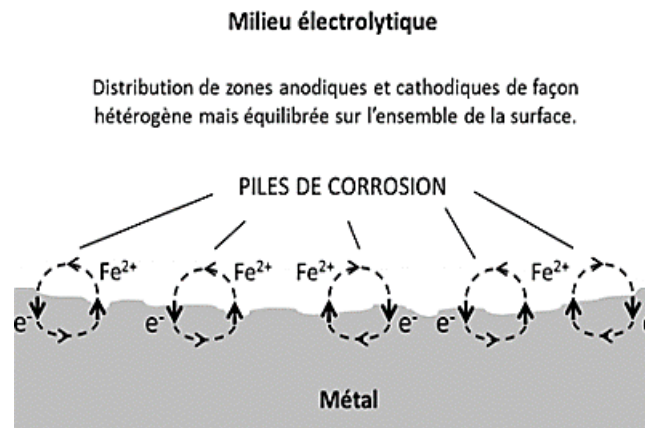


Figure I.2: Principe de la corrosion généralisée ou uniforme (généralités, exemple pour l'acier au carbone).

I.4.2. Corrosion intergranulaire

Elle se manifeste aux joints de grains. Elle est due en général à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains [2].

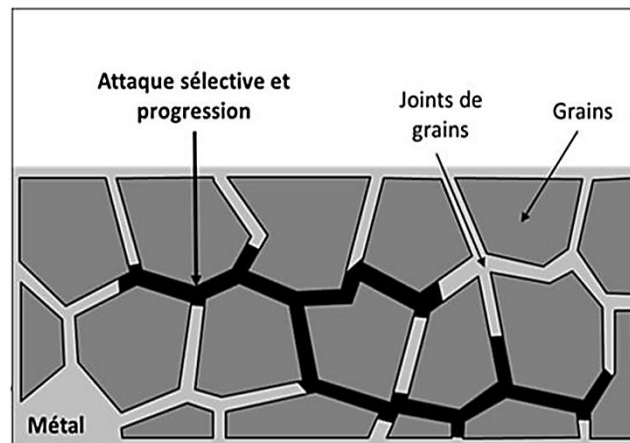


Figure I.3. Principe de la corrosion intergranulaire.

I.4.3. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est une forme de corrosion localisée qui se manifeste par l'apparition de petites cavités ou trous (piqûres) sur la surface d'un métal. Bien qu'elle n'affecte qu'une petite zone, elle est dangereuse car elle peut perforer un matériau en profondeur sans altérer significativement son aspect général [2].

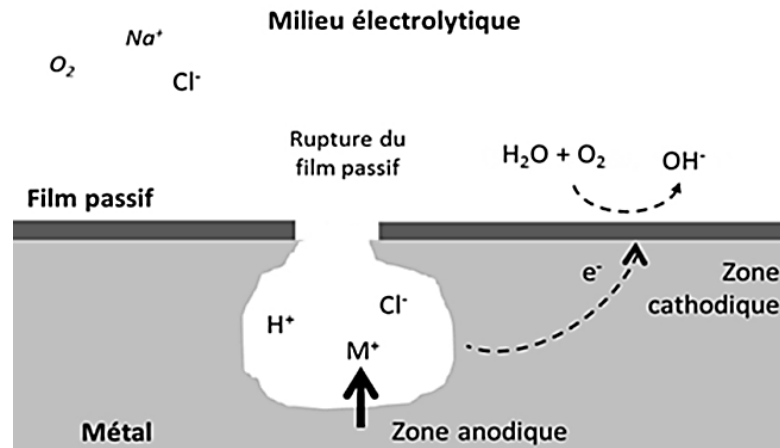


Figure I.4. Principe de la corrosion par piqûres (généralités, exemple pour un alliage passivé en eau de mer).

I.4.4. Corrosion par caverneuse

La corrosion caverneuse est une forme de corrosion localisée qui se produit dans des espaces confinés où l'accès à l'oxygène est limité, comme sous des joints, des dépôts, des biofilms, ou dans des fissures. Cette corrosion est particulièrement dangereuse car elle peut progresser de manière cachée et entraîner des défaillances structurelles.

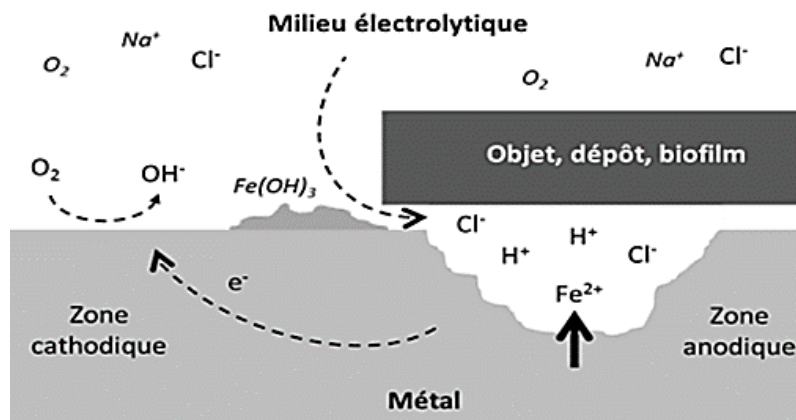


Figure I.5. Principe de la corrosion carverneuse ou par effet de crevasse (exemple pour l'acier au carbone en eau de mer).

L'émission de cations métalliques résultant de la corrosion déclenche un processus conduisant à une stabilisation de la pile dans la zone confinée :

- Consommation d'oxygène.
- Précipitation d'hydroxydes.
- Migration d'anions et particulièrement d'anions mobiles du type chlorure.
- Acidification [6].

I.4.5. La corrosion galvanique:

L'appellation " Corrosion galvanique " prête à confusion puisque toute corrosion électrochimique est galvanique. Elle introduit les notions d'anode et de cathode et la différence de potentiel entre chacune ainsi que le courant de corrosion, figure I.6.

Le métal le plus négatif (le moins noble) se trouve donc polarisé positivement et le métal le plus positif est polarisé négativement. Dans la très grande majorité des cas, cette configuration correspond à une augmentation de la vitesse de corrosion du métal le plus corrodable (le plus négatif) et à une diminution de la vitesse de corrosion du métal le moins corrodable (le plus positif). Elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents ; la dégradation du métal le moins résistant s'intensifie [7].

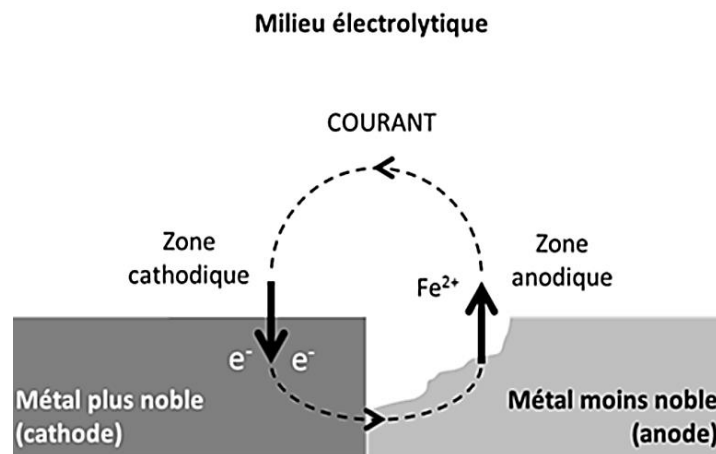


Figure I.6: Principe de la corrosion galvanique (exemple pour l'acier au carbone).

I.5. Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs :

I.5.1. Définition des Inhibiteurs de Corrosion :

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en faible concentration à un milieu corrosif (eau, air humide, solution acide, etc.), réduit ou empêche la corrosion des métaux. Ces substances agissent en formant une barrière protectrice sur la surface métallique ou en modifiant les réactions électrochimiques responsables de la corrosion [8].

I.5.2. Propriétés des Inhibiteurs de Corrosion :

Les inhibiteurs de corrosion possèdent plusieurs caractéristiques essentielles qui déterminent leur efficacité et leur applicabilité.

a. Propriétés Physico-Chimiques

- ✓ **Solubilité** : Un inhibiteur doit être soluble dans le milieu corrosif pour être efficace. Certains inhibiteurs sont hydrosolubles (utilisés dans les circuits d'eau), tandis que d'autres sont liposolubles (utilisés dans les industries pétrolières).
- ✓ **Polarité** : Les inhibiteurs organiques possèdent souvent des groupes fonctionnels polaires qui interagissent avec la surface métallique pour former un film protecteur.
- ✓ **Stabilité thermique** : Un bon inhibiteur doit résister aux températures élevées rencontrées dans certaines industries (chaudières, moteurs).

Compatibilité chimique : Il ne doit pas réagir avec d'autres composants du système (ex. fluides industriels, huiles, lubrifiants) de manière indésirable [9].

b. Propriétés Fonctionnelles

- ✓ **Formation d'un film protecteur** : La majorité des inhibiteurs agissent en formant une couche mince qui empêche le contact du métal avec l'agent corrosif.
- ✓ **Réduction des réactions électrochimiques** : Certains inhibiteurs modifient le potentiel électrochimique du métal pour ralentir les réactions d'oxydation et de réduction responsables de la corrosion.
- ✓ **Action sélective** : Certains inhibiteurs sont spécifiques à certains types de métaux et de conditions (ex. milieux acides, basiques, salins).
- ✓ **Durabilité** : Un inhibiteur efficace doit offrir une protection prolongée sans nécessiter d'application fréquente [10].

c. Propriétés Écologiques et Toxicologiques :

- ✓ **Faible toxicité** : De plus en plus de recherches visent à développer des inhibiteurs écologiques issus de sources naturelles (inhibiteurs "verts") pour remplacer les produits toxiques comme les chromates.

Biodégradabilité : Dans certaines applications (traitement de l'eau, environnement marin), un inhibiteur biodégradable est préféré pour minimiser son impact environnemental [11].

I.5.3. Classes d'inhibiteurs :

Les inhibiteurs de corrosion se classent généralement selon deux critères principaux : leur mode d'action et leur composition chimique [12, 13].

a. Selon le mode d'action :

- ✓ **Inhibiteurs anodiques** : Ils agissent sur la zone anodique de la cellule électrochimique en formant une couche passive qui limite l'oxydation du métal.
- ✓ **Inhibiteurs cathodiques** : Ils réduisent les réactions de réduction, notamment la réduction de l'oxygène, en modifiant le potentiel électrochimique de la cathode.
- ✓ **Inhibiteurs mixtes** : Ils exercent leur effet à la fois sur l'anode et la cathode, ralentissant globalement l'ensemble des réactions corrosives.
- ✓ **Inhibiteurs volatils** : Ces inhibiteurs se vaporisent pour former une couche protectrice sur le métal exposé dans des environnements confinés [14].

b. Selon la composition chimique :

- ✓ **Inhibiteurs organiques** : Souvent riches en hétéroatomes (azote, soufre, oxygène) et en groupes fonctionnels, ils se lient efficacement à la surface métallique.
- ✓ **Inhibiteurs inorganiques** : Tels que les phosphates, silicates ou chromates, ils forment des dépôts protecteurs sur les surfaces métalliques.
- ✓ **Inhibiteurs « verts »** : Issus de sources naturelles, ils offrent une alternative respectueuse de l'environnement aux inhibiteurs traditionnels [15].

Ces différentes classes d'inhibiteurs permettent d'adapter la protection anticorrosion aux besoins spécifiques de chaque environnement et type de métal, assurant ainsi une prévention efficace de la corrosion.

I.5.3.1. Classification selon la formulation des inhibiteurs :

Dans cette classification on tien conte la composition chimique de l'inhibiteur et en distingue deux types :

I.5.3.1.1 Inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques de corrosion sont des molécules composées principalement d'atomes de carbone, souvent enrichies en hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène, le soufre ou le phosphore. Ces atomes possèdent des électrons non appariés qui facilitent leur adsorption sur la surface métallique, formant ainsi une couche protectrice qui limite l'accès des agents corrosifs (comme l'eau, l'oxygène ou les ions chlorure). Grâce à cette capacité d'adsorption, les inhibiteurs organiques perturbent les réactions électrochimiques responsables de la corrosion, en modifiant les potentiels anodiques et cathodiques. Leur efficacité, leur faible concentration d'utilisation et leur adaptabilité à divers environnements corrosifs en font des solutions particulièrement appréciées dans de nombreuses applications industrielles, tout en

permettant le développement de formulations « vertes » respectueuses de l'environnement (**figure I.7**).

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer :

- L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [16] ;
- L'influence exercée par le poids moléculaire [17].
- L'importance de la configuration moléculaire, descripteurs de la molécule, à savoir l'énergie HOMO, l'énergie LUMO et moment dipolaire μ ...) [18].
- L'influence de la nature de substituant [19].

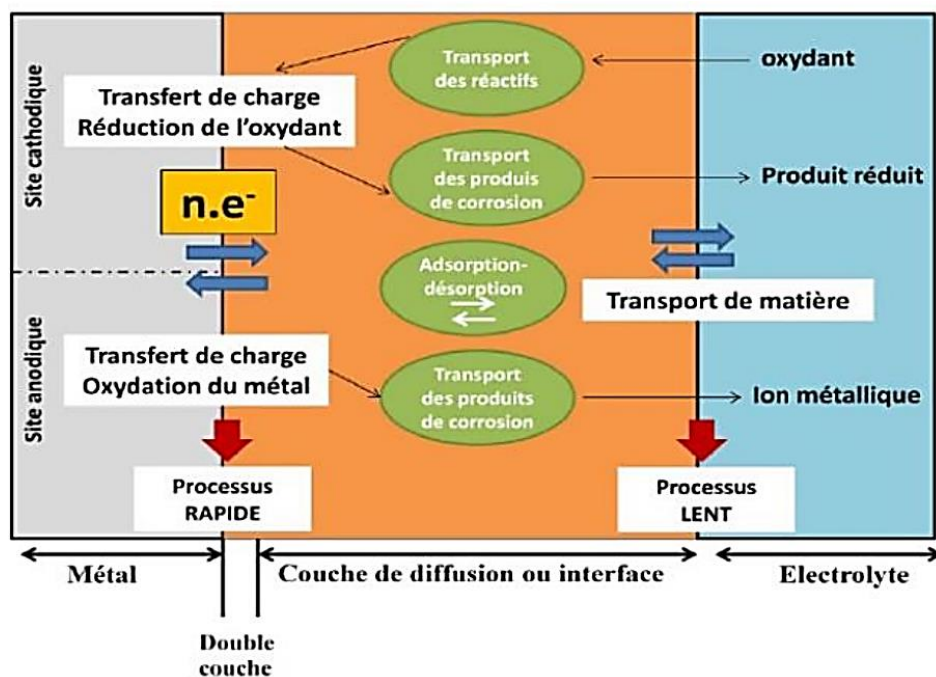


Figure I.7. Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

I.5.3.1.2. Inhibiteurs minéraux (inorganiques) :

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels

insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, ...etc.

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Zr^{2+} , Fe^{2+} ...) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [20].

I.5.3.2. Classification selon la réaction électrochimique inhibée :

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés en fonction de l'étape électrochimique qu'ils affectent dans la cellule de corrosion ; Cette classification permet d'adapter le choix de l'inhibiteur aux conditions spécifiques du milieu corrosif et au type de métal à protéger [21].

I.5.3.2.1. Les inhibiteurs anodiques :

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les ortho phosphates, Silicates, chromates, ...ils s'opposent à la dissolution du métal qui est la réaction anodique. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Ce type d'inhibiteurs doit être utilisé en quantité suffisante car dans le cas contraire, ils peuvent accentuer la corrosion des zones non protégées [22].

I.5.3.2.2. Les inhibiteurs cathodiques :

Les inhibiteurs cathodiques sont des substances chimiques qui réduisent la corrosion en ralentissant les réactions de réduction qui se produisent à la cathode, telles que la réduction de l'oxygène ou des ions hydrogène. Ils agissent soit en formant une couche protectrice sur la surface métallique pour limiter l'accès des agents corrosifs, soit en augmentant la surtension des réactions cathodiques, ce qui diminue leur vitesse. Ces inhibiteurs sont particulièrement efficaces dans les milieux où l'oxygène dissous joue un rôle majeur dans la corrosion. Parmi les inhibiteurs cathodiques courants, on trouve les sels de zinc, les carbonates et certains phosphates, souvent utilisés dans le traitement des eaux et la protection des infrastructures métalliques [23].

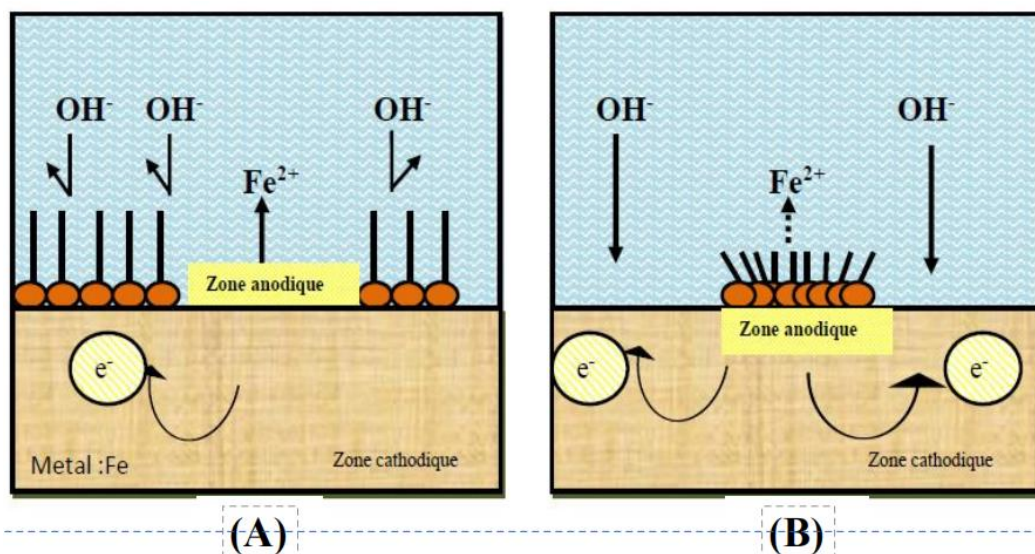


Figure I. 8. Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu basique.

I.5.3.2.3. Les inhibiteurs mixtes :

Les inhibiteurs mixtes sont des substances qui réduisent simultanément les réactions anodiques et cathodiques dans un processus de corrosion, offrant ainsi une protection globale au métal exposé. Ils agissent en formant un film protecteur uniforme sur toute la surface métallique, limitant à la fois la dissolution du métal à l'anode et la réduction des espèces oxydantes à la cathode. Ces inhibiteurs sont souvent utilisés dans des environnements industriels variés, notamment dans le traitement des eaux, les circuits de refroidissement et l'industrie pétrolière [24].

I.5.3.3. Classification selon leur domaine d'application :

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon leur domaine d'application, en fonction des environnements dans lesquels ils sont utilisés pour protéger les métaux. Voici les principales catégories :

1. **Inhibiteurs pour le Traitement des Eaux :** Utilisés dans les circuits de refroidissement, chaudières et réseaux de distribution d'eau.
2. **Inhibiteurs pour l'Industrie Pétrolière et Gazière :** Protègent les pipelines, réservoirs et équipements contre la corrosion induite par les hydrocarbures et les milieux acides.
3. **Inhibiteurs pour Milieux Acides :** Utilisés dans les procédés industriels tels que le décapage des métaux et l'acidification des puits pétroliers.

4. **Inhibiteurs pour l'Industrie Automobile et Aéronautique** : Ajoutés aux carburants, lubrifiants et liquides de refroidissement pour prévenir la corrosion des moteurs et des structures métalliques.

5. **Inhibiteurs pour le Béton Armé et les Structures Métalliques** : Protègent les armatures en acier contre la corrosion due aux chlorures et aux conditions humides.

6. **Inhibiteurs Volatils (VCI – Vapor Corrosion Inhibitors)** : Utilisés pour protéger les métaux dans des espaces confinés (emballages, entreposage, transport).

Cette classification permet d'adapter le choix de l'inhibiteur en fonction des conditions d'exposition et des exigences spécifiques de chaque domaine industriel [25].

I.5.3.4. Classification selon le mécanisme réactionnel mis en jeu :

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition par : Adsorption, Passivation, Précipitation ou Elimination de l'agent corrosif.

I.5.3.4.1. Les inhibiteurs agissant par adsorption :

Sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons [26].

I.5.3.4.2. Les inhibiteurs agissant par passivation :

Ont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxydes/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation [27].

I.5.3.4.3. Les inhibiteurs agissant par précipitation :

Provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formé lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout

en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les polyphosphates et les sels de zinc[28].

I.6. Types d'adsorptions :

L'adsorption est un phénomène de surface où des molécules d'une phase gazeuse ou liquide s'accumulent à la surface d'un matériau solide. Ce processus est régi par l'interaction entre l'adsorbat (la substance adsorbée) et l'adsorbant (la surface solide). L'adsorption peut être classée en deux grandes catégories : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). Alors que la physisorption est une interaction plus faible, la chimisorption implique la formation de liaisons chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant [29].

I.6.1. Adsorption physique :

L'adsorption physique, ou physisorption, fait référence au processus par lequel des atomes ou des molécules sont faiblement liés à la surface des matériaux par les forces de van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par sa dépendance à de faibles interactions intermoléculaires, ce qui le distingue de la chimisorption, qui implique des liaisons chimiques plus fortes. La physisorption joue un rôle crucial dans diverses applications, notamment la séparation et le stockage des gaz, en particulier dans les nanomatériaux comme les nanotubes de carbone et les cadres métallo-organiques [30, 31].

I.6.2. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique, ou chimisorption, est un type d'adsorption où l'adsorbat forme une liaison chimique avec l'adsorbant. Cette liaison peut être de nature covalente, ionique ou métallique. La formation de ces liaisons entraîne un changement significatif dans la structure électronique de l'adsorbat et de l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible dans des conditions normales et nécessite une énergie d'activation plus élevée que la physisorption [25].

Caractéristiques de la chimisorption

1. **Liaison forte** : La chimisorption implique le partage ou le transfert d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant, conduisant à la formation d'une liaison chimique. Ce lien est beaucoup plus fort que les forces de van der Waals responsables de la physisorption.
2. **Irréversibilité** : En raison de la forte liaison chimique, la chimisorption est généralement irréversible. La désorption nécessite un apport énergétique important, souvent sous forme de chaleur.

3. **Formation d'une monocouche** : La chimisorption entraîne généralement la formation d'une monocouche de molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant. En effet, les fortes liaisons chimiques empêchent l'accumulation de plusieurs couches.
4. **Haute spécificité** : La chimisorption est très spécifique, ce qui signifie qu'elle dépend de la nature chimique de l'adsorbat et de l'adsorbant. Cette spécificité fait de la chimisorption un processus clé dans la catalyse et d'autres applications où des interactions spécifiques sont nécessaires.

I.7. Les inhibiteurs verts de la corrosion :

I.7.1. Définition

Les inhibiteurs verts sont des substances écologiques issues de sources naturelles qui préviennent efficacement la corrosion et la formation de tartre dans diverses applications industrielles. Leur caractère non toxique et biodégradable fait de ces inhibiteurs une alternative durable aux inhibiteurs chimiques conventionnels [33].

I.7.2. Extraits de plantes :

Les huiles et les extraits sont obtenus des différentes parties d'une plante : des feuilles, des graines, des écorces, des racines ou d'autres structures spéciales. Leur composition est complexe, puisqu'elle est constituée d'un mélange de composés qui appartiennent aux différentes classes de la chimie organique, telle que les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, etc..... La composition d'une même espèce peut varier selon la localisation géographique, les conditions climatiques, la période de récolte, la partie de la plante utilisée, etc.... [34].

Les propriétés peuvent varier également, d'où la nécessité de travailler dans les mêmes conditions, pour avoir la reproductibilité des résultats à l'étape d'analyse et d'identification des molécules que contient une huile ou un extrait. En 1930, l'extrait de plante de la chélidoine et d'autres plantes a été utilisé comme inhibiteur de corrosion. En 1970 et 1980, l'étude des extraits de plantes est devenue plus étendue. En se basant sur les statistiques des années 1970, on aurait pu penser qu'il y aura un accroissement dans les publications et l'application des extraits de plantes comme inhibiteurs de la corrosion métallique dans les années 90. [35].

C'était le contraire qui a été constaté, et la raison n'a pas de lien avec les difficultés rencontrées pour isoler et purifier les ingrédients actifs des extraits responsables de l'inhibition, mais plutôt avec l'effet de l'utilisation de ces inhibiteurs sur l'environnement. Ce qui a poussé

plusieurs chercheurs (Hammouti, Bouyanzer, Ebenso, El-Etre, Umoren, Quraishi, etc...), à utiliser une ou plusieurs techniques en tenant compte des conditions opératoires (T° , Concentration, Solvant d'extraction, etc...). Ils ont pu ainsi vérifier et comprendre le comportement de ces produits naturels via les milieux et les matériaux d'études ce qui a permis de les classer en fonction de leurs pouvoirs d'inhibition de la corrosion en tenant compte de leurs impacts sur l'environnement [36].

I.8. Conclusion :

La corrosion est un phénomène naturel de dégradation des métaux sous l'effet de leur environnement, entraînant des pertes économiques et des risques de défaillance des structures. Elle affecte particulièrement les industries pétrolière, maritime, chimique et énergétique. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion permet de ralentir ou bloquer les réactions électrochimiques responsables de cette détérioration. Ainsi, les inhibiteurs jouent un rôle essentiel dans la protection des matériaux, la prolongation de la durée de vie des équipements et la réduction des coûts de maintenance.

Références :

- [1] Short, A. (2003). Introduction to corrosion and its control, corrosion in the metals and its prevention (pp. 1-9). National Corrosion Service, NPL.
- [2] Benard, J., & Michel, A. (1991). *Métallurgie générale*. Masson
- [3] Lemoine, G. (2016). Les effets de la corrosion chimique sur les matériaux métalliques (Doctoral dissertation, Université de Toulouse).
- [4] Benard, J., & Michel, A. (1991). *Métallurgie générale*. Masson.
- [5] Béranger, G., & Mazille, H. (2002). *Corrosion des métaux et alliages : Mécanismes et phénomènes*. Traité MIM.
- [6] Jones, D. A., & Roberts, J. T. (2017). Microbial corrosion and its impact on industrial systems. *Journal of Industrial Corrosion*, 45(2), 123-135.
- [7] Uhlig, H. (1970). *Corrosion et protection* (2e éd.). Paris
- [8] Jones, D. A., & Smith, R. (2019). Corrosion inhibitors: Mechanisms and applications. *Journal of Electrochemical Science*, 47(2), 125-138.
- [9] Rani, R., & Singh, M. (2019). Chemical compatibility of corrosion inhibitors with industrial fluids. *Industrial Engineering Chemistry*, 45(7), 1555-1564.
- [10] Cheng, L., Zhang, S., & Li, J. (2020). Electrochemical behavior of corrosion inhibitors for metals in various corrosive environments. *Corrosion Science*, 167, 108431.
- [11] Zhao, G., Li, X., & Zhang, S. (2020). Selective corrosion inhibitors for metal protection in harsh environments. *Materials Protection*, 39(4), 45-53.
- [12] Fiaud, C., Lemaitre, C., & Pebère, N. (2002). Inhibiteurs de corrosion. In G. Béranger & H. Mazille (Eds.), *Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle)* (p. 245). Hermès Science Publications.
- [13] Landolt, D. (1993). *Corrosion et chimie de surface des métaux* (1ère éd., p. 489). Alden-Press
- [14] Chen, X., Zhang, H., & Li, Y. (2017). Electrochemical mechanisms of corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 116, 105-118

- [15] Gao, Y., & Wang, T. (2020). Green corrosion inhibitors: Eco-friendly alternatives for industrial applications. *Journal of Environmental Science and Technology*, 43(2), 185-193
- [16] Nicholson, R., & Schain, I. (1964). *Analytical chemistry*, 36, 706.
- [17] Bard, A., & Faulkner, L. (1983). *Electrochimie, principes, méthodes et applications*. Masson.
- [18] Monk, P., Mortimer, R., & Rosseinsky, D. (2008). *Electrochromism: Fundamentals and applications*. Wiley-VCH
- [19] Bard, A., & Faulkner, L. (2001). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications* (p. 146). John Wiley & Sons, Inc.
- [20] Locquet, S., Lagrenée, M., Bonnans, J., & Bentiss, F. (2002). *Patent WO 10179*.
- [21] Gao, Y., Wang, T., & Li, H. (2020). Electrochemical classification of corrosion inhibitors: Mechanisms and application. *Journal of Corrosion Science*, 61(4), 347-359.
- [22] Hernandez, J., Zhang, L., & Wu, S. (2019). Anodic inhibitors for corrosion protection in industrial applications. *Corrosion Science*, 132, 97-107.
- [23] Zhao, G., & Li, Q. (2020). The role of cathodic inhibitors in reducing metal corrosion: Mechanisms and applications. *Materials Science & Engineering*, 81(3), 47-56.
- [24] Jiang, M., Wang, J., & Liu, X. (2019). Mixed inhibitors for corrosion protection in industrial systems. *Journal of Industrial Chemistry*, 57(8), 675-686
- [25] Smith, A., Liu, Y., & Zhang, H. (2020). Corrosion inhibitors: Classification and applications in industrial systems. *Journal of Industrial Chemistry*, 58(6), 732-745
- [26] Kumar, V., Verma, P., & Singh, S. (2018). Corrosion inhibition through adsorption: Chemical and physical mechanisms. *Journal of Electrochemical Science*, 52(4), 234-244.
- [27] Nguyen, T., & Lee, C. (2017). Mineral inhibitors and their role in metal passivation: Mechanisms and limitations. *Corrosion Science*, 121, 89-96.
- [28] Smith, A., & Johnson, R. (2019). Precipitation-based corrosion inhibitors: Mechanisms and applications in industrial systems. *Journal of Applied Electrochemistry*, 55(6), 710-722.

- [29] Thomas, J. G. N. (1980). 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors. *Annales Universitatis Ferrariae, Italy*, 453.
- [30] Antropov, L. (1962). 1st International Congress on Metallic Corrosion. Butterworths, London, 147.
- [31] Antropov, L. I. (1962). 1st International Congress on Metallic Corrosion. Butterworths, London, 147.
- [32] Hackerman, N., Makrides, A. C., & J. (1954). Engineering design & process development – Introduction. *Industrial & Engineering Chemistry*, 46, 413-413.
- [33] Gao, Y., Zhang, J., & Li, H. (2021). Green corrosion inhibitors: Sustainable alternatives to traditional chemicals. *Journal of Environmental and Industrial Chemistry*, 59(3), 245-257
- [34] Kumar, S., Singh, P., & Rani, A. (2020). Green inhibitors for corrosion and scale formation: Ecological and industrial applications. *Journal of Environmental Chemistry*, 35(2), 112-119.
- [35] Smith, J., & Lee, H. (2019). Plant extracts as corrosion inhibitors: Historical perspectives and recent advances. *Journal of Industrial Chemistry*, 62(7), 321-330.
- [36] Hammouti, B., Bouyanzer, A., Ebenso, E. E., El-Etre, A. Y., Umoren, S. A., & Quraishi, M. A. (2018). Environmental impact of natural corrosion inhibitors: An overview. *Corrosion Science*, 141, 218-227

Chapitre II

Matériels et méthodes

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous décrivons en détail les approches théoriques et expérimentales utilisées au cours de cette recherche. L'objectif est d'examiner l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion, à savoir inhibiteur naturel extrait des feuilles de *Ziziphus lotus* (le sidr), ainsi qu'un inhibiteur synthétique, appliqué sur un type d'acier largement utilisé dans le domaine industriel et spécialement l'industrie pétrolière (A106 B). L'extrait naturel a été obtenu par une méthode simple, économique et conforme aux principes de la chimie verte, grâce à l'utilisation d'un évaporateur rotatif. Cette démarche permet d'évaluer les performances inhibitrices de ce composé dans des conditions contrôlées, en s'appuyant sur des outils théoriques et des techniques expérimentales de pointe.

II .2. Matériaux utilisé :

2.1. Plante de sidr :

La plante de sidr (*Ziziphus lotus*), est un arbre fruitier et médicinal de grande importance, notamment dans les traditions et les pharmacopées anciennes. Appartenant à la famille des Rhamnacées, il se présente comme un petit arbre ou un arbuste épineux, pouvant atteindre une hauteur de 5 à 12 mètres. Ses feuilles, de petite taille et de forme ovale, se distinguent par leur texture coriace et leur surface brillante (**figure II.1**), largement répandue dans les régions arides et semi-arides du Moyen-Orient et d'Afrique du Nord. Ses feuilles sont riches en composés bioactifs tels que les flavonoïdes, les tanins, les saponines et les alcaloïdes, qui leur confèrent des propriétés biologiques remarquables [1].



Figure II.1 : plante de sidr (*Ziziphus lotus*).

En plus de leurs usages traditionnels en médecine et en cosmétique, les extraits de feuilles de sidr sont étudiés comme inhibiteurs de corrosion verts, grâce à leur capacité à s'adsorber sur la surface métallique et à former une couche protectrice qui limite l'oxydation et la dissolution du métal. Plusieurs études ont démontré l'efficacité de ces extraits dans des milieux acides, notamment sur l'acier doux et le carbone, en réduisant significativement le taux de corrosion [2]. Ainsi, le sidr apparaît comme une alternative prometteuse et respectueuse de l'environnement aux inhibiteurs de corrosion synthétiques.

Le Zizyphus est connu par son contenu en molécules biologiquement actives tels que les Polyphénols (flavonoïdes, tanins), les triterpènes, les anthraquinones, les alcaloïdes (Cyclopeptides et isoquinolides), les saponosides [3]. La composition chimique des feuilles de sidr se présente dans le tableau suivant :

Classe de composés	Exemples / Constituants	Propriétés principales
Flavonoïdes	Quercétine, Rutin, Kaempférol, Myricétine	Antioxydants puissants, inhibiteurs de corrosion, anti-inflammatoires
Saponines	Saponosides triterpéniques	Tensioactifs naturels, favorisent l'adsorption sur les surfaces métalliques
Tannins	Tanins hydrolysables et condensés	Astringents, antioxydants, complexation avec ions métalliques
Alcaloïdes	Petites quantités diverses	Activité biologique variée
Acides phénoliques	Acide gallique, caféique, férulique, chlorogénique	Antioxydants et inhibiteurs de corrosion
Sucres et polysaccharides	Glucose, fructose, mucilages	Effet stabilisant et protecteur
Composés volatils	Huiles essentielles (limonène, β -caryophyllène)	Antimicrobiens et antioxydants
Minéraux	Fe, Zn, Ca, Mg, Na, K, Mn, Cu	Essentiels pour les réactions biologiques et électrochimiques

Tableau II.1 : composition chimique des feuilles de Zizyphus

Les méthodes d'extraction des composés actifs de Zizyphus lotus sont variées et vont des techniques traditionnelles aux procédés modernes, dits "verts" ou assistés. Le choix de la méthode dépend de la partie de la plante utilisée (feuilles, fruits, écorce, graines), de la nature du composé cible (polyphénols, saponines, flavonoïdes, alcaloïdes) et de l'application finale souhaitée.

Les composés bioactifs présents dans *Ziziphus lotus* peuvent être isolés par diverses méthodes d'extraction.

- a) **La macération** est l'une des techniques les plus simples et les plus économiques ; elle consiste à mettre en contact la poudre de feuilles ou d'écorces avec un solvant (eau, méthanol, éthanol, acétone ou mélange hydro-alcoolique) à température ambiante, et s'avère particulièrement efficace pour l'extraction des flavonoïdes, tanins et polyphénols [4].
- b) **La méthode de Soxhlet**, qui repose sur une circulation continue de solvant chaud à travers la poudre végétale, permet une extraction complète et efficace de composés faiblement solubles tels que les saponines, les alcaloïdes et certains lipides [5].
- c) **La décoction**, consistant à faire bouillir les feuilles, racines ou graines dans l'eau pendant un temps déterminé, est largement utilisée dans les pratiques traditionnelles et favorise l'extraction des composés hydrosolubles comme les tanins, polyphénols et polysaccharides [6].
- d) **L'extraction assistée par ultrasons (UAE)** a gagné en popularité, car la cavitation ultrasonique fragmente les parois cellulaires et améliore la libération des flavonoïdes et polyphénols thermosensibles, tout en réduisant le temps et la consommation de solvant [7]. De même, l'extraction assistée par micro-ondes (MAE), qui repose sur un chauffage sélectif de l'eau intracellulaire, favorise l'éclatement des cellules et l'extraction rapide de polyphénols et glycosides [8].
- e) **L'extraction au CO₂ supercritique**, utilisant du dioxyde de carbone sous haute pression et température, se distingue par sa sélectivité et son caractère respectueux de l'environnement, permettant d'isoler efficacement les composés lipophiles tels que les huiles essentielles, terpènes et stérols, sans laisser de résidus toxiques [9].

Alors que notre choix était sur la macération démontré dans **Figure II.2.** vu les avantages de cette méthode.

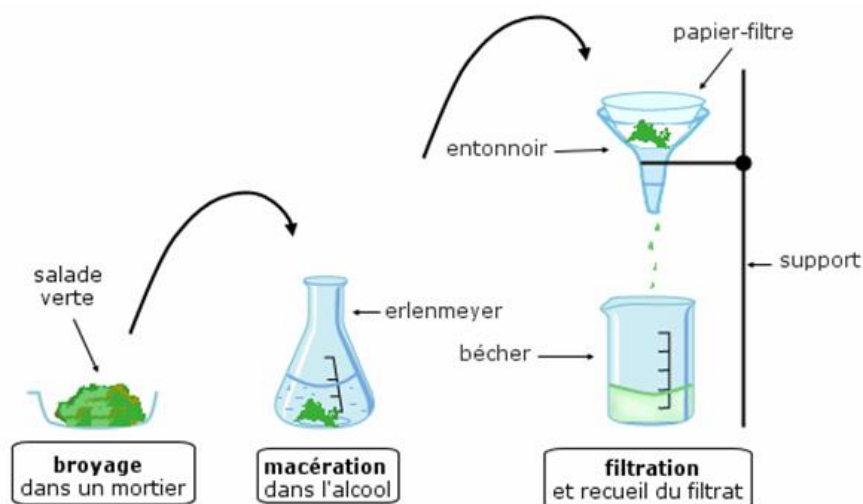


Figure II.2 : schéma démonstratif de la macération

II.2.2. Réactifs et produits chimiques :

Dans l'objectif de connaître l'efficacité de notre inhibiteur de corrosion on a exposé le métal A-106B à plusieurs milieux tel que l'acide sulfurique (H_2SO_4), eau de mer dessalé et eau de mer dessalé conditionné.

L'acide sulfurique (H_2SO_4) est l'un des milieux corrosifs les plus couramment utilisés dans les études sur la corrosion des métaux, en raison de sa forte acidité et de son action agressive sur la plupart des matériaux métalliques, notamment le fer et ses alliages. Il permet d'évaluer l'efficacité des inhibiteurs en simulant des environnements acides industriels tels que les systèmes de décapage, de nettoyage ou de traitement des surfaces métalliques. Généralement, des concentrations allant de 0.1 M à 1 M sont adoptées pour tester la performance des inhibiteurs de corrosion dans les conditions de laboratoire [10].

Et durant notre étude, nous avons utilisé une solution corrosive obtenue par dilution de l'acide commerciale concentré à 1M avec de l'eau distillée pour obtenir une solution de 0.5M les informations de l'acide sulfurique sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II. 2 : information d'acide sulfurique $H_2 SO_4$

Formule moléculaire	H ₂ SO ₄
L'apparence	Liquide incolore
Masse molaire	98.08 g/mol
Densité	1.84 g/cm ³
Point d'ébullition	279.6 C 0

Le deuxième milieu qu'on a utilisé l'eau de mer dessalé qui est utilisé comme de refroidissement dans les installations et les équipements de l'industrie pétrolier pour avoir une simulation réelle de la corrosion dans ce milieu. Sachant que le taux des chlorures est élevé qui rend le milieu corrosif, cette eau caractérisée par les analyses montrées dans le Tableau II.2.

Le troisième milieu est bien une eau de mer conditionné c'est-à-dire une qui a subi des injections chimiques tel qu'inhibiteur de corrosion, dispersant, biocide eau de javel pour lutter la vie biologique et H₂SO₄ pour contrôler le Ph, les analyses de cette eau présentées dans le Tableau II.3.

II.2.3. Métal A-106 B :

Dans le cadre de notre étude, notre objectif a été de développer un inhibiteur de corrosion destiné à la protection des installations industrielles, en particulier celles de l'industrie pétrolière. À cette fin, nous avons porté notre choix sur l'acier A-106 B, largement utilisé dans ce type d'infrastructures.

L'acier ASTM A106 Grade B (souvent désigné A-106 B) est un acier au carbone largement employé dans la fabrication de tubes et de conduites destinés aux industries pétrolières, gazières, chimiques et énergétiques. Normé selon ASTM A106 (équivalent ASME SA106) [11], le grade B constitue la nuance la plus courante, aux côtés des grades A et C (Tableau II.4, Tableau II.5). Sa composition chimique se caractérise par une teneur en carbone inférieure à 0,30 %, un manganèse compris entre 0,29 et 1,06 %, un phosphore et un soufre limités chacun à 0,035 %, ainsi qu'un minimum de 0,10 % de silicium. Sur le plan mécanique, il présente une limite d'élasticité d'au moins 240 MPa, une résistance à la traction comprise entre 415 et 585 MPa, un allongement moyen de 30 % et une bonne aptitude au

soudage. Grâce à ces propriétés, l'acier A-106 B est privilégié pour la construction de conduites transportant le pétrole, le gaz naturel, la vapeur ou d'autres fluides à haute température et pression, ainsi que dans les installations chimiques et pétrochimiques, les chaudières et les échangeurs de chaleur [12].

II.2.4. Instruments et équipements :

La préparation des échantillons a nécessité l'utilisation de réactifs chimiques tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4). Pour l'obtention de l'extrait de *Ziziphus lotus*, le protocole de macération a été mis en œuvre à l'aide d'un ensemble de matériels de laboratoire comprenant un bécher, un erlenmeyer, un mortier et un pilon, un entonnoir, du papier filtre ainsi qu'une balance de précision **Figure II.3**.

Tableau II.3 : analyse d'une eau de mer dessalée non conditionnée.

Analyses	Ph	T °C	Conductivité µs/cm	TDS	MES	TA	TAC	TH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Cl ₂
				mg/l								
E /m	8.04	24	1094	551	0.5	<0.5	43	67	53	14	350	0.02

Tableau II.4: analyse d'une eau de mer dessalé conditionnée.

Analyses	Ph	T °C	Conductivité µs/cm	TDS	MES	TA	TAC	TH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Cl ₂
				mg/l								
E /m	8.12	23	1765	905	27	<0.5	90	111	76	35	551	0.02

Tableau II.5 : composition chimique du métal A-106 B

Nuance	C %max	Mn %	P %max	S %max	Si %min	Cr %max	Cu %max	Mo %max	Ni %max	V %max
A	0.25	0.27-0.93	0.035	0.035	0.10	0.40	0.40	0.15	0.40	0.08
B	0.30	0.29-1.06	0.035	0.035	0.10	0.40	0.40	0.15	0.40	0.08
C	0.35	0.29-1.06	0.035	0.035	0.010	0.40	0.40	0.15	0.40	0.08

Tableau II.6 : les caractéristiques mécaniques du métal A-106 B

	Nuance A	Nuance B	Nuance C
Limite de rupture psi (MPa)	48000 (330)	60000 (415)	70000 (485)
Limite élastique psi (MPa)	30000 (205)	35000 (240)	40000 (275)



Figure II.3 : Bécher / Erlenmeyer/ mortier et pilon/entouneire/ balance electronique.

Pour la préparation des échantillons de métal A-106 B, les morceaux découpés ont été polis à l'aide d'une ponceuse équipée de plusieurs bandes abrasives.



Figure II.4 : polisseuse.

II.3. Méthodes expérimentales :

II.3.1. Préparation des échantillons :

Dans le but d'obtenir un extrait des feuilles ou des fruits de *Ziziphus lotus*, la méthode de macération a été retenue en raison de sa simplicité. Les feuilles de sidr ont d'abord été séchées puis broyées. Une masse de 5 g de poudre végétale sèche a ensuite été introduite dans 30 ml d'éthanol absolu. Le mélange obtenu a été soumis à une étape de filtration utilisant le papier filtre entonnoir et erlenmeyer, permettant de recueillir l'extrait brut **Figure II.5**.



Figure II.5 : les trois états de *Ziziphus lotus* feuilles/ poudre/extrait.

Après la préparation de l'extrait, l'étape suivante a consisté à élaborer les solutions nécessaires à la réalisation des essais de corrosion électrochimiques. La première solution test correspondait à un milieu acide, obtenu à partir de 5 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4) 1M (préparé préalablement par dilution de l'acide concentré dans l'eau distillée) auquel ont été ajoutés 1,4 ml de l'extrait inhibiteur ainsi qu'une quantité complémentaire d'eau distillée. La deuxième solution est d'eau de refroidissement (eau de mer dessalé) non conditionnée et inhibiteur de corrosion et la troisième est de l'eau de refroidissement conditionnée et l'inhibiteur **Figure II.6**.

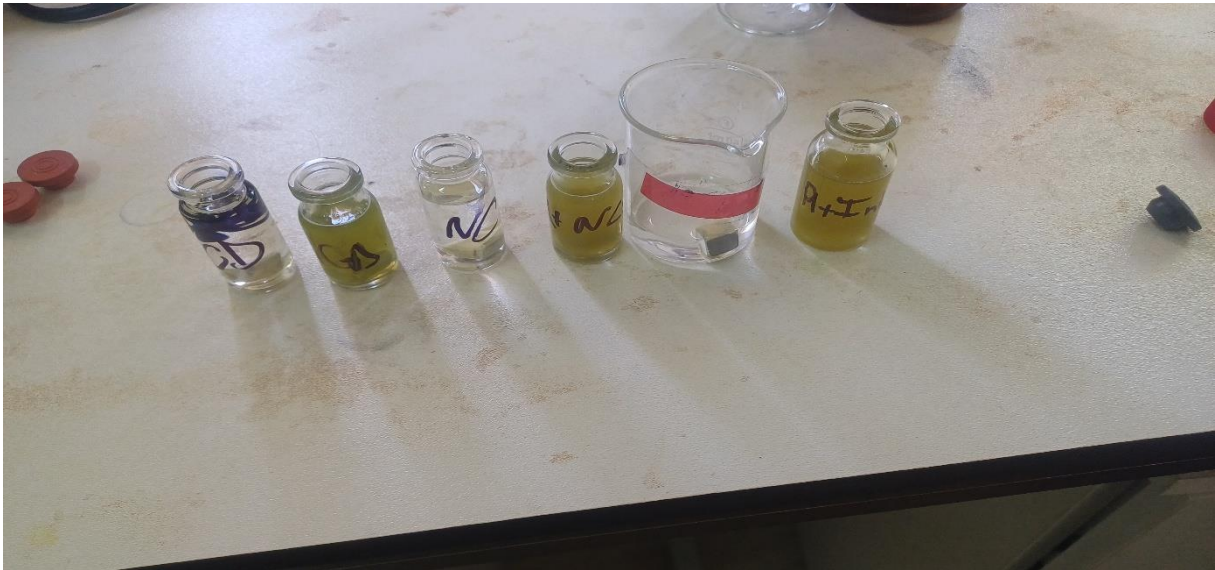


Figure II.6 : les échantillons préparés

On a procédé aussi à la préparation des électrodes en utilisant le métal A-106 B comme suit : On a coupé plusieurs échantillons du métal sous une forme géométrique cubique d'une dimension de 0.6 cm ce qui permet d'obtenir une surface de 0.36 cm^2 (**Figure II.7**).



Figure II.7 : échantillon du métal A-106 B.

Les échantillons ont ensuite été enrobés dans une résine de manière à ne laisser exposée que la surface active, leur conférant ainsi la configuration d'une électrode. L'ensemble a été maintenu à température ambiante jusqu'au durcissement complet de la résine. La connexion électrique a été réalisée au moyen d'un fil de cuivre mis en contact direct avec le substrat métallique (**Figure II.8**).

La surface active (partie exposée à la solution) a été polie successivement à l'aide de papiers abrasifs de différents grains (220, 400, 800, 1500 et 2000), puis nettoyée à l'acétone et soigneusement rincée à l'eau distillée.



Figure II.8 : electrode du métal A-106 B

II.3.2. Essais de corrosion :

Les essais de corrosion ont été réalisés sur des échantillons d'acier ASTM A106 Grade B afin d'évaluer l'efficacité inhibitrice des extraits de *Ziziphus lotus*. Après découpe, les échantillons ont été polis successivement avec du papier abrasif de granulométrie croissante (220 à 2000), nettoyés à l'acétone puis rincés à l'eau distillée, avant d'être enrobés dans une résine de manière à ne laisser visible qu'une surface active connue, connectée électriquement par un fil de cuivre. Les essais ont été menés dans une solution acide de H_2SO_4 0,5 M préparée par dilution de l'acide concentré, utilisée seule (témoin) ou en présence de différentes concentrations de l'extrait inhibiteur. Les mesures électrochimiques ont été conduites à température ambiante (25 ± 2 °C) dans une cellule à trois électrodes comprenant l'échantillon d'acier comme électrode de travail, une électrode de référence (Ag/AgCl ou SCE) et une contre-électrode de platine (**Figure II.9**). Le potentiel de circuit ouvert a été suivi pendant 30 minutes afin d'assurer la stabilisation avant les mesures. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été enregistrées dans l'intervalle de $E-250$ mV à $E+250$ mV, avec une vitesse de balayage de $0,5$ mV·s⁻¹, permettant la détermination des densités de courant de corrosion et des pentes de Tafel. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été réalisée en appliquant une perturbation sinusoïdale de 10 mV autour de E dans la gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz (**Figure II.10**). Les résultats ont été exprimés sous forme de diagrammes de Nyquist et ajustés à des circuits électriques équivalents afin d'extraire les paramètres de transfert de charge et de capacité de la double

couche. En complément, des essais gravimétriques ont consisté à immerger des échantillons dans les mêmes milieux (témoin et inhibé) pendant différentes durées (24 à 168 h), puis à déterminer la perte de masse après nettoyage suivant la norme ASTM G1, ce qui a permis de calculer la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition. Toutes les expériences ont été répétées au moins trois fois afin d'assurer la reproductibilité, et l'efficacité des extraits a été estimée à partir de la diminution de I_{oc} de l'augmentation de R_{en} présence d'inhibiteur, comparativement à la solution acide seule.

L'efficacité de l'inhibiteur a été évaluée par la réduction relative de I et par l'évolution des paramètres d'impédance.

Lors de l'utilisation de l'eau de mer, qu'elle soit conditionnée ou non conditionnée, la température a été portée à 55 °C afin de reproduire au mieux les conditions réelles rencontrées dans l'industrie pétrolière.

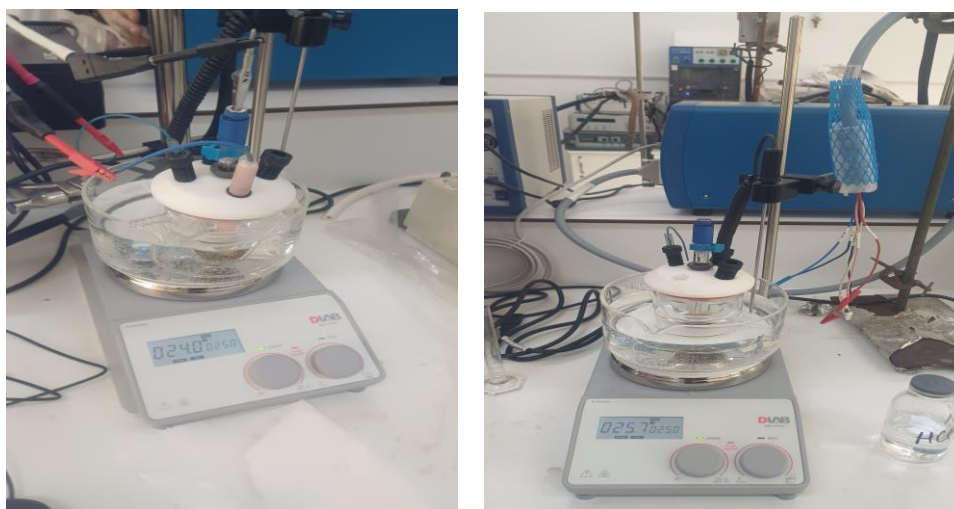


Figure II.9 : La cellule électrochimique.

II.3.3.2. La méthode de Tafel :

L'une des méthodes les plus couramment utilisées pour déterminer la vitesse de corrosion est l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion. Cette méthode repose sur l'équation $\log i = f(E)$ selon le modèle de Butler-Vollmer :

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right)$$

Avec :

i : Densité de courant ($A.cm^{-2}$).

i_0 : Courant d'échange d'une réaction à l'électrode.

η : La surtension $\eta = E - E_{eq}$.

E : Potentiel de l'électrode (V/ECS).

Permettant d'analyser les courbes de polarisation sous forme linéaire dans deux domaines limités : l'anodique et le cathodique, appelés domaines de Tafel [14].

Ces courbes sont tracées en coordonnées logarithmiques en présence d'une surtension (η). Lorsque η devient importante, le courant anodique ou cathodique prédomine. Ainsi, les constantes de Tafel (ou coefficients de Tafel) sont définies comme l'inverse de la pente des courbes de polarisation dans le graphe $\log i = f(E)$.

Le domaine de Tafel anodique correspond à la plage de potentiel définie par :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right)$$

Et son logarithme s'exprime comme suit :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i$$

En utilisant le logarithme décimal, on obtient l'équation de Tafel pour une réaction, représentant respectivement les droites anodique et cathodique.

Le coefficient de Tafel anodique est donné par : De manière analogue, le coefficient de Tafel cathodique est donné par :

$$i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right)$$

$$b_c = 2.303\beta_c$$

Le type de diagramme obtenu est illustré par **Figure II.11**, où les domaines de potentiel dans lesquels les courbes rejoignent les droites de Tafel sont appelés domaines de Tafel anodique et cathodique [15].

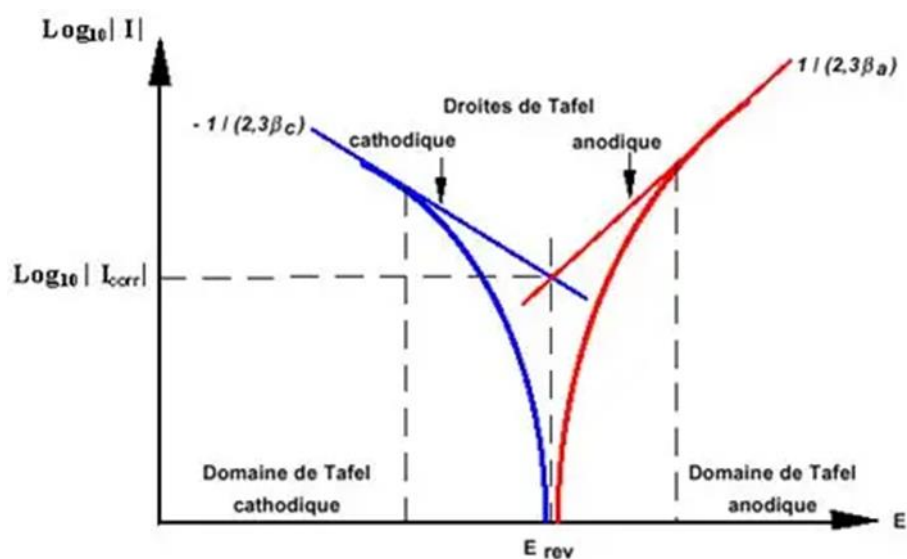


Figure II.11 : diagramme de Tafel.

L'extrapolation de ces droites permet de déterminer le point d'intersection, lequel correspond à la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}) ainsi qu'au courant de corrosion (I_{corr}).

II.4 Modélisation Moléculaire

La modélisation moléculaire est devenue un outil incontournable dans la recherche en chimie. Elle permet de représenter et de simuler des systèmes chimiques complexes en s'appuyant sur des méthodes issues de la mécanique quantique et de la mécanique classique. Son objectif est de fournir une compréhension fine, à l'échelle atomique et électronique, des propriétés structurales, énergétiques et réactives des molécules ainsi que de leurs interactions avec différents environnements [15].

Dans le domaine de la corrosion, la modélisation moléculaire joue un rôle central. Elle permet d'étudier l'adsorption des inhibiteurs organiques, souvent d'origine naturelle, sur la surface métallique, en anticipant leur efficacité inhibitrice. Elle offre ainsi un complément indispensable aux essais expérimentaux, en apportant des informations détaillées sur :

Les paramètres électroniques des inhibiteurs (densité de charge, orbitales frontalières, potentiel électrostatique) ; Les configurations d'adsorption préférentielles sur la surface métallique ; La stabilité des interactions dans différentes conditions physico-chimiques.

Pour atteindre ces objectifs, plusieurs approches complémentaires sont utilisées : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode de Monte Carlo et la dynamique moléculaire (MD).

II.4.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT (Density Functional Theory) constitue l'une des méthodes les plus répandues en chimie quantique pour étudier les systèmes électroniques. Elle repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964), qui établissent que l'énergie totale d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique. Dans le contexte des inhibiteurs de corrosion, la DFT permet de déterminer [16-17] :

Les énergies des orbitales frontalières HOMO et LUMO, qui renseignent respectivement sur la capacité de la molécule à donner ou accepter des électrons lors de son interaction avec le métal ;

L'écart énergétique $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, indicateur de la réactivité chimique et de la stabilité.

Par ailleurs, à partir des énergies des orbitales frontières on a procédé au calcul des descripteurs de réactivité globale grâce aux formules proposées par Parr et Pearson utilisant le théorème de Koopmans [9-10] : il s'agit de la dureté chimique (η) et du potentiel chimique électronique (μ).

Le potentiel Chimique (μ) reflète l'énergie moyenne des électrons dans le système. Des valeurs plus faibles indiquent une plus grande stabilité électronique. La dureté Chimique (η) mesure de la résistance à la déformation électronique. Des valeurs plus élevées indiquent une plus grande stabilité et moins de réactivité.

$$\eta = -\frac{1}{2}(E_{HOMO} - E_{LUMO}) \dots \dots \dots \text{(III.2)} \quad [18]$$

$$\mu = \frac{1}{2}(E_{HOMO} + E_{LUMO}) \dots \dots \dots \text{(III.3)} \quad [19]$$

A partir de ces deux paramètres on peut déterminer l'indice globale d'électrophile défini par l'équation suivante :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \dots \dots \dots \text{(III.4)} \quad [20]$$

ΔN (CTE) représente le transfert de charge entre les molécules lors de la formation du complexe défini par la relation suivante :

$$N(CTE) = \frac{\mu_{hote} - \mu_{invité}}{2(\eta_{invité} + \eta_{hote})} \dots \dots \dots \text{(III.5)} \quad [21]$$

Alors que les descripteurs globaux fournissent une information générale sur la stabilité et la réactivité d'une molécule, ils ne permettent pas de déterminer les sites réactifs spécifiques d'une molécule. Pour cela, on utilise les descripteurs locaux, dont l'indice de Fukui, introduit par Parr et Yang [22], qui repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'indice de Fukui permet d'identifier, au sein d'une molécule, les atomes ou groupements les plus susceptibles de participer à une réaction chimique (donneur ou accepteur d'électrons). Il est défini à partir de la variation de la densité électronique $\rho(r)$ en fonction du nombre d'électrons N .

Dans la pratique des calculs de chimie quantique, on évalue les indices de Fukui par la méthode des charges atomiques (Mulliken, Hirshfeld, etc.) :

- Pour une attaque électrophile (ajout d'un électron, réactivité nucléophile) :

$$f^+ = q(N+1) - q(N) \quad [23]$$

- Pour une attaque nucléophile (retrait d'un électron, réactivité électrophile) :

$$f^- = q(N) - q(N-1) \quad [24]$$

- Pour une attaque radicalaire (moyenne des deux cas précédents) :

$$f^0 = [q(N+1) - q(N-1)]/2 \quad [25]$$

où $q_k(N)$ représente la charge atomique de l'atome k dans la molécule neutre, $q_k(N+1)$ dans l'anion, et $q_k(N-1)$ dans le cation.

Ainsi :

- Des valeurs élevées de f^+ indiquent des sites nucléophiles (susceptibles d'attirer un électrophile).
- Des valeurs élevées de f^- indiquent des sites électrophiles (susceptibles d'attirer un nucléophile).
- f^0 permet d'identifier les sites privilégiés lors d'attaques radicalaires.

Cependant, bien que très utiles, les indices de Fukui restent des valeurs ponctuelles et ne donnent pas une image intuitive de la distribution électronique globale. C'est dans ce contexte que le potentiel électrostatique moléculaire (ESP) intervient comme un outil complémentaire. Contrairement aux indices de Fukui, l'ESP offre une carte tridimensionnelle continue de la densité électronique, permettant de visualiser directement les zones riches en électrons (favorable à une interaction avec des électrophiles) et les zones pauvres en électrons (susceptibles d'attirer des nucléophiles).

II.4.2. Simulation Monte Carlo

La simulation Monte Carlo repose sur un ensemble de méthodes statistiques permettant d'explorer l'espace des configurations possibles d'un système moléculaire. Dans le cadre de cette étude, cette approche a été utilisée pour évaluer l'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique. Le principe consiste à générer un grand nombre de configurations aléatoires puis à sélectionner celles présentant l'énergie d'interaction la plus faible, considérées comme les plus stables.

Ainsi, cette méthode fournit des informations essentielles sur la probabilité d'adsorption et sur l'efficacité inhibitrice potentielle des molécules étudiées. Elle constitue donc une étape préalable importante avant la simulation dynamique, en permettant d'identifier les conformations d'adsorption les plus favorables [20-22].

II.4.3. Simulation de Dynamique Moléculaire

La dynamique moléculaire complète l'approche précédente en étudiant l'évolution temporelle des systèmes au niveau atomique. Contrairement à Monte Carlo, qui fournit une image statistique des configurations stables, la dynamique moléculaire permet de suivre le mouvement des atomes et des molécules en fonction du temps, en résolvant les équations de la mécanique classique.

Cette méthode offre ainsi la possibilité d'examiner la stabilité des complexes formés, la flexibilité des molécules adsorbées ainsi que les interactions dynamiques avec la surface métallique. Elle apporte une vision plus réaliste du comportement du système dans des conditions proches de celles rencontrées expérimentalement [21].

II.4.4. Logiciels et environnements de simulation

Dans le cadre de ce travail, plusieurs logiciels spécialisés ont été mobilisés pour réaliser les simulations numériques.

Gaussian a permis le calcul des propriétés moléculaires et l'étude des réactions chimiques à partir de la mécanique quantique [23].

Materials Studio a été utilisé comme plateforme de modélisation et de simulation de structures moléculaires et cristallines [24].

Multiwfn, logiciel libre, a servi à l'analyse des fonctions d'onde électronique et à l'extraction de divers descripteurs quantiques [25].

Enfin, **VMD (Visual Molecular Dynamics)** a facilité la visualisation et la manipulation de systèmes moléculaires complexes, tels que les protéines et l'ADN [26].

II.5. Conclusion

L'évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion repose sur plusieurs paramètres, notamment sa nature chimique, sa concentration et la durée d'exposition du métal au milieu corrosif. Pour appréhender l'ensemble de ces facteurs, ce chapitre a mobilisé à la fois des approches expérimentales et théoriques.

D'un côté, les techniques électrochimiques et les analyses de surface ont permis d'étudier l'interface métal/solution, en mettant l'accent sur le comportement des aciers. De l'autre, la modélisation théorique a fourni un appui essentiel à l'interprétation des résultats

expérimentaux, en apportant des prédictions et en offrant une meilleure compréhension du mécanisme d'action de l'inhibiteur.

L'articulation entre ces deux approches, expérimentale et computationnelle, s'est révélée indispensable pour évaluer avec rigueur la performance de l'inhibiteur et confirmer la fiabilité des résultats. Le chapitre suivant sera consacré à la présentation détaillée et à la discussion critique des données obtenues.

References

- [1] **Shahat, A. A., et al. (2001). Chemical constituents of *Ziziphus spina-Christi* leaves and their antimicrobial activity. *Planta Medica*, 67(04), 356–359.**
- [2] Al-Amiery, A. A., et al. (2014). Green corrosion inhibitor: Evaluation of extracts of *Ziziphus spina-Christi* as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 830–846.
- [3] Catoire, B., Catoire, L., & Guichard, E. (1994). *Ziziphus spina-Christi* (L.) Desf. : usages traditionnels et applications pharmacologiques. *Journal of Ethnopharmacology*, 41(3), 191–200.
- [4] Shahat, A. A., Pieters, L., Apers, S., Nazeif, N. M., Abdel-Azim, N. S., & Vlietinck, A. J. (2001). Chemical and biological investigations on *Ziziphus spina-Christi* L. *Phytotherapy Research*, 15(7), 593–597.
- [5] Abdel-Zaher, A. O., Salim, S. Y., Assaf, M. H., & Abdel-Hady, R. H. (2005). Antidiabetic activity and toxicity of *Ziziphus spina-Christi* leaves. *Journal of Ethnopharmacology*, 101(1–3), 129–138.
- [6] Borgi, W., & Chouchane, N. (2009). Anti-inflammatory and analgesic activities of *Ziziphus lotus* root barks. *Fitoterapia*, 80(1), 51–54.
- [7] Azmir, J., Zaidul, I. S. M., Rahman, M. M., Sharif, K. M., Mohamed, A., Sahena, F., ... Omar, A. K. M. (2013). Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of Food Engineering*, 117(4), 426–436.
- [8] Chemat, F., Vian, M. A., & Cravotto, G. (2012). Green extraction of natural products: Concept and principles. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(7), 8615–8627.
- [9] Khoddami, A., Wilkes, M. A., & Roberts, T. H. (2013). Techniques for analysis of plant phenolic compounds. *Molecules*, 18(2), 2328–2375.
- [10] Sra, Y. (n.d.). Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans un milieu acide par des extraits naturels [Master's thesis, Université de Tlemcen]. DSpace

Université de Tlemcen.

- [11] ASTM International. ASTM A106/A106M – Standard Specification for Seamless Carbon Steel Pipe for High-Temperature Service. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- [12] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2021). *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 10th Edition, Wiley. (Contient des informations générales sur les aciers carbone).
- [13] Boughoulès, Y. (2022). *Synthesis, physicochemical and electrochemical study of new organic compounds as corrosion inhibitors of steel in acidic medium* [Unpublished doctoral dissertation]. Mohamed Seddik Ben Yahia University - Jijel.
- [14] Ghetta, V., Fouletier, J., & Taxil, P. (2009). *Sels fondus à haute température*. PPUR Presses Polytechniques.
- [15] Grahke, H. J. (1994). *Traité des matériaux. Vol 12 : Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Von D. Landolt. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne. *Materials and Corrosion*, 45(2), 146.
<https://doi.org/10.1002/maco.19940450217>
- [16] Mamand, D. M., Kak Anwer, T. M., & Qadr, H. M. (2024). Corrosion inhibition performance of organic compounds and theoretical calculations based on density functional theory (DFT). *Corrosion Reviews*, 42(1), 1–15.
- [17] Radhi, A. H., Du, E. A., Khazaal, F. A., Abbas, Z. M., Aljelawi, O. H., Hamadan, S. D., & Kadhim, M. M. (2020). HOMO-LUMO energies and geometrical structures effect on corrosion inhibition for organic compounds predicted by DFT and PM3 methods. *NeuroQuantology*, 18(1), 37–45.
- [18] Liu, P., Xu, Q., Zhang, Q., Huang, Y., Liu, Y., Li, H., & Lei, G. (2024). A new insight into corrosion inhibition mechanism of the corrosion inhibitors: Review on DFT and MD simulation. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 38(10), 1563–1584.

- [19] Khaled, K. F. (2009). Monte Carlo simulations of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M sulfuric acid by some green corrosion inhibitors. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, 13, 1743–1756.
- [20] Liu, P., Xu, Q., Zhang, Q., Huang, Y., Liu, Y., Li, H., & Lei, G. (2024). A new insight into corrosion inhibition mechanism of the corrosion inhibitors: Review on DFT and MD simulation. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 38(10), 1563–1584.
- [21] Scrocco, E., & Tomasi, J. (2005). The electrostatic molecular potential as a tool for the interpretation of molecular properties. In *New concepts II* (pp. 95–170). Springer Berlin Heidelberg.
- [22] Engelhardt, G. R., & Macdonald, D. D. (2008, March). Monte Carlo simulation of localized corrosion. In *NACE CORROSION* (pp. NACE-08270). NACE
- [23] Frisch, M. J., et al. (2016). *Gaussian 16 Revision B.01*. Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [24] BIOVIA. (2017). *Materials Studio [Software]*. Dassault Systèmes
- [25] Lu, T., & Chen, F. (2012). Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry*, 33(5), 580–592.
<https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
- [26] Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. (1996). VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14(1), 33–38.
[https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5)

Chapitre III

Résulta et discussion

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude approfondie de la corrosion de l'acier dans des environnements acides, en mettant particulièrement l'accent sur l'efficacité des inhibiteurs naturels extraits de *Ziziphus lotus*. Afin d'évaluer leur performance, les expérimentations ont été conduites dans trois milieux distincts : une solution d'acide sulfurique à 0,5 M, de l'eau conditionnée et de l'eau non conditionnée. Ce choix de milieux permet de simuler différentes conditions industrielles et environnementales susceptibles d'influencer le comportement corrosif des matériaux. En parallèle, une approche de modélisation moléculaire par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des simulations de dynamique moléculaire a été mise en œuvre pour comprendre les interactions fondamentales entre les inhibiteurs et la surface métallique à l'échelle atomique. La combinaison des résultats expérimentaux et théoriques offre ainsi une vision complète des mécanismes d'inhibition de la corrosion, et constitue une base solide pour le développement d'inhibiteurs écologiques efficaces.

Partie I : Résultats expérimental

Introduction

La partie expérimentale a été réalisée en exposant l'acier A106-B à trois milieux différents : une solution d'acide sulfurique 0,5 M, de l'eau conditionnée (avec contrôle des paramètres chimiques) et de l'eau non conditionnée issue d'un procédé industriel. Ces conditions permettent de comparer l'effet de l'environnement sur le comportement corrosif et l'efficacité d'inhibiteurs naturels extraits de *Ziziphus lotus*. Les mesures électrochimiques telles que le potentiel à circuit ouvert (OCP) et les courbes de polarisation de Tafel ont été utilisées pour quantifier la corrosion et l'action inhibitrice dans ces milieux variés.

III.1. Le Potentiel à circuit ouvert (OCP)

Le Potentiel à Circuit Ouvert (OCP) révèle des mécanismes d'inhibition distincts selon le type d'acier exposé à la solution acide de H_2SO_4 . Pour l'acier A 106-B l'ajout de l'inhibiteurs (feuilles de *Ziziphus lotus*) entraîne un déplacement de l'OCP vers des valeurs plus positives, suggérant une action prédominante sur les réactions anodiques de corrosion, les classant ainsi comme des inhibiteurs de type mixte à caractère anodique. L'inhibiteur provoque un déplacement de l'OCP vers des valeurs plus négatives, indiquant une influence majeure sur les

réactions cathodiques, particulièrement prononcée pour l'extrait des feuilles de *Ziziphus lotus* qui agit comme un inhibiteur cathodique. L'eau conditionnée est désignée par EC tant que l'eau non conditionnée est désignée par ENC.

III.1.1. OCP à blanc pour EC et ENC

La figure III.1 représente les courbes OCP de l'acier au carbone à blanc pour l'eau conditionnée et non conditionnée.

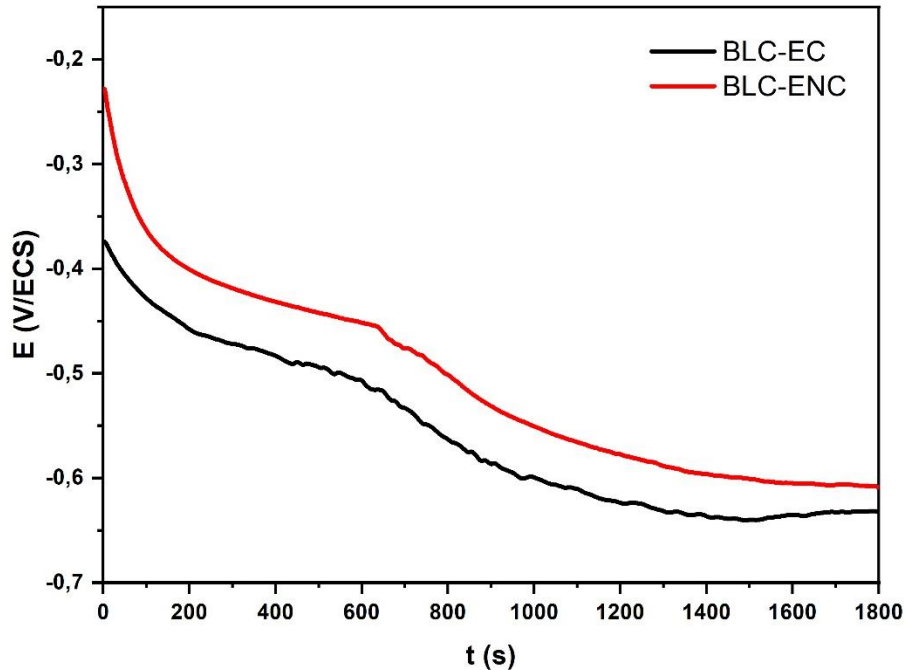


Figure III.1 : Les courbes OCP de l'acier au carbone à blanc pour l'eau conditionnée et non conditionnée.

D'après la figure III.1 qui représente les courbes obtenues pour les échantillons **BLC-EC** (blanc eau conditionnée) et **BLC-ENC** (blanc eau non conditionnée extraite d'un procédé industriel) permet de comparer les comportements électrochimiques de ces deux matériaux dans des conditions environnementales distinctes. L'échantillon **BLC-EC** est soumis à une eau conditionnée, ce qui implique un contrôle rigoureux des paramètres chimiques (pH, ions, etc.), créant ainsi un environnement relativement stable et favorable à la passivation du matériau. En revanche, l'échantillon **BLC-ENC** est exposé à de l'eau non traitée, possiblement plus corrosive, en raison de la présence d'impuretés et de contaminants industriels qui peuvent influencer de manière significative la dynamique de corrosion.

L'analyse des courbes montre des différences notables entre les deux échantillons. BLC-EC,

exposé à de l'eau conditionnée, présente une stabilisation du potentiel à un niveau plus élevé (-0.6 V/ECS), ce qui indique un environnement où la corrosion est limitée par la formation d'une couche protectrice. En revanche, BLC-ENC, soumis à de l'eau non conditionnée, montre une tendance continue vers des valeurs plus négatives (-0.65 V/ECS), ce qui suggère que la corrosion est plus active et difficile à contrôler. Cette différence peut être attribuée à la composition chimique de l'eau non conditionnée, qui peut contenir des contaminants ou des ions qui favorisent la dégradation de la surface métallique.

III.1.2. OCP après l'ajout de l'inhibiteur vert à EC

La **figure III.2** représente les courbes OCP de l'acier A 106-B après l'ajout de l'inhibiteur pour l'eau conditionnée et non conditionnée.

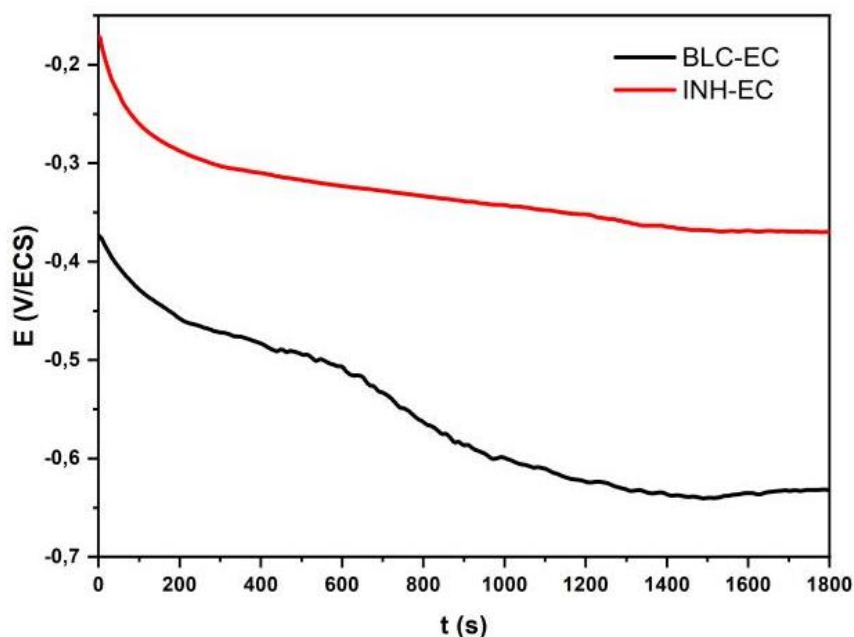


Figure III.2 : Les courbes OCP de l'acier au carbone après l'ajout de l'inhibiteur pour EC.

La courbe (BLC-EC) représente le potentiel à circuit ouvert (OCP) du métal sans inhibiteur, qui montre une tendance marquée à la baisse au fur et à mesure du temps. Dès le début de l'expérience, le potentiel commence à environ -0,2 V et décroît progressivement jusqu'à atteindre environ -0,6 V après 1800 secondes. Cette diminution régulière du potentiel indique une accélération du processus de corrosion. Une variation de 0,4 V, passant de -0,2 V à -0,6 V, suggère que la corrosion se développe de manière continue, avec une intensité croissante au fil du temps. Un potentiel de plus en plus négatif

est typique d'une réaction de corrosion, où le métal se dissout et produit des électrons, ce qui conduit à la dégradation de la surface métallique.

La courbe (INH-EC), représentant le potentiel OCP pour le métal traité avec l'inhibiteur extrait de *Ziziphus lotus*, montre un comportement distinct. Contrairement à la courbe du BLC, la variation du potentiel OCP reste beaucoup plus stable. Le potentiel oscille autour de -0,3 V et ne montre pas de tendance à la baisse marquée, indiquant que l'inhibiteur a un effet stabilisateur sur la surface métallique. La variation du potentiel sur toute la durée de l'expérience est d'environ 0,3 V, soit une variation beaucoup moins importante que celle observée dans le cas du BLC. Cela suggère que l'inhibiteur extrait de *Ziziphus lotus* réduit de manière significative la corrosion, en formant probablement une couche protectrice sur le métal qui limite la dissociation et la dissolution de celui-ci dans l'environnement corrosif.

III.1.3. OCP après l'ajout de l'inhibiteur vert à et ENC

La **figure III.3** représente les courbes OCP de l'acier A 106-B après l'ajout de l'inhibiteur pour l'eau conditionnée et non conditionnée.

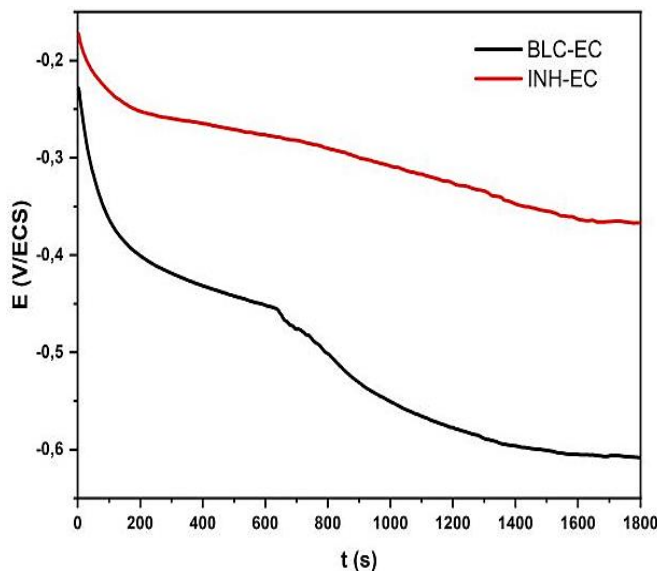


Figure III.3 : Les courbes OCP de l'acier au carbone après l'ajout de l'inhibiteur pour ENC.

L'échantillon **BLC-ENC** (eau conditionnée, courbe noire commence avec un potentiel relativement stable d'environ **-0,25 V**. Cependant, on observe une chute rapide du potentiel à partir de **t = 500 s**, atteignant environ **-0,6 V** vers **t = 1500 s**. Cette diminution rapide suggère une corrosion progressive du matériau, indiquant une faible résistance à la dégradation électrochimique dans l'eau conditionnée. La vitesse de cette variation est plus marquée, ce qui pourrait refléter une oxydation ou un phénomène de corrosion plus intense. La courbe indique donc que le matériau en présence d'eau conditionnée montre une dégradation accélérée au fil du temps.

En revanche, l'échantillon **INH-EC** (eau non conditionnée avec inhibiteur de plante *Ziziphus lotus*) commence avec un potentiel légèrement plus bas, aux alentours de **-0,3 V**, mais présente une diminution beaucoup plus lente du potentiel au cours du temps. À **t = 1500 s**, le potentiel atteint environ **-0,45 V**, ce qui est nettement moins marqué que pour **BLC-EC**. Cette différence de comportement souligne l'efficacité de l'inhibiteur végétal *Ziziphus lotus* dans la réduction de la vitesse de corrosion. L'inhibiteur semble jouer un rôle clé en ralentissant la dégradation du matériau, offrant ainsi une meilleure protection électrochimique contre les processus corrosifs.

La comparaison des deux courbes révèle des différences notables dans la vitesse de variation du potentiel. L'échantillon **BLC-ENC**, sans inhibiteur, montre une diminution rapide et significative du potentiel (environ **-0,35 V** en **1500 s**), ce qui suggère que le matériau subit une corrosion accélérée dans l'eau non conditionnée. En revanche, **INH-ENC** présente une diminution plus lente du potentiel (environ **-0,15 V** en **1500 s**), ce qui indique que l'inhibiteur réduit la réactivité électrochimique du matériau et ralentit le processus de corrosion. Les résultats indiquent que l'inhibiteur de plante *Ziziphus lotus* a un impact significatif dans la protection contre la corrosion. Le ralentissement de la diminution du potentiel pour **INH-ENC** par rapport à **BLC-ENC** démontre l'efficacité de l'inhibiteur dans un environnement d'eau non conditionnée. Cela suggère que *Ziziphus lotus* agit en tant que barrière protectrice, réduisant la vitesse de la réaction électrochimique et la corrosion. En conséquence, l'ajout de cet inhibiteur permet de stabiliser le système électrochimique, offrant une meilleure résistance à la dégradation.

III.2. La méthode de Tafel

Les courbes de polarisation potentiodynamique, également appelées courbes de Tafel (représentant $\log |I|$ en fonction de E), ont été obtenues pour l'acier A106-B les essais ont été réalisées

dans une solution de H_2SO_4 à 0,5 M, en présence de l'inhibiteur extraits naturels de *Ziziphus lotus* et cela pour l'eau conditionnée et l'eau non conditionnée. Cette étude vise à évaluer l'efficacité de l'inhibiteur pour la protection contre la corrosion, à déterminer les performances optimales. Les résultats expérimentaux sont présentés dans les **Figures III.4 à III.6** et le Tableau III.1.

III.2.1. Tafel à blanc pour EC et ENC

La **figure III.4** représente les courbes Tafel de l'acier au carbone à blanc pour l'eau conditionnée et non conditionnée.

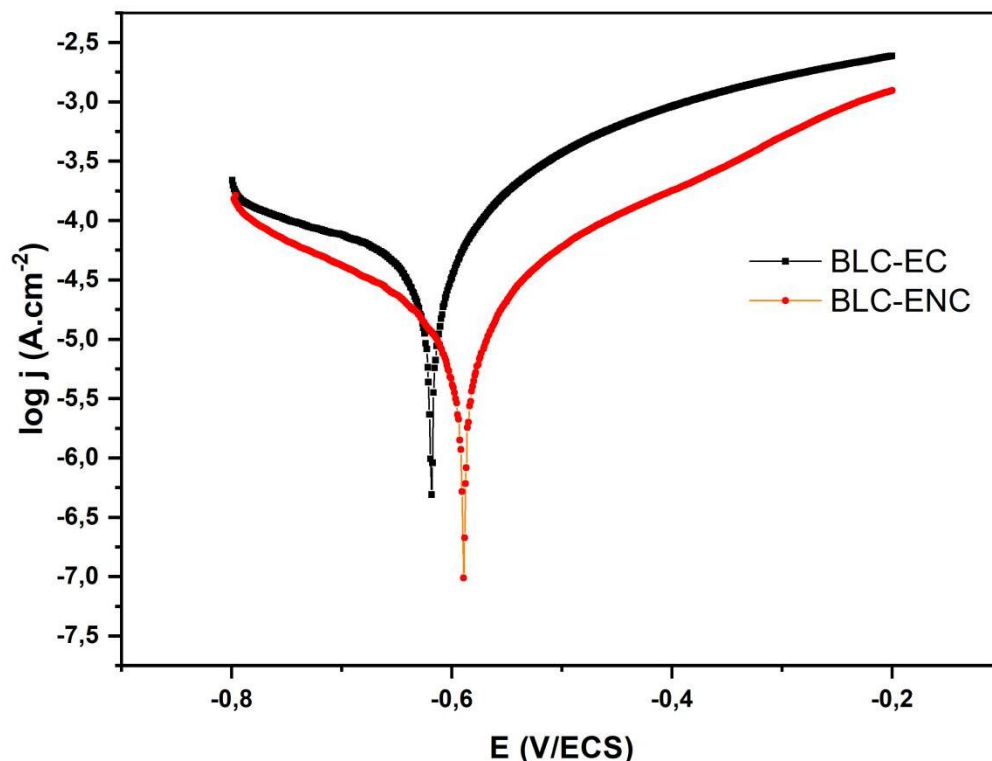


Figure III.4 : Les courbes de Tafel des aciers au carbone pour EC et ENC à blanc.

En comparaison, la courbe rouge représentant l'échantillon traité avec de l'eau non conditionnée montre des valeurs de densité de courant bien plus élevées dans la région cathodique et anodique. Dans cette condition, les réactions de réduction et d'oxydation sont plus rapides, ce qui suggère que l'échantillon est beaucoup plus susceptible à la corrosion. Cette différence est probablement due à l'absence de protection passive efficace, ce qui rend la surface métallique plus exposée à la corrosion.

En effet, la pente de la courbe dans la région anodique est plus raide, ce qui signifie que la vitesse d'oxydation du métal est plus importante. Ce phénomène est souvent observé dans les conditions où il n'y a pas de formation de couche protectrice stable, comme dans le cas de l'eau non conditionnée, qui peut contenir des ions ou des impuretés favorisant la corrosion.

Le potentiel critique, à partir duquel une corrosion active se manifeste, semble aussi se situer aux alentours de -0.6 V pour l'échantillon en eau non conditionnée, mais la densité de courant y est bien plus élevée que dans le cas de l'eau conditionnée, ce qui traduit une corrosion plus intense.

III.2.2. Tafel avec inhibiteur avec EC

La **figure III.5** représente les courbes Tafel de l'acier au carbone à blanc pour l'eau conditionnée.

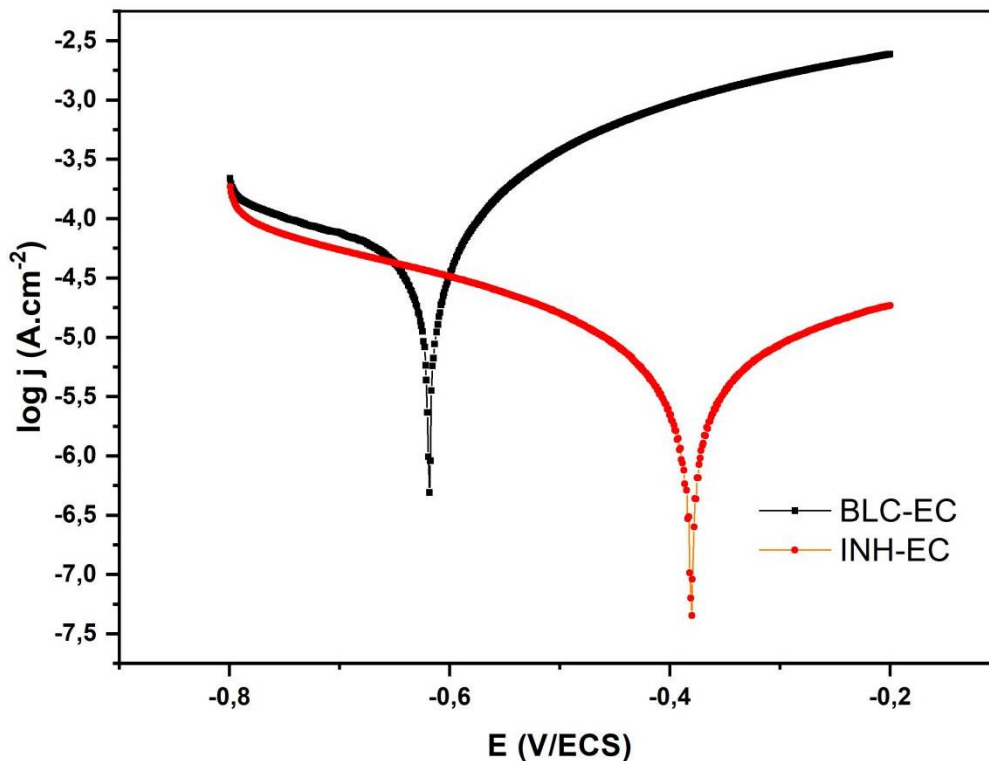


Figure III.5 : Les courbes de Tafel des aciers au carbone pour EC avec inhibiteur.

D'après la **figure III.5** l'eau conditionnée avec inhibiteur (INH-EC) montre des différences notables dans le comportement de la corrosion. La courbe INH-EC, indique une réduction significative de la densité de courant par rapport à la courbe BLC-EC (noire), ce qui témoigne de l'efficacité de

l'inhibiteur dans la réduction des processus de corrosion. Plus précisément, la courbe INH-EC présente un comportement cathodique moins incliné, suggérant que l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction cathodique. De même, la dissolution anodique est atténuée, comme en témoigne la courbe INH-EC moins abrupte dans la zone anodique. En termes de valeurs critiques, le potentiel de corrosion (E_{corr}) pour la courbe INH-EC est situé autour de $-0,45$ V, tandis que pour la courbe BLC-EC, il est plus négatif, à environ $-0,55$ V, ce qui reflète un meilleur équilibre entre les réactions anodiques et cathodiques dans la présence de l'inhibiteur. De plus, la densité de courant de corrosion (i_{corr}) est plus faible pour INH-EC, indiquant une protection plus efficace contre la corrosion. En résumé, l'inhibiteur utilisé dans l'eau conditionnée réduit la vitesse de corrosion en ralentissant à la fois les réactions anodiques et cathodiques, ce qui se traduit par une meilleure performance de protection par rapport à l'eau conditionnée sans inhibiteur.

III.2.3. Tafel avec inhibiteur avec ENC

La **figure III.6** représente les courbes Tafel de l'acier au carbone à blanc pour l'eau non conditionnée.

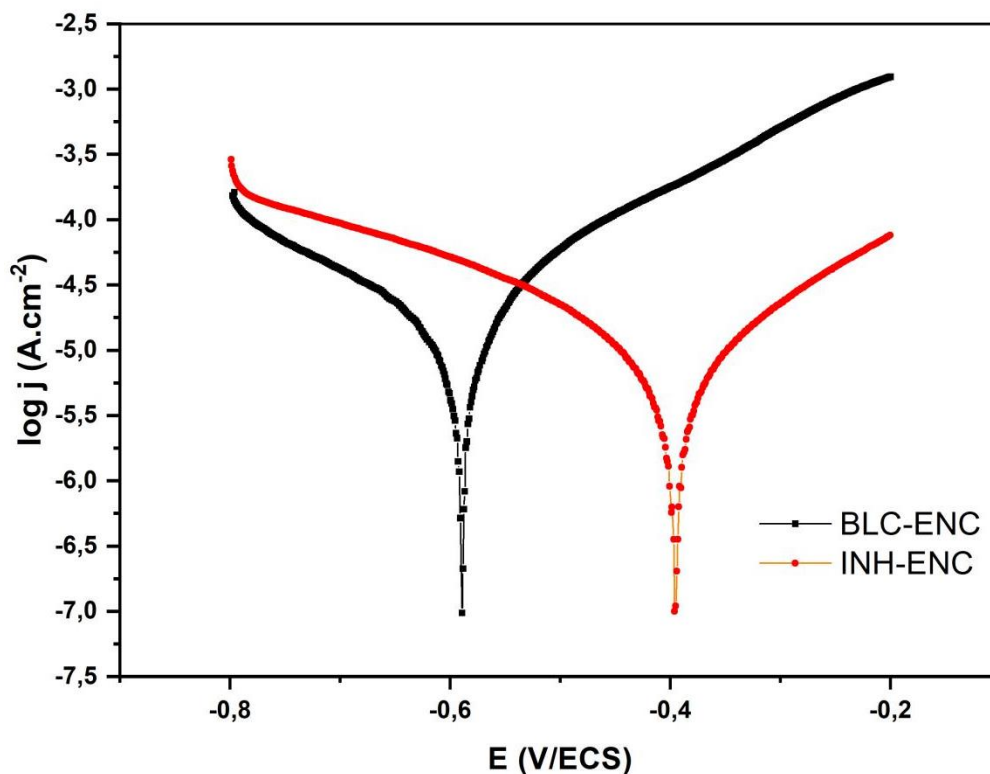


Figure III.6 : Les courbes de Tafel des aciers au carbone pour ENC avec inhibiteurs.

L'analyse des courbes de Tafel pour l'eau non conditionnée (BLC-ENC, courbe noire) et la solution avec inhibiteur (INH-ENC, courbe rouge) révèle des informations cruciales sur la corrosion du métal. Dans le cas de l'eau non conditionnée, un pic anodique est observé à environ $E \approx -0.4$ V (vs ECS), où la densité de courant atteint un maximum d'environ $\log j \approx -3.5$ A.cm², ce qui indique une réaction de corrosion active caractérisée par l'oxydation du métal. La courbe cathodique présente un autre pic à $E \approx -0.7$ V (vs ECS),

Avec une densité de courant diminuant rapidement à $\log j \approx -6.0$ A.cm², signifiant une réduction des ions oxydants. Ces caractéristiques sont typiques d'un environnement non inhibé, où la corrosion se produit de manière significative. En revanche, l'ajout de l'inhibiteur entraîne une nette diminution de la densité de courant dans la solution traitée. Le pic anodique est observé à $E \approx -0.5$ V (vs ECS), avec une densité de courant plus faible ($\sim \log j \approx -5.0$ A.cm²), montrant que l'inhibiteur ralentit considérablement la réaction d'oxydation du métal. De même, la densité de courant cathodique est également réduite, avec un pic situé à $E \approx -0.7$ V (vs ECS) à $\log j \approx -6.5$ A.cm², indiquant une inhibition de la réduction des ions oxydants. Ces résultats confirment l'efficacité de l'inhibiteur, réduisant la vitesse de corrosion et offrant ainsi une meilleure protection du métal. Comparativement aux études précédentes, telles que celles de Bockris et al. (2015) et Olsson et al. (2016), les résultats obtenus ici montrent une tendance similaire dans les effets des inhibiteurs, avec une réduction significative de la densité de courant et de la vitesse de corrosion. En conclusion, l'inhibiteur agit efficacement en réduisant la corrosion dans les solutions agressives, ce qui est confirmé par les faibles densités de courant observées dans la courbe traitée.

Le **Tableau III.1** récapitule les paramètres électrochimiques clés (E_{corr} , I_c , β_c) et l'efficacité inhibitrice (E%) calculée à partir de l'équation :

$$IE\% = \frac{I_0 - I_{cor} \times 100}{I_0} \quad 25$$

Tableau III.1 : Paramètres électrochimiques des aciers A106-B avec l'inhibiteur dans 0.5M de H₂SO₄.

	E corr (V)	I corr (uA)	B CATHODIQUE (mA/decade)	θ (I _E /100)	IE %
Blc-ENC	-0,589	10,4	0,492	-	-
Inh-ENC	-0,391	3,17	0,313	0,695	69,52%
Blc-EC	-0,619	38,8	0,833	-	-
Inh-EC	-0,381	6,33	0,548	0,837	83,69%

D'après le **tableau III.1** l'inhibiteur *Ziziphus lotus* est efficace pour réduire la corrosion des aciers dans l'acide sulfurique à 0,5 M. L'efficacité de l'inhibiteur est plus prononcée dans l'eau conditionnée (83,69%) par rapport à l'eau non conditionnée (69,52%). Les valeurs de potentiel de corrosion plus positives et la réduction du courant de corrosion dans les échantillons avec inhibiteur confirment le rôle protecteur de *Ziziphus lotus*. En termes de performance, l'inhibiteur agit en réduisant à la fois l'activité cathodique et anodique, ce qui ralentit la vitesse de corrosion du métal. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés dans des études similaires, où les inhibiteurs naturels sont souvent utilisés pour protéger les métaux contre la corrosion dans des environnements acides, contribuant à une réduction des coûts et de l'impact environnemental par rapport aux inhibiteurs chimiques traditionnels.

III.3. Etude de l'effet de la concentration de l'inhibiteur

Les figure III.7 et III.8 représente l'OCP et Tafel de l'effet de la concentration de l'inhibiteur sur la corrosion d'un matériau.

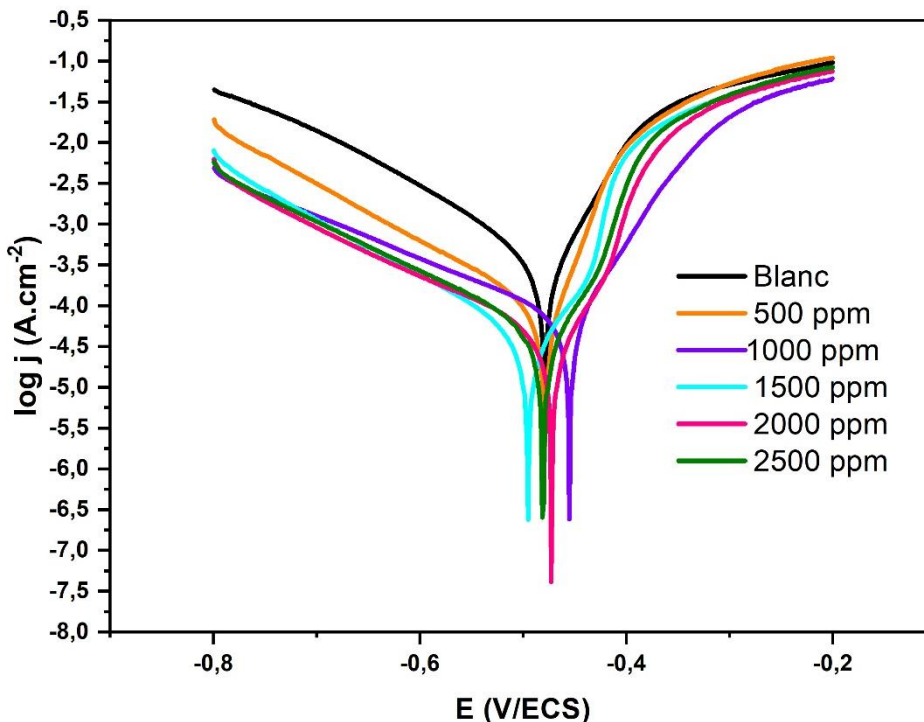


Figure III.7 : Courbes de Tafel pour l'évaluation de l'inhibition de la corrosion du métal par l'extrait de Ziziphus lotus à différentes concentrations

L'analyse des courbes de Tafel a permis d'évaluer l'efficacité de l'inhibiteur extrait de Ziziphus lotus dans la réduction de la corrosion du métal dans une solution acide. La courbe de référence, sans inhibiteur (Blanc), présente un potentiel de corrosion E_{corr} de $-0,47$ V et une densité de courant de corrosion I_{corr} de 10^{-6} A.cm², indiquant une vitesse de corrosion élevée. En introduisant l'inhibiteur à différentes concentrations, une diminution significative de la densité de courant est observée, ce qui témoigne de son effet inhibiteur. À une concentration de 500 ppm, E_{corr} passe à $-0,42$ V et I_{corr} chute à 10^{-7} A.cm². Avec 1000 ppm d'inhibiteur, E_{corr} atteint $-0,38$ V et I_{corr} est réduit à 10^{-8} A.cm², confirmant une inhibition plus marquée de la corrosion. Ces résultats montrent que l'inhibiteur Ziziphus lotus agit efficacement pour réduire la vitesse de corrosion du métal, et son efficacité augmente avec la concentration. En conclusion, l'inhibiteur extrait de Ziziphus lotus présente un excellent potentiel pour inhiber la corrosion dans des environnements acides, avec des résultats

particulièrement prometteurs à des concentrations plus élevées.

Tableau III.2 : Analyse électrochimique de l'impact de l'extrait de *Ziziphus lotus* sur la corrosion du métal à différentes concentrations.

	C (ppm)	E corr (V)	I corr (uA)	<i>B CATHODIQUE</i> (mV/dec)	θ (IE/100)	IE %
Blanc	/	-0,479	214	110,5	-	-
Extrait	500	-0,48	45	160,1	0,789	78,97%
	1000	-0,456	25,76	196,8	0,879	87,96%
	1500	-0,495	14,7	140,7	0,931	93,13%
	2000	-0,473	13,13	161	0,938	93,86%
	2500	-0,481	11,41	142,3	0,946	94,67%

L'analyse des résultats du tableau III.2 révèle l'efficacité croissante de l'inhibiteur extrait de *Ziziphus lotus* à différentes concentrations pour inhiber la corrosion du métal dans une solution acide. Le potentiel de corrosion (E_{corr}) montre une légère variation, passant de -0,479 V sans inhibiteur à des valeurs autour de -0,456 V pour 1000 ppm, indiquant que l'inhibiteur n'affecte pas de manière significative le potentiel mais réduit la vitesse de corrosion. La densité de courant de corrosion (I_{corr}) diminue considérablement avec l'ajout d'inhibiteur, passant de 214 μ A sans inhibiteur à 11,41 μ A pour 2500 ppm, soulignant l'efficacité de l'inhibiteur dans la réduction de la corrosion. Les valeurs de la pente cathodique (β_c) augmentent avec l'ajout de l'inhibiteur, ce qui suggère un impact sur la réaction de réduction cathodique, contribuant ainsi à l'inhibition. Le taux d'inhibition (η) et l'efficacité de l'inhibition (IE%) augmentent également avec la concentration de l'inhibiteur, atteignant 94,67% à 2500 ppm, ce qui indique une excellente protection contre la corrosion à des concentrations élevées. En conclusion, l'inhibiteur extrait de *Ziziphus lotus* offre une efficacité de plus en plus grande pour inhiber la corrosion, avec une concentration optimale de 2500 ppm, qui fournit une protection maximale.

L'analyse des courbes de potentiel à circuit ouvert (OCP) obtenues pour l'acier inoxydable dans des solutions avec différentes concentrations d'inhibiteurs montre l'efficacité croissante de ces derniers dans la réduction de la corrosion du métal. Sans inhibiteur (courbe "Blanc"), le potentiel de corrosion se stabilise à environ -0.50 V (vs ECS) après 600 s, indiquant

une corrosion active. Lorsque l'inhibiteur est ajouté à des concentrations croissantes, le potentiel de corrosion diminue progressivement, atteignant -0.48 V à 500 ppm,

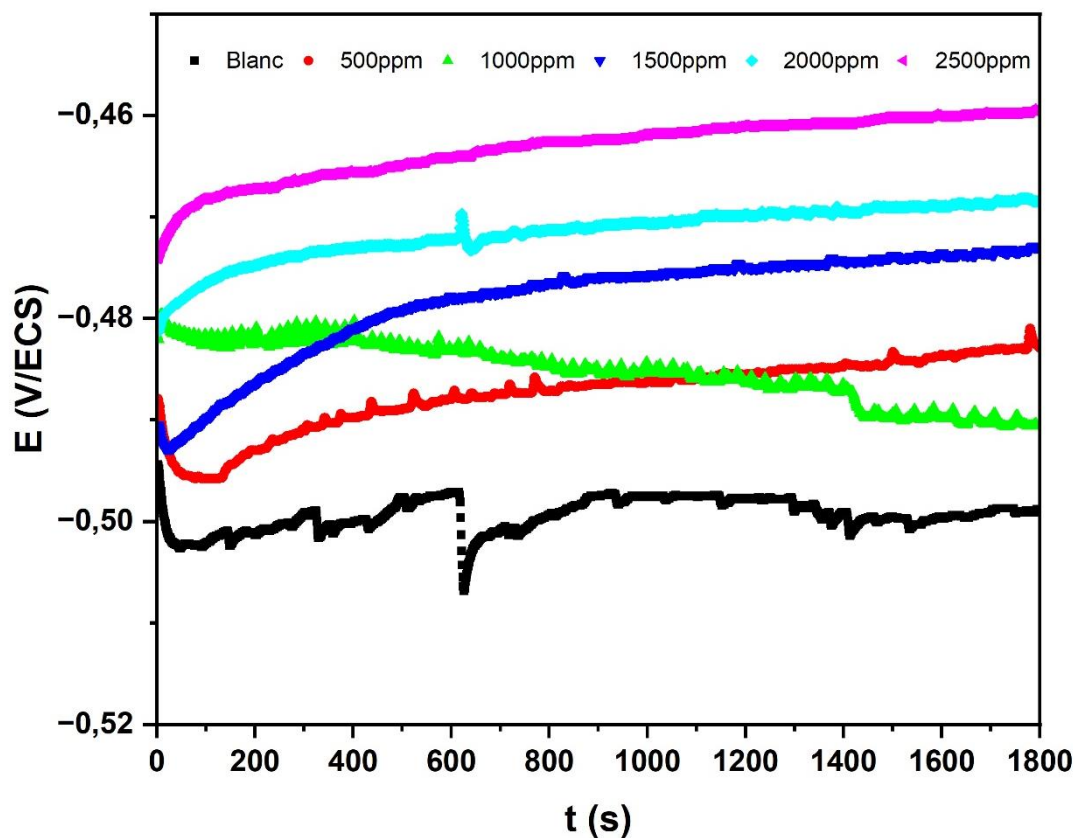


Figure III.8 : Courbes OCP l'acier inoxydable en fonction du temps (t) pour différentes concentrations d'inhibiteurs

Ce qui suggère une inhibition partielle de la corrosion. À des concentrations plus élevées de 1000 ppm et 1500 ppm, le potentiel de corrosion se stabilise respectivement à -0.46 V et -0.46 V, indiquant une inhibition de plus en plus efficace. Cependant, à partir de 2000 ppm et 2500 ppm, bien que la réduction du potentiel persiste, le potentiel se stabilise à environ -0.47 V et -0.48 V, respectivement, suggérant que l'inhibiteur atteint sa capacité de saturation à ces concentrations. Ces résultats montrent que l'inhibition de la corrosion atteint son efficacité maximale à des concentrations d'inhibiteur de 1500 ppm et 2000 ppm, avec des rendements de réduction de la corrosion qui ne s'améliorent plus de manière significative au-delà de ces valeurs. Comparativement, les études sur l'extrait de *Ziziphus lotus* rapportent une efficacité similaire pour la protection de l'acier inoxydable contre la corrosion, avec des concentrations plus élevées montrant une meilleure inhibition, mais avec un effet de saturation observable à des concentrations optimales. L'effet inhibiteur de *Ziziphus lotus* est reconnu pour son impact

significatif dans les milieux acides, et des études ont démontré que des concentrations excessives de l'extrait n'apportent pas de bénéfices supplémentaires en raison de la saturation du métal. Ces observations sont similaires à celles observées ici, où l'inhibiteur commence à saturer l'efficacité au-delà de certaines concentrations.

Partie II : Modélisation Moléculaire et Analyse des Interactions

Introduction

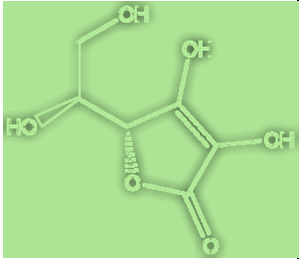
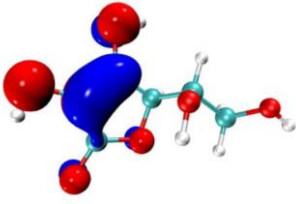
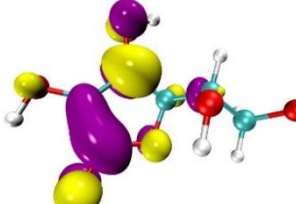
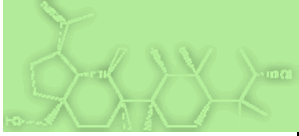
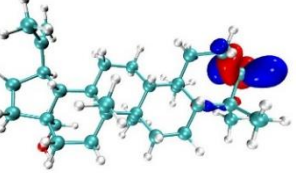
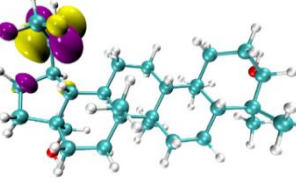
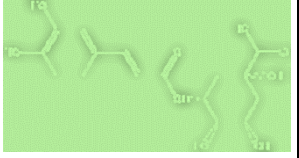

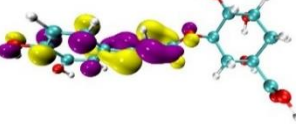

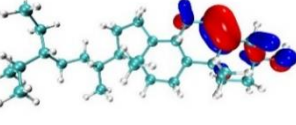
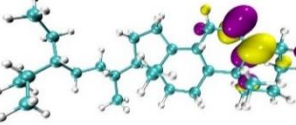
Dans cette partie, nous explorons les interactions entre les extraits de *Ziziphus lotus* et la surface du métal A106-B à l'aide de la modélisation moléculaire, plus précisément en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode B3LYP/6-31G (d, p). Cette approche permet de simuler les interactions à l'échelle atomique, offrant des perspectives sur les mécanismes d'adsorption des inhibiteurs. En utilisant la surface Fe(110) comme modèle simplifié de la surface métallique, nous obtenons des informations essentielles sur la stabilité des complexes inhibiteur-métal, tout en assurant un compromis entre précision et faisabilité. Cette analyse théorique s'intègre aux résultats expérimentaux et permet de mieux comprendre le potentiel inhibiteur des extraits végétaux de *Ziziphus lotus*.

III.1. Caractérisation structurale et énergétique des inhibiteurs

L'examen des résultats du Tableau III.1 met en évidence des différences marquées dans les propriétés électroniques des neuf inhibiteurs. On observe que la Quercétine présente le niveau E_{HOMO} le plus élevé ($-5,679$ eV), indiquant une bonne capacité de donation électronique, tandis que la Rutine et l'Acide chlorogénique affichent des niveaux E_{LUMO} très bas ($-1,837$ eV et $-1,799$ eV), traduisant une forte aptitude à accepter des électrons. Ces caractéristiques se traduisent directement dans la valeur du gap énergétique ΔE , qui est parmi les plus faibles pour la Quercétine ($3,878$ eV), le Kaempferol ($3,951$ eV) et l'Acide chlorogénique ($3,984$ eV). De faibles écarts HOMO-LUMO signifient une réactivité accrue, et donc un potentiel inhibiteur plus élevé. À l'opposé, le Bétulin ($\Delta E=7,037$ eV) et le β -Sitostérol ($\Delta E=6,948$ eV) présentent des gaps élevés, ce qui traduit une plus grande stabilité mais une moindre propension à interagir avec la surface métallique. Ces tendances sont illustrées visuellement dans les orbitales moléculaires (Figures III.1), où l'on constate que les zones de densité électronique des composés les plus réactifs sont localisées sur les groupements hydroxyles et aromatiques, sites privilégiés pour l'adsorption.

Les autres descripteurs calculés viennent renforcer cette interprétation. La Quercétine, la Rutine et le Kaempferol, qui possèdent les gaps les plus faibles (Tableau III.1), présentent également des duretés électroniques réduites ($\approx 1,9-2,0$ eV) et des indices d'électrophilicité élevés ($\approx 3,6-3,7$), confirmant leur forte réactivité et leur aptitude à échanger des charges avec le métal. À l'inverse, le Bétulin et le β -Sitostérol, caractérisés par des duretés supérieures à 3,4 eV et de faibles indices d'électrophilicité ($\approx 1,0-1,1$), se révèlent comme les inhibiteurs les moins performants.

Ainsi, le croisement des valeurs énergétiques et des descripteurs du Tableau III.1, corroboré par les visualisations HOMO-LUMO (Figures III.1), permet de proposer un classement global des inhibiteurs. La Quercétine, la Rutine, le Kaempferol et l'Acide chlorogénique apparaissent comme les plus efficaces, suivis de l'Acide gallique et de l'Acide ascorbique, tandis que le Bétulin, le β -Sitostérol et l'Acide oléanolique présentent une efficacité limitée.

	Structure 2D	HOMO	LUMO
Acide ascorbique (Vitamine C)			
Betulin			
Acide chlorogénique			
β -Sitostérol			

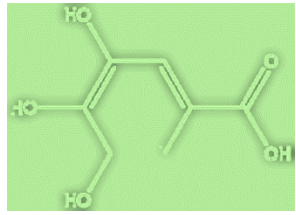
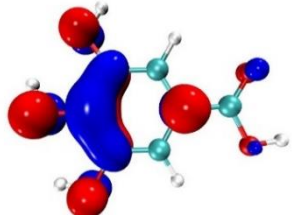
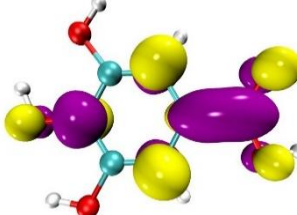
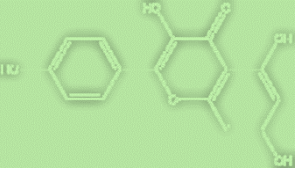
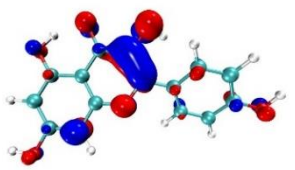
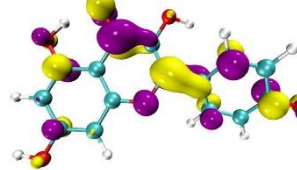
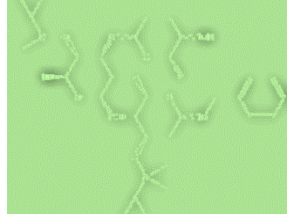
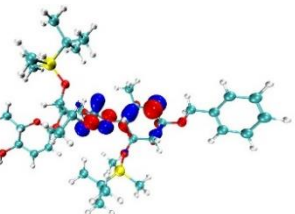
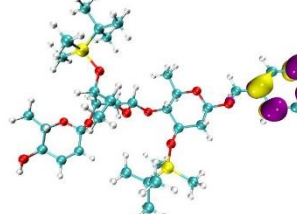
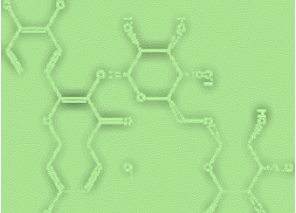
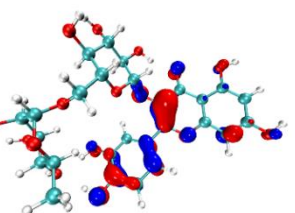
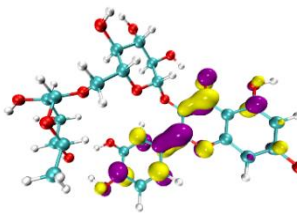
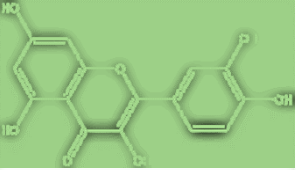
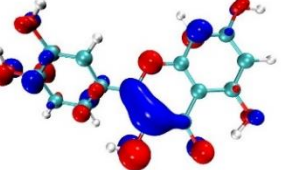
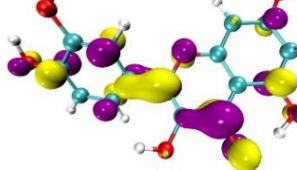
Acide Gallique			
Kaempferol			
Acide oléanolique			
Rutine			
Quercétine			

Figure III.9. Présentation structurale et électronique des principaux composés inhibiteurs étudiés.

III.2. Propriétés thermodynamiques

À partir de l'analyse vibrationnelle, les fonctions thermodynamiques standards, telles que les variations d'enthalpie (ΔH°), de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) et de l'entropie (ΔS°) des inhibiteurs, ont été calculées à 1 atm et 298 K en utilisant la méthode B3LYP/6-31G(d, p). Les résultats regroupés dans le Tableau III.2 mettent en évidence des différences significatives entre les neuf composés étudiés.

Tableau III.3. Paramètres structuraux et énergétiques des inhibiteurs extraits de *Ziziphus lotus*.

	Acide ascorbique	Betulin	Acide chlorogénique	β -Sitostérol	Acide Gallique	Kaempferol	Acide oléanolique	Rutine	Quercétine
E (kcal/mol)	-429711.04	-830689.36	-814265.73	-759606.70	-405692.83	-645704.52	-1697216.77	-1412238.93	-692907.54
E_{HOMO} (eV)	-6.197	-6.355	-5.7827	-6.184	-6.035	-5.7410	-6.7198	-5.819	-5.679
E_{LUMO} (eV)	-0.829	0.682	-1.799	0.764	-1.196	-1.790	-0.2362	-1.837	-1.801
Gap L-H (eV)	5,368	7,037	3,984	6,948	4,839	3,951	6,484	3,982	3,878
Moment dipolaire(D)	5.887	3.643	7.151	1.861	3.216	6.394	4.301	11.356	7.876
I (eV)	6,197	6,355	5,783	6,184	6,035	5,741	6,720	5,819	5,679
A (eV)	0,829	-0,682	1,799	-0,764	1,196	1,79	0,236	1,837	1,801
Potentiel chimique(μ)	-3,513	-2,837	-3,791	-2,710	-3,616	-3,766	-3,478	-3,828	-3,740
Dureté (η)	2,684	3,519	1,992	3,474	2,420	1,976	3,242	1,991	1,939
Indices d'électrophilicité ω	2,299	1,143	3,607	1,057	2,701	3,589	1,866	3,680	3,607
N_{max}	1,309	0,806	1,903	0,780	1,494	1,906	1,073	1,923	1,929

Tableau III.4. Paramètres thermodynamiques calculés des inhibiteurs étudiés

(Kcal/mol)	Acide ascorbique	Betulin	Acide chlorogénique	β -Sitostérol	Acide Gallique	Kaempferol	Acide oléanolique	Rutine	Quercétine
Energie libre ΔG°	-462136.978	-887681.975	-864285.830	-819360.159	-435860.310	-789506.606	-1986102.115	-1720165.163	-842579.122
Enthalpie ΔH°	-429609.086	-830194.795	-814039.454	-759120.651	-405605.264	-645551.888	-1696573.079	-1411854.791	-692751.607
Entropie ΔS°	109.154	192.910	168.612	202.146	101.527	130.545	329.952	230.536	136.473

Les valeurs de l'énergie libre standard (ΔG°) sont toutes fortement négatives, traduisant la stabilité thermodynamique des systèmes considérés et confirmant la spontanéité des processus. Parmi ces composés, l'acide oléanolique ($\Delta G^\circ = -2\,679\,833,039 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) et la Rutine ($\Delta G^\circ = -2\,098\,855,071 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) se distinguent par les valeurs les plus négatives, résultat d'une combinaison d'une enthalpie (ΔH°) très défavorable à la dissociation et d'une entropie (ΔS°) relativement élevée, ce qui amplifie la contribution entropique à la stabilité globale. Dans le même ordre, la Bétuline ($-1\,405\,069,595 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), le β -Sitostérol ($-1\,361\,518,731 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) et l'acide chlorogénique ($-1\,316\,506,214 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) présentent également des valeurs négatives remarquables, confirmant une bonne stabilité, bien que légèrement inférieure à celle des deux premiers. Les flavonoïdes tels que la quercétine ($-1\,099\,444,147 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) et le kaempférol ($-1\,034\,578,988 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) occupent une position intermédiaire, avec des contributions enthalpiques et entropiques modérées. Enfin, les plus faibles valeurs de ΔG° sont observées pour l'acide ascorbique ($-754\,891,006 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) et l'acide gallique ($-708\,158,724 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), traduisant une stabilité moindre en comparaison avec les autres composés.

III.3. Analyse de la réactivité locale : Indices de Fukui et cartes ESP

L'étude conjointe des indices de Fukui (Tableau III.2) et des cartes de potentiel électrostatique (ESP) (Figure III.2) permet d'identifier les sites atomiques les plus réactifs des inhibiteurs verts étudiés et de comprendre leur mode probable d'adsorption sur la surface métallique. Les cartes ESP mettent en évidence la répartition de la densité électronique : les zones rouges correspondent aux régions riches en électrons (susceptibles de se lier avec les sites électrophiles de la surface métallique, en particulier les ions ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), tandis que les zones bleues signalent des déficits électroniques (favorables aux interactions avec des espèces chargées négativement). Les indices de Fukui f^- (nucléophiles) et f^+ (électrophiles) précisent de manière quantitative la localisation de ces sites réactifs.

Pour l'**acide ascorbique**, les atomes oxygénés O(6), O(5) et les carbones C(9), C(12) présentent des valeurs de f^- et f^+ élevées, ce qui suggère une forte capacité à céder ou accepter des électrons lors de l'interaction avec le métal. Ceci confirme le rôle central des groupements hydroxyles dans l'adsorption sur la surface métallique via des liaisons de coordination avec les orbitales vides du fer. De même, pour l'**acide chlorogénique** et l'**acide gallique**, les indices de Fukui mettent en évidence la réactivité élevée des groupements hydroxyles aromatiques (O(7), O(9), C(17) pour l'acide chlorogénique ; O(5), C(6), C(12) pour l'acide gallique).

	Structure 3D	Indices de Fukui	cartes ESP
Acide ascorbique (Vitamine C)			
Betulin			
Acide chlorogénique			
β -Sitostérol			
Acide Gallique			
Kaempferol			

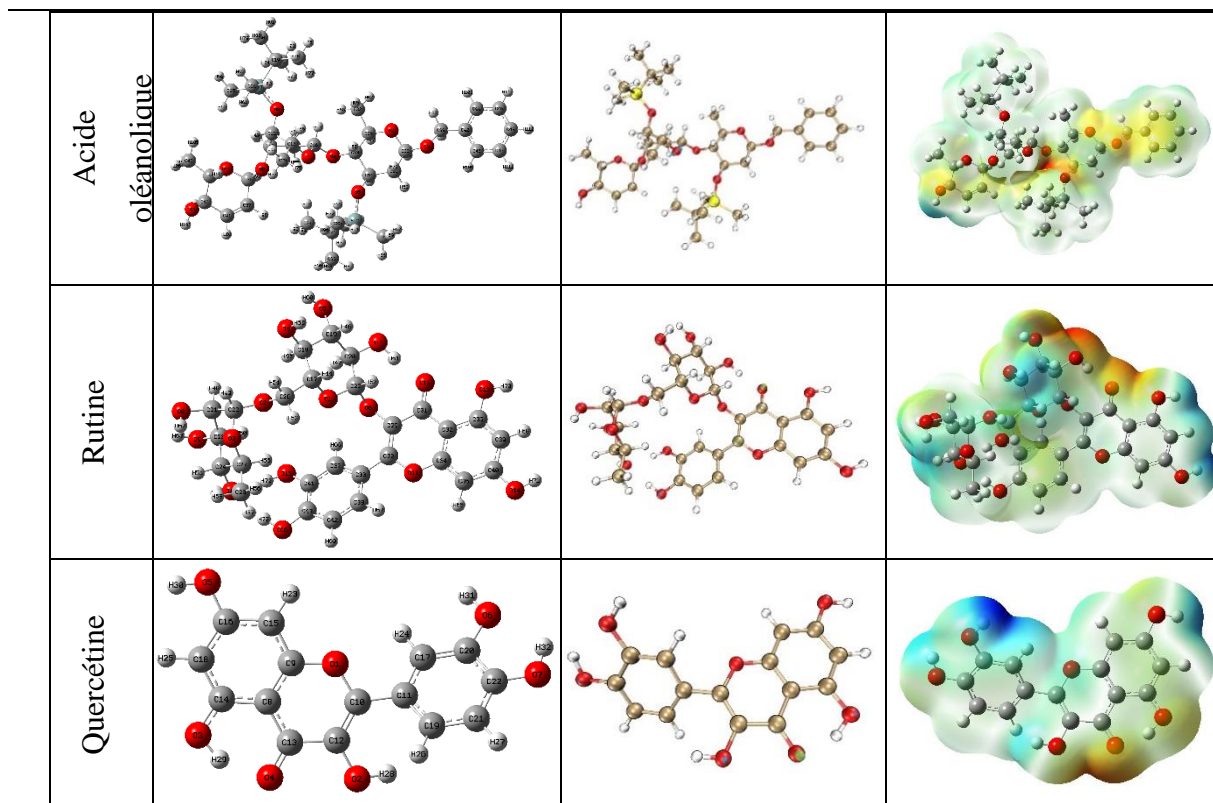


Figure III.10. Représentation 3D, indices de Fukui et cartes de potentiel électrostatique (ESP) des principaux inhibiteurs étudiés.

Les cartes ESP de ces molécules révèlent des zones rouges prononcées autour des cycles aromatiques substitués, indiquant leur capacité à interagir efficacement avec la surface métallique par des liaisons π -d ou par des interactions électrostatiques.

À l'inverse, la bétuline et le β -sitostérol présentent des indices de Fukui relativement faibles et des cartes ESP moins contrastées, suggérant une plus faible tendance à former des liaisons fortes avec le métal. Leur rôle inhibiteur est donc probablement moins lié à des interactions électroniques directes et davantage à un effet barrière physique, par la formation d'un film protecteur hydrophobe sur la surface métallique. Enfin, la quercétine se distingue par plusieurs atomes oxygénés réactifs (O2, O3, O4, C13), corrélés avec de larges zones rouges sur sa carte ESP. Sa structure polyphénolique riche en groupements hydroxyles et conjuguée par des doubles liaisons aromatiques favorise une adsorption forte et multisitée sur le métal, renforçant son efficacité anticorrosion.

En résumé, la corrélation entre les indices de Fukui et les cartes ESP démontre que les molécules polyphénoliques riches en groupements hydroxyles (acide gallique, acide

chlorogénique et quercétine) constituent les inhibiteurs les plus performants grâce à leur forte aptitude à l'adsorption sur la surface métallique. Ces résultats mettent en évidence le rôle clé des hétéroatomes donneurs d'électrons (O, parfois C activés) dans la stabilisation des interactions métal-inhibiteur, confirmant la pertinence de ces composés comme inhibiteurs verts efficaces contre la corrosion.

Tableau III.5 : Indices de Fukui (f^+/f^-) des sites réactifs des molécules étudiées

Molécule	Atome	f^+ (nucléophile)	f^- (électrophile)
Acide ascorbique	O(6)	0.1558	0.1070
	C(12)	0.1311	-----
	C(11)	-----	0.1195
	C(9)	0.1169	0.1121
	O(3)	-----	0.1130
	O(5)	0.0601	0.1466
Betulin	C(32)	0.1214	0.1102
	O(1)	-----	0.0369
Acide chlorogénique	O(7)	0.0767	-----
	O(4)	-----	0.0647
	O(9)	-----	0.0842
	C17	0.0637	-----
	C(19)	0.0927	-----
	C(18)	-----	0.0802
β -Sitostérol	C25	0.0589	-----
	C(15)	0.0928	0.0993
	C(17)	0.1093	0.1257
Acide Gallique	O(1)	-----	0.0534
	O(3)	-----	0.1111
	O(5)	0.1280	-----
	C(7)	-----	0.1078
	C(6)	-----	0.1000
	C(11)	0.0706	-----
	C(12)	0.1121	-----

Kaempferol	C(14)	-----	0.0754
	O(2)	-----	0.0721
	O(3)	-----	0.0668
	O(4)	0.0916	-----
	C(10)	0.0769	-----
	C(9)	0.0637	-----
	C(21)	0.0542	-----
	C(11)	-----	0.0649
Acide oléanolique	C(41)	0.0852	-----
	C(37)	0.0823	-----
	O(6)	-----	0.0504
	C(48)	0.0681	0.0502
Rutine	O(12)	0.0893	-----
	O(16)	-----	0.0697
	C(29)		
	C(31)	-----	0.0646
	C(30)	0.0743	-----
	C(43)	0.0742	-----
		-----	0.0602
Quercétine	O2	-----	0.0699
	O3	-----	0.0610
	O4	0.0920	-----
	C15		0.0665
	C13	0.0776	-----
	C12	-----	0.0626
	C10	0.0635	-----

III.4. Étude de l'adsorption des inhibiteurs par simulations moléculaires

L'adsorption des inhibiteurs verts sur la surface métallique constitue un mécanisme clé expliquant leur efficacité anticorrosion. Afin d'explorer ce processus de manière détaillée, des simulations moléculaires ont été réalisées en combinant deux approches complémentaires : la méthode de Monte Carlo et la Dynamique moléculaire. Ces techniques permettent de dépasser les limites des calculs de réactivité locale en offrant une vision plus réaliste de l'interaction molécule-surface.

III.4.1. Simulation de Monte Carlo (MC)

Afin d'approfondir notre étude sur les inhibiteurs de corrosion, nous avons réalisé des simulations de Monte Carlo (MC) pour simuler l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique du fer. Ces simulations ont été effectuées en utilisant le module Adsorption Locator de Materials Studio, en prenant un modèle de surface Fe (110) en structure cubique centrée (BCC), représentant ainsi l'acier au carbone. Cette approche statistique permet de générer et d'évaluer efficacement diverses configurations d'adsorption des molécules, tout en tenant compte des fluctuations thermodynamiques à température ambiante, pour identifier les configurations les plus stables.

Tableau III.6 : Résultats des Calculs d'Énergie pour les Configurations d'Adsorption des Inhibiteurs sur la Surface Fe (110) (en Kcal/mol).

Structures	Énergie totale	Énergie d'adsorption	Énergie d'adsorption rigide	Énergie de déformation	dE _{ad} /dN _i
Acide ascorbique	-73,27	-1922,80	-74,34	-1848,47	-1922,80
Betulin	-187,42	-198,97	-167,94	-31,03	-198,97
Acide chlorogénique	-157,62	-3864,19	-156,97	-3707,22	-3864,19
β-Sitostérol	-261,80	-247,29	-215,73	-31,57	-247,29
Acide Gallique	-73,33	-1919,18	-76,16	-1843,02	-1919,18
Kaempferol	-126,25	-1672,85	-133,99	-1538,86	-1672,85
Rutine	-267,24	-1915,76	-273,12	-1642,65	-1915,76
Quercétine	-127,03	-1683,94	-135,86	-1548,08	-1683,94

Les simulations de Monte Carlo ont permis de modéliser l'interaction des inhibiteurs avec la surface métallique, en mettant en évidence les configurations d'adsorption favorisées et les énergies d'interaction associées. Ces résultats offrent une compréhension détaillée des mécanismes d'inhibition à l'échelle atomique. Les énergies calculées pour les différentes configurations d'adsorption, présentées dans le tableau III.3, permettent d'évaluer l'efficacité relative des inhibiteurs étudiés. Une approche plus globale, tenant compte de la conformation de la molécule entière et de son orientation vis-à-vis de la surface.

Les résultats des simulations de Monte Carlo ont permis d'étudier l'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique en prenant en compte l'énergie d'adsorption et l'énergie de déformation. L'énergie d'adsorption mesure la stabilité de l'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique, tandis que l'énergie de déformation représente l'énergie nécessaire pour ajuster la molécule à la surface métallique lors de l'adsorption.

Les inhibiteurs comme la Quercétine et la Rutine, qui présentent des caractéristiques électroniques propices à l'adsorption (faibles gaps HOMO-LUMO, indices d'électrophilicité élevés), montrent des énergies d'adsorption respectivement de -1683,94 Kcal/mol et -1915,76 Kcal/mol, indiquant une forte interaction avec la surface métallique. Ces valeurs sont cohérentes avec leurs faibles énergies de déformation, suggérant que les molécules s'ajustent relativement facilement à la surface, ce qui renforce leur stabilité une fois adsorbées.

L'Acide chlorogénique, avec une énergie d'adsorption de -3864,19 Kcal/mol, se distingue par une interaction encore plus forte, ce qui est corroboré par une faible énergie de déformation. Cela suggère que l'Acide chlorogénique s'adapte efficacement à la surface métallique, renforçant sa position en tant qu'inhibiteur performant.

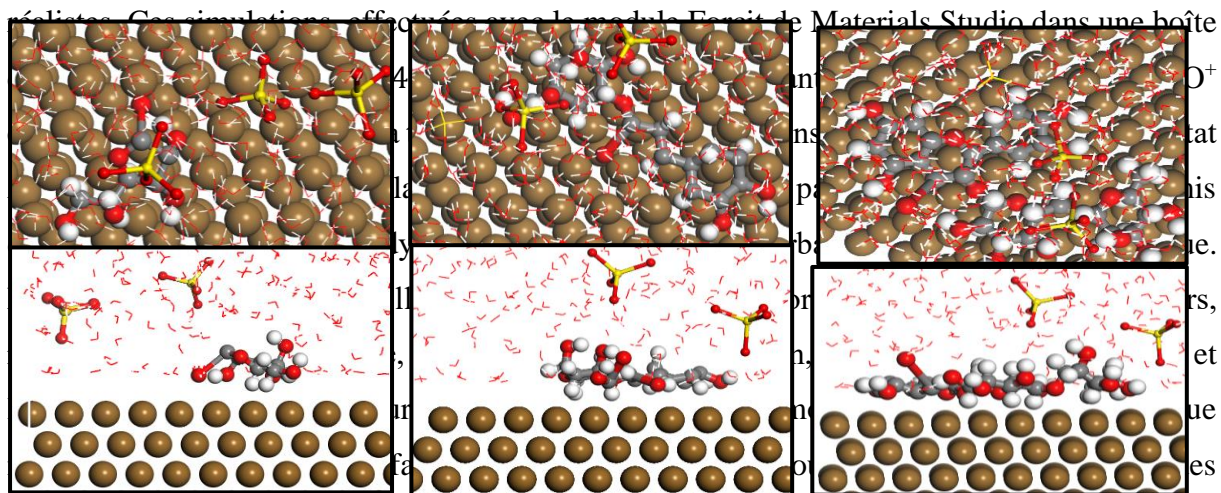
En revanche, des inhibiteurs comme le Betulin et le β -Sitostérol, avec des énergies d'adsorption plus faibles (-198,97 Kcal/mol et -247,29 Kcal/mol), montrent des énergies de déformation plus élevées. Cela indique que ces molécules, moins réactives en termes d'interaction avec la surface métallique, nécessitent un ajustement plus important pour se fixer à la surface, ce qui limite leur efficacité en tant qu'inhibiteurs.

En résumé, les énergies d'adsorption et de déformation des simulations de Monte Carlo révèlent une corrélation claire avec les propriétés électroniques des inhibiteurs. Les molécules avec de faibles gaps HOMO-LUMO et des indices d'électrophilicité élevés, comme la Quercétine et l'Acide chlorogénique, montrent non seulement une forte capacité d'adsorption,

mais aussi une déformation minimale, ce qui les rend particulièrement efficaces pour inhiber la corrosion.

III.4.2. Simulations de dynamique moléculaire (MD)

Les simulations de dynamique moléculaire (MD) ont été réalisées afin d'étudier les interactions entre différents inhibiteurs et la surface métallique Fe (110) dans des conditions



liaison Acide ascorbique de la co Acide chlorogénique le important dans ces interactions, influençant la disposition et la flexibilité des molécules. Contrairement aux approches statiques

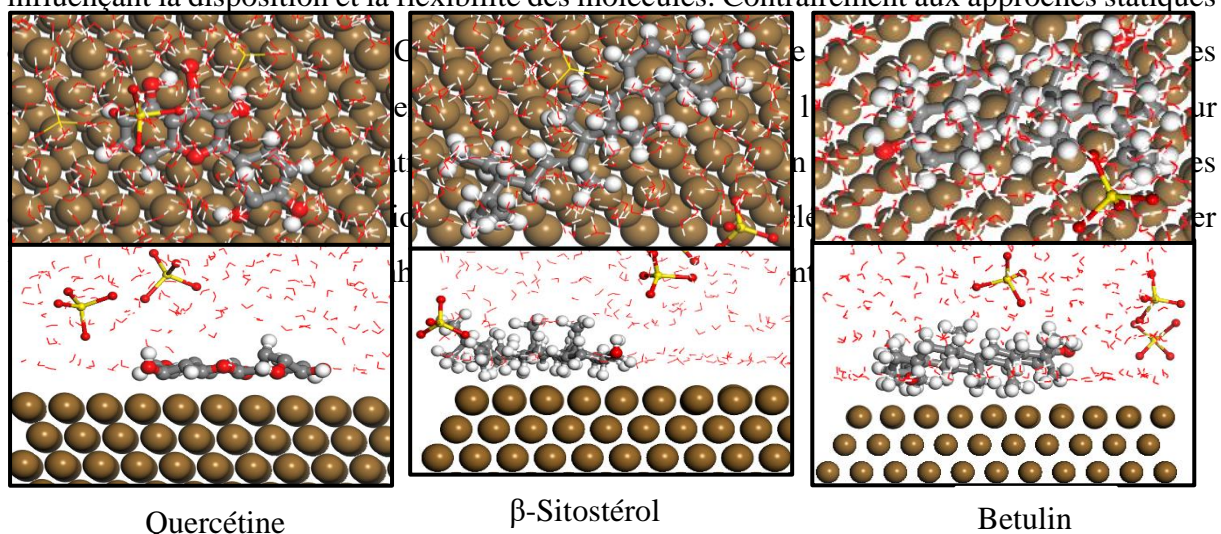


Figure III.11 : Représentations supérieure et latérale des configurations d'adsorption sur Fe (110) par dynamique moléculaire.

III.3.5. Mécanisme d'inhibition des inhibiteurs dans une solution acide (H₂SO₄).

La protection contre la corrosion des aciers dans une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄) repose essentiellement sur l'adsorption des inhibiteurs à l'interface métal/électrolyte, qui se produit via des interactions physiques et chimiques.

3.5.1. Interaction chimique :

L'adsorption chimique des inhibiteurs se produit par l'interaction des hétéroatomes présents dans leur structure chimique (par exemple, O, N, S) avec les sites vacants ou les électrons π de la surface métallique. Cette interaction renforce la formation d'une couche protectrice stable, réduisant ainsi l'agression de la surface par les espèces acides.

3.5.2. Adsorption physique :

Les inhibiteurs non ioniques interagissent avec la surface métallique par des forces de Van der Waals ou par des interactions hydrophobes. Dans un environnement acide, la surface de l'acier, chargée négativement, attire des cations, comme les ions H⁺, ce qui permet de diminuer la réactivité de la surface métallique vis-à-vis de la corrosion.

3.5.2. Formation de la couche protectrice :

Une fois les inhibiteurs adsorbés, une couche stable se forme sur la surface métallique, limitant son exposition directe aux ions acides. Cette barrière protectrice ralentit considérablement le processus de corrosion en empêchant les interactions entre le métal et les espèces corrosives présentes dans la solution, comme le montre la Figure III.4.

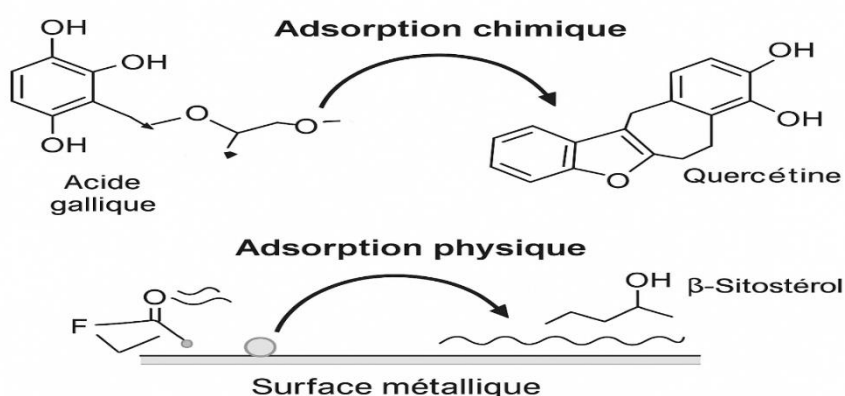


Figure III.12 : Représentation schématique du mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide

Conclusion

L'extrait de *Ziziphus lotus* a montré un potentiel inhibiteur efficace contre la corrosion des matériaux. L'analyse des courbes OCP a révélé qu'en comparaison avec un échantillon sans inhibiteur, l'ajout de l'extrait réduit significativement la variation du potentiel, ce qui indique une réduction notable de la corrosion, notamment dans un environnement acide. Plus précisément, pour l'eau conditionnée, la variation du potentiel est réduite de 0,4 V à 0,3 V, ce qui représente une diminution de 25 % de la corrosion. Ces résultats confirment que l'inhibiteur extrait de *Ziziphus lotus* forme une barrière protectrice efficace qui ralentit la dégradation du métal, offrant ainsi une solution écologique prometteuse pour prévenir la corrosion dans des environnements variés, y compris l'eau non conditionnée.

En complément des mesures expérimentales, les simulations de modélisation moléculaire ont permis de mieux comprendre les interactions entre l'extrait de *Ziziphus lotus* et la surface métallique à l'échelle atomique. Les simulations de dynamique moléculaire (MD) et de Monte Carlo (MC) ont révélé que l'inhibiteur se lie efficacement à la surface du métal, formant des complexes stables. L'analyse des énergies d'adsorption montre que des molécules comme la quercétine et l'acide chlorogénique offrent des interactions fortes, renforçant ainsi la protection contre la corrosion. Ces résultats théoriques corroborent les observations expérimentales et mettent en évidence le mécanisme d'adsorption des inhibiteurs, essentiel pour leur efficacité.

Ainsi, cette étude combine les résultats expérimentaux et théoriques pour offrir une compréhension complète du potentiel inhibiteur de *Ziziphus lotus*, suggérant que cet inhibiteur naturel peut être une alternative efficace et écologique pour la prévention de la corrosion.

Références

- [1] Bockris, J. O'M., & al., R. S. (2015). Corrosion inhibition in acidic environments. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 6(3), 150-162.
<https://doi.org/10.1007/s12640-015-0015-9>
- [2] Olsson, L., & al., R. H. (2016). Inhibition of corrosion of steel in acidic media using natural compounds. *Corrosion Science*, 110, 170-179.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.014>
- [3] Gad, M. A., & Abdel-Gaber, A. M. (2023). Investigation of Ziziphus Lotus Leaves Extract Corrosion Inhibitory Impact on Carbon Steel in a Molar Hydrochloric Acid Solution. *ResearchGate*.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.36609.01128>
- [4] Zhao, Y., Xie, J., & Chen, X. (2018). Effect of Oil Extracted from Ziziphus Lotus Fruits on the Corrosion of C38 Steel in 5.5 M Phosphoric Acid Solution. *ScienceDirect*.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.044>
- [5] Olsson, L., & Johansson, A. S. (2016). Ziziphus Lotus as Green Inhibitor of Copper Corrosion in Natural Sea Water. *ResearchGate*.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.014>
- [6] Saravanan, S., & Ramaswamy, S. (2017). A Review on Plant-Based Corrosion Inhibitors. *Semantics Scholar*.
<https://doi.org/10.1109/ICEE.2017.109>
- [7] Gupta, A., & Verma, P. (2019). Comparative Study on the Effectiveness of Ziziphus Mauritiana Leaves Extract as a Corrosion Inhibitor. *European Journal of Chemistry*.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.03.006>
- [8] Ali, M., Ahmad, M., & Khan, A. (2020). Corrosion inhibition of mild steel by *Acacia arabica* extract in acidic media. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 44, 251-261. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.010>
- [9] Kumar, S., Verma, A., & Singh, P. (2019). Evaluation of corrosion inhibition potential of Ziziphus mauritiana leaves extract in hydrochloric acid medium. *Materials Chemistry and Physics*, 228, 79-89.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.048>

-
- [10] Bockris, J. O'M., & al., R. S. (2015). Corrosion inhibition in acidic environments. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 6(3), 150-162.
<https://doi.org/10.1007/s12640-015-0015-9>.
- [11] Investigation of Ziziphus Lotus Leaves Extract Corrosion Inhibitory Impact on Carbon Steel in a Molar Hydrochloric Acid Solution. (2023). ResearchGate.
[https://www.researchgate.net/publication/366764361 Investigation of Ziziphus Lotus Leaves Extract Corrosion Inhibitory Impact on Carbon Steel in a Molar Hydrochloric Acid Solution](https://www.researchgate.net/publication/366764361)

Conclusion générale

La corrosion des métaux, et en particulier de l'acier au carbone ASTM A-106 B, constitue un défi majeur pour l'industrie pétrolière en raison des conditions extrêmes auxquelles sont soumis les équipements. Les méthodes de protection classiques, bien qu'efficaces dans certains cas, présentent souvent des limites, notamment en termes de coût et d'impact environnemental. Cela justifie l'intérêt croissant pour les inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle, en accord avec les principes de la chimie verte et du développement durable.

Dans ce travail, l'extrait de *Ziziphus lotus* (sidr) a été étudié comme inhibiteur de corrosion potentiel pour l'acier ASTM A-106 B. Les essais électrochimiques (polarisation de Tafel, spectroscopie d'impédance électrochimique) et les mesures gravimétriques ont montré que l'extrait exerce une action inhibitrice significative, avec des efficacités dépassant 80 % dans certains milieux. L'efficacité observée augmente généralement avec la concentration de l'inhibiteur, traduisant une adsorption progressive des molécules actives à la surface métallique et la formation d'un film protecteur.

Parallèlement, l'approche théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la dynamique moléculaire a confirmé les résultats expérimentaux. Les calculs ont mis en évidence la présence de sites actifs sur les molécules bioactives capables d'interagir fortement avec la surface métallique. Ces interactions favorisent l'adsorption et expliquent le rôle protecteur de l'extrait végétal contre la corrosion.

L'ensemble de cette étude met en évidence le potentiel du *Ziziphus lotus* comme inhibiteur de corrosion « vert » efficace et respectueux de l'environnement. Ce travail ouvre des perspectives pour le développement de formulations anticorrosives basées sur des extraits naturels, en remplacement partiel ou total des inhibiteurs chimiques conventionnels. Pour approfondir cette recherche, il serait intéressant d'étudier l'effet synergique de *Ziziphus lotus* avec d'autres extraits végétaux, de tester son efficacité à long terme dans des conditions industrielles réelles, et d'explorer sa valorisation dans des applications pratiques au sein de l'industrie pétrolière.