

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 des matériaux

Présenté par :

Ouadia Fadoua

Aouadi aya

**Étude comparative expérimentale et théorique de l'efficacité des inhibiteurs naturels et pharmaceutiques contre la corrosion de différents aciers industriels en milieu acide**

Soutenu le : 30/06/2025

Devant le jury :

Dr. N. Naili                      MCA      Université du 20 août 1955, Skikda      Rapporteuse

Dr. S. Ben hamideche      Professeure Université du 20 août 1955, Skikda      Présidente

Dr. Oulia                      MCB      Université du 20 août 1955, Skikda      Examinatrice

Année Universitaire : 2024/2025

# Remerciements

## **Remerciements**

*Tout d'abord, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude envers الله, le Tout-Puissant, pour nous avoir bénis de la santé, de la volonté, du courage et de la patience nécessaire à la réalisation de ce travail de recherche.*

*Nous voulons adresser nos remerciements à **Dr. Nora Naili** pour avoir encadré ce travail avec professionnalisme, pour sa gestion efficace, sa motivation, ses conseils avisés, ainsi que pour son humilité et son appréciation des efforts fournis pour compléter ce travail à l'Université 20 Août 1955 de Skikda, en collaboration avec l'Unité de Recherche en Chimie de l'Environnement Moléculaire Structurale « **CHEMS** ».*

*Nous sommes profondément reconnaissants envers **Dr. Ayadi Hassan**, maître de conférences à l'Université 20 Août 1955 de Skikda, pour son soutien scientifique et ses précieux conseils tout au long de ce travail.*

*Nous souhaitons rendre hommage à Professeure **Benhamideche**, à l'Université 20 Août 1955 de Skikda, pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider ce jury, ainsi que pour le temps qu'elle a consacré à la lecture de ce mémoire et pour les suggestions et remarques judicieuses qu'elle nous a apportées.*

*Nous voulons également remercier **Dr. Ouilha Souheila**, maître de conférences à l'Université 20 Août 1955 de Skikda, pour l'honneur qu'il nous a fait d'accepter d'examiner notre travail et pour ses retours constructifs.*

*Nous sommes reconnaissants envers l'étudiante **DC, Touati Lamis**, de l'Université des Frères Mentouri 1 de Constantine, pour le temps qu'elle nous a consacré afin de nous guider pendant la période de stage.*

*Nous tenons à remercier chaleureusement l'ingénieure de laboratoire, **Mlle Samira**, à l'Université 20 Août 1955 de Skikda, pour son soutien technique et son aide précieuse.*

*Enfin, nous voulons exprimer notre sincère gratitude à tous nos chers professeurs qui nous ont accompagnés et formés pendant toutes les années passées à la Faculté des Sciences.*



# Dédicace

## " يرفع الذين آمنوا منكم و الذين أوتوا العلم درجات "

الحمد لله الذي بفضلہ تتحقق الغايات من بعد الاستعانة به وإنهاء الدرب بتوفيقه وتحقيق  
الحلم بفضلہ.

لم تكن الرحلة قصيرة ولا الطريق محفوفاً بالتسهيلات، لكنني فعتلها رغما عنها أتيت بها  
فالحمد لله الذي سير البدايات وبلغنا النهايات.

إلى من كلل العرق جبينه ومن علمني أن النجاح لا يأتي إلا بالصبر والإصرار إلى النور  
الذي أنار دربي والسراج الذي لا ينطفئ نوره بقلبي أبدا من بذل الغالي والنفيس واستمد  
منه قوتي واعتزازي بذاتي إلى تاج رأسي أبي حسين.

إلى من جعل الجنة تحت أقدامها واحتضنتني قلبها قبل يديها وسهلت لي الشدائد بدعائها  
وأضاءت ليالي العتمة في طريقي إلى الإنسانية العظيمة التي لطالما تمننت أن تفر عينها  
في يوم كهذا إلى سر قوتي ونجاحي جنتي أمي سميرة.

إلى ضلعي الثابت وأمان أيامي إلى من شددت عضدي بهم فكانوا ينابيع أرتوي منها إلى  
خيرة أيامي وصفوتها إلى من عرفت حلاوة ولذة الحياة بوجودهم إلى قرّة عيني إخوتي  
منى واميمة وأخي ايمن.

إلى روح غالية فارقتني وأنا ما زلت متعلقة بيها إلى روح انتزعت من روحي إلى من  
تمنيا أي يشهدا يوم تحقيق وعدي لهما جدي محمد وجدتي جواهر.

إلى زميلاتي العزيزات رفيقات الدرب إلى من جمعنتي بهن لحظات التعب والنجاح  
والفرح لكل من كانت لهن بصمة جميلة في مسيرتي إلى من كانوا خلال سنين عجاف  
سحابا ممطرا نور هان، فدوى، ايناس، خولة، نور وسليمة.

**من قال أنا لها نالها وها أنا أرفع قبعتي فخرا بنفسي وبما  
فعلت**

آية



## " وآخر دعواهم ان الحمد لله رب العالمين "

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات  
الحمد لله ما تم جهد ولا ختم سعي إلا بفضلته وما تخطى العبد من عقبات ولا صعوبات إلا  
بتوقيفه ومعونته بفضل من الله أتممت مسيرتي الدراسية.  
لم تكن الرحلة قصيرة ولا الطريق محفوفًا بالتسهيلات، لكنني فعلتها رغما عنها أتيت بها  
فالحمد لله الذي سير البدايات وبلغنا النهايات.

### قال تعالى : " وَقُولُوا لِلنَّاسِ حُسْنًا "

وبهذه الآية الكريمة، أتوجه بخالص الشكر والتقدير إلى كل من ساهم في مسيرتي العلمية،  
سواءً بتوجيه، نصيحة، أو مساعدة.

أهدي هذا العمل المتواضع إلى من كلل العرق جبينه ومن علمني أن النجاح لا يأتي إلا  
بالصبر والإصرار إلى النور الذي أنار دربي والسراج الذي لا ينطفئ نوره بقلبي أبداً من  
بذل الغالي والنفيس واستمد منه قوتي واعتزازي بذاتي إلى تاج رأسي أبي.  
إلى من جعل الجنة تحت أقدامها واحتضني قلبها قبل يديها وسهلت لي الشدائد بدعائها  
وأضاءت ليالي العتمة في طريقي إلى الإنسنة العظيمة التي لطالما تمننت أن تقر عينها في  
يوم كهذا إلى سر قوتي ونجاحي جنتي أُمي.

إلى أختاي وأخي، الذين كانوا لي سنداً و عوناً، وشاركوا معي لحظات الفرح والحزن، فأنتم  
رفاق دربي وأمل حياتي. فمن وجودهم اكتسب قوة ومحبة بلا حدود الى قرة عيني اخوتي  
لكل من كان عوناً وسنداً في هذا الطريق لصديقاتي: خولة، نور، إيناس، سليمة وحسنا،  
وأخرهن آية.

إلى كل من قدم لي يد العون، من قريب أو بعيد، فلکم مني جزيل الشكر والعرفان.

**فدوى**



# Table des matières

---

## Table des matières

|  |    |
|--|----|
| <b>Introduction Générale</b> .....                                     | 18 |
| <b>CHAPITRE 1 Notions de base sur la corrosion les aciers</b> .....    | 23 |
| I.1. Introduction .....  | 5  |
| I.2. les aciers .....  | 5  |
| I.2.1. Caractéristiques les aciers.....                                | 5  |
| I.2.2. Normes et Standards les aciers au carbone l’A106 et l’A37 ..... | 6  |
| I.2.3. L’acier inoxydable l’inox 304 et ses Applications.....          | 7  |
| I.2.4. Le pouvoir corrosif les aciers .....                            | 7  |
| I.3. Notion de corrosion .....   | 8  |
| I.3.1. Définition.....   | 8  |
| I.3.2. Les types de corrosion .....                                    | 9  |
| I.3.2.1. Corrosion chimique (ou corrosion sèche).....                  | 9  |
| I.3.2.2. Corrosion biochimique (Bactérienne) .....                     | 9  |
| I.3.2.3. Corrosion électrochimique .....                               | 10 |
| I.3.2.4. Corrosion accompagnée d'usure .....                           | 10 |
| I.3.3. Les formes de corrosion .....                                   | 11 |
| I.3.3.1. Corrosion uniforme.....                                       | 12 |
| I.3.3.2. Corrosion localisée .....                                     | 12 |
| I.3.3.2.1. Corrosion Par Piqures .....                                 | 13 |
| I.3.3.2.2. Corrosion sélective .....                                   | 13 |
| I.3.3.2.3. Corrosion inter granulaire (inter cristalline).....         | 14 |
| I.3.3.2.4. Corrosion sous contrainte .....                             | 14 |
| I.3.3.2.5. Corrosion caverneuse .....                                  | 15 |
| I.3.3.2.6. Corrosion galvanique.....                                   | 15 |
| I.3.3.2.7. Corrosion filiforme .....                                   | 16 |
| I.3.4. Facteur influençant de processus de corrosion .....             | 17 |
| I.3.5. Paramètres influencent sur la vitesse de corrosion .....        | 17 |
| I.3.6. La protection des métaux contre la corrosion.....               | 18 |
| I.4. Protection de la corrosion par les inhibiteurs .....              | 20 |
| I.4.1. Définition et propriétés .....                                  | 20 |
| I.4.1.1. Définition.....   | 20 |
| I.4.1.2. Propriétés d’un bon inhibiteur .....                          | 20 |
| I.4.2. Classification des inhibiteurs.....                             | 20 |
| I.4.2.1. Classification selon la nature des produits .....             | 21 |
| I.4.2.1.1. Inhibiteurs organiques .....                                | 21 |
| I.4.2.1.2. Inhibiteurs inorganiques (minéraux) .....                   | 22 |
| I.4.2.2. Selon le mécanisme d’action .....                             | 22 |
| I.4.2.2.1. Inhibiteurs anodiques.....                                  | 22 |
| I.4.2.2.2. Inhibiteurs cathodiques.....                                | 22 |
| I.4.2.2.3. Inhibiteurs mixtes : .....                                  | 23 |
| I.4.2.3. Selon leur domaine d’utilisation : .....                      | 24 |

# Table des matières

---

|  |           |
|--|-----------|
| I.4.2.3.1. Inhibiteurs en milieu acide .....                                       | 24        |
| I.4.2.3.2. Inhibition en milieu neutre .....                                       | 24        |
| I.4.2.3.3. Inhibition en phase gazeuse .....                                       | 25        |
| I.4.3. Mécanismes d'interaction et modes d'action .....                            | 25        |
| I.4.4. Inhibition par adsorption .....   | 25        |
| I.4.4.1. Physisorption .....   | 26        |
| I.4.4.2. Chimisorption .....   | 26        |
| I.4.5. Efficacité inhibitrice des films protecteurs formés .....                   | 27        |
| I.4.6. Inhibiteurs vert et synthétique .....                                       | 27        |
| I.4.6.1. Inhibiteur vert .....   | 27        |
| I.4.6.2. Médicaments Périmés .....   | 27        |
| I.7. Conclusion .....  | 28        |
| <b>CHAPITRE 02 Méthodologie expérimentale et théorique</b> .....                   | <b>35</b> |
| II.1. Introduction .....   | 35        |
| Partie I : Méthodologie expérimentale .....  | 35        |
| II.2.1. Composition chimique les aciers au carbone et les aciers inoxydables ..... | 35        |
| II.2.2. Inhibiteurs utilisés .....   | 36        |
| II.2. 3. Milieu d'étude .....  | 39        |
| II.2.4. Préparation d'échantillon .....  | 40        |
| II.2.5. Préparation des inhibiteurs .....  | 41        |
| II.2.6. Techniques expérimentales d'étude de la corrosion .....                    | 44        |
| II.2.6.1 Cellule électrochimique .....   | 44        |
| II.2.6.1.1. Électrode de référence : .....   | 44        |
| II.2.6.1.2. Électrode de platine : .....   | 45        |
| II.2.6.1.3. Électrode de travail : .....   | 45        |
| II.2.6.2. Logiciel GAMRY .....   | 45        |
| II.2.7. Méthodes électrochimiques .....  | 46        |
| II.2.7.1. La méthode de potentiel de circuit ouvert .....                          | 46        |
| II.2.7.2. La méthode de Tafel .....  | 46        |
| II.2.8. Méthode de caractérisation (Microscope optique) .....                      | 48        |
| II.2.9. La spectroscopie infrarouge .....  | 48        |
| Partie II : Partie théorique .....   | 48        |
| II.3.1. Modélisation moléculaire .....   | 48        |
| II.3.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : .....                    | 49        |
| II.3.3. Simulations Monte Carlo (MC) : .....                                       | 51        |
| II.3.4. Dynamique moléculaire (MD) : .....   | 51        |
| II.3.5. Outils logiciels : .....   | 52        |
| II.4. Conclusion .....   | 52        |
| <b>Chapitre 03 Résultat et discussion</b> .....                                    | <b>55</b> |
| III.1. Introduction .....  | 55        |
| Partie I : Résultats expérimental .....  | 55        |
| III.2.1. Le Potentiel à circuit ouvert (OCP) .....                                 | 55        |
| III.2.2. Conclusion Générale .....   | 58        |

## Table des matières

---

|   |    |
|---|----|
| III.2.3. La méthode de Tafel .....  | 58 |
| III.2.4. Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF) .....                               | 64 |
| II.2.8. Analyse de la caractérisation par Microscope optique.....   | 64 |
| Partie II : Résultats théorique : .....   | 66 |
| III.3.1. Modélisation moléculaire.....  | 66 |
| III.3.1.1. Introduction.....  | 66 |
| III.3.2. Optimisation géométrique et calculs DFT .....  | 66 |
| III.3.3. Analyse des sites réactifs des inhibiteurs à partir des fonctions de Fukui et de la densité de charge..... | 70 |
| III.3.4. Comportement d'adsorption pour les systèmes Fe–inhibiteur .....  | 72 |
| III.3.4.1. Simulations Monte Carlo (MC) .....   | 72 |
| III.3.4.2. Simulations de dynamique moléculaire (MD).....   | 75 |
| III.3.6. Mécanisme d'inhibition des inhibiteurs dans une solution acide (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....     | 78 |
| III.3.7. Corrélation avec les résultats expérimentaux .....   | 79 |
| III.3.8. Paramètres ADMET des inhibiteurs étudiés.....  | 79 |
| III.4. Conclusion .....   | 81 |
| <i>Conclusion Générale</i> .....  | 83 |

### Liste des tableaux

#### Chapitre 1 : Notions de base sur la corrosion des matériaux du fer

**Tableau I.1** : Facteur influençant de processus de corrosion

**Tableau I.2** : Principaux composés actifs de l'huile essentielle d'Ex-Calp

**Tableau I.3** : Principaux composés actifs de l'huile essentielle d'Ex-Retama aphyllé.

#### Chapitre 2 : Méthodologie expérimentale et théorique

**Tableau II.1** : Composés chimique d'acier au carbone A37, A106 et d'acier inoxydable l'inox 304.

**Tableau II.2** : Principaux composés actifs de l'huile essentielle d'Ex-Calp

**Tableau II.3** : Principaux composés actifs de l'huile essentielle d'Ex-Retama aphyllé.

**Tableau II.4** : Les informations de l'acide sulfurique

#### Chapitre 3 : résultat et discussion

**Tableau III.1** : Paramètres électrochimiques les aciers à divers inhibiteurs dans 0.5M de  $H_2SO_4$ .

**Tableau III.2** : Paramètres moléculaires et indices de réactivité calculés pour les inhibiteurs : Extraits de Calyptus, Retama raetam et médicaments périmés, calculés par la méthode DFT au niveau WB97XD/6-31G(d) en phase aqueuse

**Tableau III.3** : Caractéristiques Électrophiles, Nucléophiles et Différence de Densité de Charge (CDD) des Inhibiteurs Étudiés

**Tableau III.4** : Résultats et Descripteurs Calculés par la Simulation Monte Carlo (MC) pour les Configurations d'Adsorption les Plus Basses des Inhibiteurs et de la Surface Fe (110) en (Kcal/mol)

**Tableau III.5** : Distances entre les es principaux atomes réactifs de chaque molécule inhibitrice et les atomes de Fe sur le plan Fe (110)

**Tableau III.6** : Paramètres ADMET des inhibiteurs étudiés : adsorption, distribution et potentiel toxicologique

### Liste des abréviations

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| <b>ABPP</b>                    | Acide benzènepropanoïque   |
| <b>AINS</b>                    | Anti-inflammatoires non stéroïdiens                                |
| <b>ASTM</b>                    | American Society for Testing Materials                             |
| <b>CC</b>                      | structure cubique centrée  |
| <b>C.S.C</b>                   | La corrosion sous contrainte                                       |
| <b>CDD</b>                     | densité de charge  |
| <b>CINE</b>                    | 1,8-Cineole  |
| <b>CPCM</b>                    | Conductor-like Polarizable Continuum Model                         |
| <b>DFT</b>                     | la théorie de la fonctionnelle de la densité                       |
| <b>DTB</b>                     | 2,4-di-tert-butylphenol  |
| <b>ECS</b>                     | L'électrode au calomel saturé                                      |
| <b>ESH</b>                     | L'électrode standard à l'hydrogène                                 |
| <b>ESP</b>                     | Le potentiel électrostatique moléculaire                           |
| <b>Ex-Calp</b>                 | Extraction de Calyptus   |
| <b>Ex-Retama</b>               | Extraction de Retama raetam  |
| <b>FCC</b>                     | Fer Cubique Centre   |
| <b>HOMO</b>                    | Orbitales moléculaires les plus hautes occupées                    |
| <b>IR-TF</b>                   | La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier               |
| <b>L'OCP</b>                   | Le Potentiel à circuit ouvert                                      |
| <b>LUMO</b>                    | Orbitales moléculaires les plus basses non occupées                |
| <b>MC</b>                      | Dynamique moléculaire  |
| <b>MD</b>                      | Monte Carlo  |
| <b>NACE</b>                    | l'Association Nationale des Ingénieurs de Corrosion aux Etats Unis |
| <b>SPAR</b>                    | Spartéine (alcaloïde)  |
| <b>Spath</b>                   | Spathulenol  |
| <b><math>\alpha</math>-PIN</b> | $\alpha$ -Pinene   |

### Liste des figures

#### Chapitre 1 : Notions de base sur la corrosion des matériaux du fer

**Figure I.1** : les métaux à base de fer

**Figure I.2** : La corrosion de métaux

**Figure I.3** : La corrosion chimique (sèche)

**Figure I.4** : Corrosion biochimique (bactérienne)

**Figure I.5** : Corrosion électrochimique (La pile de corrosion)

**Figure I.6** : Corrosion accompagnée d'usure

**Figure I.7** : Un diagramme montrant les formes de corrosion

**Figure I.8** : Représentation schématique de la corrosion Uniforme (a) et Un acier résistant aux intempéries(b)

**Figure I.9** : Corrosion localisée

**Figure I.10** : Représentation schématique des types de corrosion localisée

**Figure I.11** : Corrosion par piqure

**Figure I.12** : La corrosion de métaux

**Figure I.13** : Corrosion inter granulaire (inter cristalline)

**Figure I.14** : Corrosion sous contrainte

**Figure I.15** : Corrosion caverneuse

**Figure I.16** : Représentation schématique d'une Corrosion galvanique(a)  
Corrosion galvanique(b)

**Figure I.17** : Corrosion filiforme

**Figure I.18** : Méthode de protection

**Figure I.19** : Classification des inhibiteurs de corrosion

**Figure I.20** : Effet de l'ajout de l'inhibiteur anodique

**Figure I.21** : Effet de l'ajout de l'inhibiteur cathodique

**Figure I.22** : Effet de l'ajout de l'inhibiteur mixte

#### Chapitre 2 : Méthodologie expérimentale et théorique

**Figure II.1** : La plante de Calyptus

**Figure II.2** : La plante de Retama

## Liste des figures

---

**Figure II.3 :** Médicaments périmés

**Figure II.4 :** L'acide sulfurique

**Figure II.5 :** Image des trois types de l'échantillon

**Figure II.6 :** Les trois types des électrodes

**Figure II.7 :** Polisseuse

**Figure II.8 :** Image des feuilles de plantes broyées

**Figure II.9 :** Balance

**Figure II.10 :** L'agitation magnétique des plantes

**Figure II.11 :** La Filtration sous vide

**Figure II.12 :** L'extrait des plantes

**Figure II.13 :** La cellule électrochimique

**Figure II.14 :** Le diagramme de Tafel

**Figure II.15 :** Système électrochimique non linéaire soumis à  
Une perturbation sinusoïdale

### Chapitre 3 : résultat et discussion

**Figure III.1 :** Les courbe OCP les aciers au carbone A37(a), A106 (b) et acier inoxydables l'inox 304(c).

**Figure III.2 :** La courbe de comparaison du Blanc.

**Figure III.3 :** La courbe de Tafel les aciers au carbone A37 (a), A106 (b) et acier inoxydables l'inox 304 (c).

**Figure III.4 :** La courbe de comparaison du Lexin

**Figure III.5 :** La courbe de comparaison de l'Ex-Retama

**Figure III.6 :** La courbe de comparaison de l'Ex-Calp

**Figure III.7 :** Spectre IR-TF pour la substance HMHC.

**Figure III.8 :** Représentation graphique des structures 3D, structures 2D, HOMO, LUMO, cartes ESP, et carte de densité électronique (Cub2 f+ f- 0.02) de l'extrait de Calyptus.

**Figure III.9:** Représentation graphique des structures 3D, structures 2D, HOMO, LUMO, cartes ESP, et Cub2 f+ f- 0.02 de l'extrait de Retama **raetam et de Médicament**

## Liste des figures

---

**Figure III.10 :** Vues supérieure et latérale des configurations d'adsorption les plus stables des espèces étudiées sur la surface Fe (110) obtenues par simulations de dynamique moléculaire."

**Figure III.11 :** Représentation schématique du mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide

# Résumé

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre de la lutte contre la corrosion des matériaux métalliques, notamment les aciers, en milieu acide contenant **0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**. L'étude s'est focalisée sur l'utilisation d'inhibiteurs dits « verts » tels que les extraits de deux plantes biodégradables, **l'Ex-Calp** et le **Ex-Retama**, ainsi que d'un médicament périmé, **la Lexin**, en tant qu'agents inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement.

Dans un premier temps, l'efficacité de ces trois inhibiteurs a été évaluée sur trois alliages métalliques : **A106, A37** et l'inox **304**, à travers des tests en solution acide. Les résultats ont montré que ces composés naturels et synthétiques présentent un potentiel prometteur pour ralentir significativement le phénomène corrosif, avec des taux d'inhibition jugés acceptables.

L'étude a combiné des **techniques électrochimiques stationnaires** (telles que le potentiel de circuit ouvert et les courbes de Tafel) et **transitoires** (comme la polarisation linéaire et la spectroscopie d'impédance électrochimique), à l'aide du **logiciel GAMRY**. Les observations de surface ont été réalisées à l'aide du **microscope optique**, permettant de caractériser les films protecteurs formés par les inhibiteurs.

Parallèlement, une analyse théorique approfondie a été menée en s'appuyant sur la **théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**, la **dynamique moléculaire (DM)** et la **méthode de Monte Carlo (MC)**, afin de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption des inhibiteurs à la surface des métaux. Ces simulations ont confirmé que les inhibiteurs étudiés forment une **couche protectrice stable** sur la surface des aciers, ce qui leur confère une **efficacité notable** dans la prévention de la corrosion.

**Mots clés :** Inhibiteur de corrosion, Extraction, Calyptus, Retama, Adsorption.

## الملخص

يندرج هذا العمل البحثي في إطار مكافحة تآكل المواد المعدنية، وخاصة الفولاذ، في وسط حمضي يحتوي على 0.5 مول/لتر من حمض الكبريتيك  $H_2SO_4$ . ركزت الدراسة على استخدام مثبطات "خضراء" مثل مستخلصي نباتين قابلتين للتحلل الحيوي، وهما Ex-Calp و Ex-Retama، بالإضافة إلى دواء منتهي الصلاحية، وهو Lexin، باعتبارها عوامل مثبطة للتآكل صديقة للبيئة.

في البداية، تم تقييم فعالية هذه المثبطات الثلاثة على ثلاثة سبائك معدنية A106، و A37، و 304 l'inox، من خلال اختبارات في محلول حمضي. أظهرت النتائج أن هذه المركبات الطبيعية والصناعية تمتلك قدرة واعدة على تقليل ظاهرة التآكل بشكل ملحوظ، مع نسب تثبيط اعتُبرت مقبولة.

جمعت الدراسة بين تقنيات كهروكيميائية ساكنة (مثل جهد الدارة المفتوحة ومنحنيات تافل) وتقنيات عابرة (مثل الاستقطاب الخطي ومطيافية الممانعة الكهروكيميائية)، باستخدام برنامج GAMRY. وقد تم إجراء ملاحظات سطحية باستخدام المجهر الضوئي، مما سمح بتوصيف الأغشية الواقية التي تشكلها المثبطات.

بالتوازي، تم إجراء تحليل نظري معمق بالاعتماد على نظرية دالة الكثافة (DFT)، والديناميكا الجزيئية (DM)، وطريقة مونت كارلو (MC)، بهدف فهم أفضل لآليات امتزاز المثبطات على سطح المعادن. وقد أكدت هذه المحاكاة أن المثبطات المدروسة تشكل طبقة واقية مستقرة على سطح السبائك، مما يمنحها فعالية ملحوظة في منع التآكل.

**الكلمات المفتاحية:** مثبط التآكل، استخلاص، كالبيتوس، رتام، امتزاز.

# Abstract

This research work is part of the fight against the corrosion of metallic materials, particularly steel, in an acidic medium containing 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The study focused on the use of so-called "green" inhibitors such as extracts from two biodegradable plants, Ex-Calp and Ex-Retama, as well as an expired drug, Lexin, as environmentally friendly corrosion inhibiting agents.

Firstly, the effectiveness of these three inhibitors was evaluated on three metallic alloys: A106, A37, and l'inox 304, through tests in acidic solution. The results showed that these natural and synthetic compounds have promising potential to significantly slow down the corrosion phenomenon, with inhibition rates considered acceptable.

The study combined stationary electrochemical techniques (such as open circuit potential and Tafel plots) and transient techniques (such as linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy), using the GAMRY software. Surface observations were carried out using an optical microscope, enabling the characterization of the protective films formed by the inhibitors.

In parallel, a thorough theoretical analysis was conducted based on density functional theory (DFT), molecular dynamics (MD), and the Monte Carlo (MC) method, to better understand the adsorption mechanisms of inhibitors on the metal surface. These simulations confirmed that the studied inhibitors form a stable protective layer on the surface of the alloys, which gives them notable effectiveness in corrosion prevention.

**Keywords:** Corrosion inhibitor, Extraction, Calyptus, Retama, Adsorption.

***Introduction***

***Générale***

## Introduction générale

La corrosion des métaux reste un problème industriel et économique majeur, affectant gravement la performance, la fiabilité et la durée de vie des équipements dans de nombreux secteurs tels que l'industrie pétrochimique, la production d'énergie, le transport et le traitement des eaux [1]. Parmi les matériaux les plus exposés figurent les aciers au carbone (tels que l'A106 et l'A37) et les aciers inoxydables (comme l'inox 304), fréquemment utilisés dans les milieux industriels agressifs en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et leur relative accessibilité [2].

Cependant, en présence d'environnements corrosifs, ces matériaux deviennent vulnérables à des phénomènes électrochimiques complexes, entraînant une dégradation progressive qui peut compromettre la sécurité des installations [3]. Pour limiter ces effets, l'usage d'inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus efficaces et les plus largement adoptées.

Historiquement, les inhibiteurs synthétiques à base de composés organiques azotés, soufrés ou phosphorés ont démontré une bonne efficacité. Toutefois, leur impact environnemental négatif, leur toxicité potentielle pour les êtres vivants et leur coût élevé ont incité la recherche à explorer des alternatives plus vertes et durables [4]. C'est dans ce cadre que les extraits de plantes et les résidus pharmaceutiques ont suscité un intérêt croissant en tant qu'inhibiteurs dits « écoresponsables ».

Les extraits de plantes contiennent des composés actifs tels que les flavonoïdes, tanins, saponines et alcaloïdes, capables de se fixer sur les surfaces métalliques via des interactions chimiques ou physiques, formant ainsi des couches protectrices qui limitent la réaction de corrosion [5]. De plus, certains médicaments périmés, généralement considérés comme déchets, présentent une structure moléculaire complexe avec des fonctions polaires ou aromatiques susceptibles d'adsorber efficacement sur les métaux [6]. Leur valorisation dans la protection anticorrosion représente non seulement une solution économique, mais aussi une stratégie de gestion durable des déchets pharmaceutiques.

Dans ce travail, nous nous proposons d'évaluer l'efficacité inhibitrice de ces deux familles de composés (végétaux et pharmaceutiques) sur trois types d'aciers

Industriels exposés à un environnement corrosif. L'approche adoptée combine une étude expérimentale en laboratoire et une analyse théorique fondée sur des techniques avancées de modélisation moléculaire. En effet, des méthodes comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les simulations Monte Carlo et la dynamique moléculaire (MD) ont été mobilisées pour étudier les interactions inhibiteur-surface métallique à l'échelle atomique [7].

Cette double approche, expérimentale et théorique, vise à fournir une compréhension approfondie des mécanismes de protection impliqués et à comparer la performance des inhibiteurs testés selon la nature de l'acier. Ce travail s'inscrit dans une dynamique éco-innovante cherchant à concilier efficacité industrielle et respect de l'environnement, tout en offrant de nouvelles perspectives pour la valorisation de ressources biodégradables et de déchets à potentiel inhibiteur.

En complément de l'étude expérimentale et de la modélisation moléculaire, les composés testés ont fait l'objet d'une évaluation prédictive de leurs propriétés ADMET (Absorption, Distribution, Metabolism, Excrétion, Toxicité), afin d'anticiper leur comportement pharmacocinétique et leur toxicité potentielle, et ainsi garantir la sécurité environnementale et sanitaire des inhibiteurs, notamment ceux issus des résidus pharmaceutiques, en conformité avec les exigences de durabilité. Elle constitue également un outil d'aide à la décision pour identifier les composés les plus prometteurs avant toute application à grande échelle [8].

Cette étude se compose d'une introduction et de trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale des aciers, de la corrosion et des inhibiteurs.

Le deuxième chapitre expose les détails des conditions expérimentales de notre étude, notamment les techniques électrochimiques et théoriques que nous avons employées, ainsi que les méthodes de caractérisation de surface que nous avons mises en œuvre.

Les résultats expérimentaux ont été présentés dans le troisième chapitre, où nous avons mis en évidence l'efficacité des trois inhibiteurs (Ex-Retama, Ex-Calp et Lexin) contre la corrosion des aciers au carbone (tels que l'A106 et l'A37) et les aciers inoxydables (comme l'inox 304), de manière détaillée. Nous avons également évalué

les descripteurs quantitatifs des composés Ex-Retama, Lexin et Ex-Calp en utilisant des méthodes de chimie théorique.

Enfin, dans la conclusion générale, nous avons résumé l'ensemble des résultats obtenus et orienté la réflexion sur l'étude.

## Références :

- [1] Medani, M. (2022). *Les inhibiteurs de corrosion : une solution originale contre la corrosion des métaux*. Mémoire de Master, Université de Blida, Algérie.
- [2] Doctorat, Université de Blida. (2022). *Inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 1M par les extraits issus de trois plantes*. Thèse de Doctorat, Université de Blida, Algérie.
- [3] Zouiédawia. (2022). *Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone (UNS G10260) par des extraits naturels*. Mémoire de Master, Université de Skikda, Algérie.
- [4] Mamand, D. M., Al-Douri, Y., & Al-Janabi, A. H. (2023). Monte Carlo and DFT calculations on the corrosion inhibition efficiency of some benzimide molecules. *Journal of Molecular Modeling*, 29(4), 123-135. <https://doi.org/10.1007/s00894-023-05321-9>
- [5] Mohanad, S., Ahmed, R., & Ali, H. (2023). Experimental and theoretical investigations of the effect of bis-phenylurea-based aliphatic amine derivative as an efficient green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution. *Journal of Cleaner Production*, 345, 131-145. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131145>
- [6] Singh, A., & Verma, C. (2023). Plant extracts as eco-friendly corrosion inhibitors for metals: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(12), 34567-34589. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-23456-7>
- [7] Kumar, P., & Sharma, R. (2022). Valorization of pharmaceutical wastes as corrosion inhibitors: A sustainable approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5), 107-115. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107115>
- [8] Chen, L., & Zhao, Y. (2023). ADMET prediction and molecular docking studies of green corrosion inhibitors derived from natural products. *Computational Toxicology*, 21, 100-110. <https://doi.org/10.1016/j.comtox.2023.100110>

# ***CHAPITRE 1***

## ***Notions de base sur la corrosion les aciers***

## **I.1.Introduction**

La corrosion est un phénomène naturel résultant de la détérioration des matériaux suite à leur interaction avec leur environnement, que ce soit par des réactions chimiques ou électromécaniques, ce qui conduit à la détérioration de leurs propriétés et de leur durabilité structurelle [1]. La corrosion se produit en raison d'interactions électriques entre différentes régions de la structure métallique, qui peuvent être anodiques, cathodiques ou parfois interconnectées. En général, la corrosion est une interaction néfaste (physique, chimique, électromécanique ou biologique) entre un matériau tel que le métal, le verre ou le béton et un environnement agressif tel que l'eau, l'air ou des solutions avec différents niveaux de pH [2,3].

Il convient de noter que la plupart des métaux se trouvent dans la nature sous forme d'oxydes ou de sulfures, qui sont des composés thermodynamiquement plus stables [4].

En matière de prévention de la corrosion, l'utilisation d'inhibiteurs est une option clé pour réduire la détérioration des métaux et des alliages dans des environnements difficiles. Avec une sensibilisation croissante à l'environnement, les chercheurs et les ingénieurs s'intéressent de plus en plus à l'utilisation d'inhibiteurs respectueux de l'environnement, compte tenu de leur disponibilité, de leur faible coût et de leur grande efficacité.

Ce chapitre vise à fournir un aperçu de la corrosion du fer, de ses types et de ses caractéristiques, tout en résumant les données les plus importantes disponibles dans la littérature sur les inhibiteurs de corrosion utilisés dans des environnements neutres.

## **I.2.les aciers**

### **I.2.1. Caractéristiques les aciers**

Les aciers, comme l'acier et la fonte, se distinguent par leur bonne conductivité thermique, leur densité élevée (7,5 à 8 g/cm<sup>3</sup>) et leur forte perméabilité magnétique, utile dans les moteurs et transformateurs. Mécaniquement, leur résistance à la traction, dureté, ductilité et ténacité assurent performance et durabilité, surtout dans des conditions extrêmes. Toutefois, leur sensibilité à la corrosion nécessite des traitements protecteurs. Ces propriétés font les aciers clés en industrie [5].

***Propriétés physiques :***

Les aciers, principalement composés de fer et de ses alliages, se caractérisent par une densité élevée (environ 7,87 g/cm<sup>3</sup>), ce qui leur confère une grande résistance mécanique mais pose des défis en matière de transport et d'assemblage. Le fer présente également une bonne conductivité thermique et électrique, bien qu'inférieure à celle de certains métaux comme le cuivre. Les variations de température influencent son volume, ce qui nécessite une attention particulière lors de la conception. En outre, sa susceptibilité à la corrosion, surtout en milieux humides ou agressifs, impose des précautions pour assurer la durabilité. [6]

***Propriétés mécaniques :***

Parmi les principales propriétés mécaniques les aciers figurent la résistance à la traction, la dureté, la ductilité et la résilience. La résistance à la traction varie selon la composition et les traitements thermiques. La dureté mesure la résistance à la déformation permanente, influencée par la structure interne. La ductilité indique la capacité à se déformer sans se rompre, comme c'est le cas les aciers doux. La résilience, quant à elle, évalue la capacité à absorber et restituer l'énergie lors de chocs. Les aciers de fer sont optimisés pour répondre à divers besoins industriels grâce à l'amélioration de ces propriétés. [7]

**I.2.2. Normes et Standards les aciers au carbone l'A106 et l'A37**

Les normes A106 et A37 sont essentielles pour assurer la qualité, la durabilité et la sécurité des matériaux utilisés dans l'industrie.

**La norme A106 :** élaborée par l'ASTM (American Society for Testing Materials), s'applique aux tubes en acier au carbone conçus pour des conditions de haute température et de haute pression. Elle précise les exigences relatives à la composition chimique, aux propriétés mécaniques et aux essais (traction, impact, dureté), avec des grades (A, B, C) adaptés à différents niveaux de performance. Très utilisée dans les secteurs de l'énergie et de la chimie, elle garantit la fiabilité des systèmes de canalisations. [8]

**La norme A37 :** Issue de l'ASTM, concerne les aciers doux (jusqu'à 250 MPa de limite d'élasticité) et se focalise sur leurs propriétés mécaniques et leur résistance à la corrosion. Elle définit des méthodes d'essai, des traitements de surface et des critères

de fabrication visant à améliorer la longévité des matériaux, notamment dans la construction. Elle insiste également sur la traçabilité et la rigueur des protocoles pour assurer la conformité des produits. Ensemble, ces normes guident les ingénieurs dans le choix de matériaux adaptés aux environnements exigeants, renforçant la sécurité et la performance des infrastructures industrielles [9].

### **I.2.3. L'acier inoxydable l'inox 304 et ses Applications**

L'acier inoxydable l'inox 304, ou acier inoxydable de type l'inox 304, est un alliage, chrome (18–20 %), nickel (8–10,5 %) et une faible teneur en carbone (max 0,08 %). Il se distingue par sa bonne résistance à la corrosion, sa ductilité et sa stabilité à différentes températures, grâce à sa structure austénitique. Il est largement utilisé dans des domaines comme l'agroalimentaire, la pharmacie, l'architecture et le transport, pour ses qualités hygiéniques, non réactives et esthétiques. Toutefois, il est moins performant dans des milieux très acides ou chlorés, où des alliages comme l'316 sont préférables. Ainsi, son usage doit être adapté aux contraintes spécifiques de chaque application. À cet effet, les trois principales catégories d'aciers sont illustrées dans la Figure I.1. [10].



L'inox 304

A106

A37

**Figure I.1** : les aciers au carbone et acier inoxydable [12].

### **I.2.4. Le pouvoir corrosif les aciers**

Le pouvoir corrosif les aciers est un enjeu important dans les domaines industriels et environnementaux. La corrosion, causée par des mécanismes variés (uniforme, galvanique, ou par piqûres), détériore les métaux au contact de leur environnement. Des facteurs comme le pH, la présence d'ions chlorures, la température, l'humidité et l'oxygène influencent fortement ce phénomène. Pour limiter la corrosion,

il est essentiel de choisir des matériaux adaptés, de traiter les surfaces et d'appliquer des revêtements protecteurs dès la conception des systèmes [11].

### I.3. Notion de corrosion

#### I.3.1. Définition

La corrosion est un phénomène électrochimique résultant de la formation de micro-piles à la surface de matériaux à base de fer. Ce processus implique deux électrodes : l'anode, qui subit une dissolution progressive, et la cathode, qui demeure intacte. L'électrolyte, composé principalement d'eau, possède une conductivité variable en fonction de sa teneur en oxygène et en ions dissous. En présence d'hétérogénéités sur la surface de matériaux à base de fer, des zones anodiques et cathodiques apparaissent, favorisant ainsi des réactions électrochimiques essentielles, à savoir l'oxydation et la réduction [13]

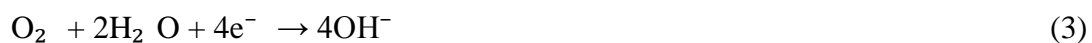
À titre d'exemple, l'oxydation du fer suit les étapes suivantes :

Oxydation du fer :

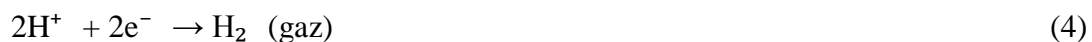


Dans un milieu aqueux pur, les réactions cathodiques associées sont :

Réduction de l'oxygène dissous :



Réduction des ions hydrogène :



Les produits de corrosion qui se forment lors de la dégradation de matériaux à base de fer en milieu aéré jouent un rôle de barrière, limitant la diffusion de l'oxygène et de l'eau, ce qui influence le processus de corrosion [14]. Ce phénomène est illustré dans la **Figure I.2.**



Figure I.2 : La corrosion de métaux [15].

### I.3.2. Les types de corrosion

La corrosion peut se développer suivant différents processus induisant plusieurs types de corrosion [16]

#### I.3.2.1. Corrosion chimique (ou corrosion sèche)

La corrosion chimique est une réaction exclusivement chimique qui se produit entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolyte. Par exemple, lorsque matériaux à base de fer est exposé à des températures élevées, il peut s'oxyder sous l'effet de l'oxygène présent dans l'air, illustrant ainsi ce type de corrosion. Ce phénomène est représenté dans la Figure I.3



Figure I.3 : La corrosion chimique (sèche) [17].

#### I.3.2.2. Corrosion biochimique (Bactérienne)

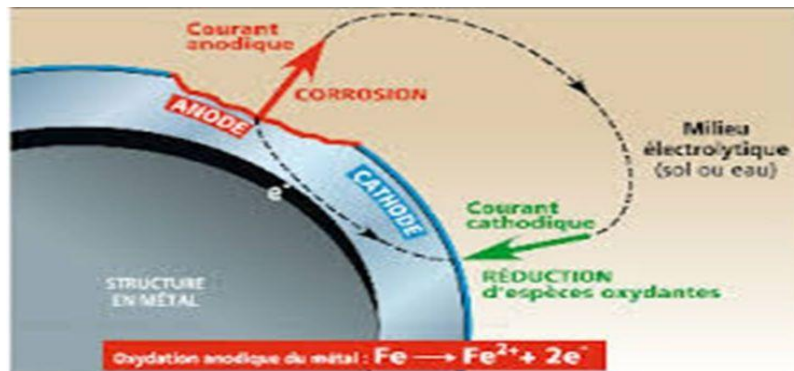
La corrosion bactérienne des matériaux métalliques, notamment dans les canalisations enterrées et les réservoirs, résulte de l'activité métabolique de certaines bactéries. Ce phénomène entraîne la production d'acide sulfurique, qui agit de manière agressive sur le métal, accélérant ainsi sa dégradation. Ce phénomène est représenté dans la Figure I.4



**Figure I.4** : Corrosion biochimique (bactérienne) [18].

### I.3.2.3. Corrosion électrochimique

Il s'agit d'une réaction électrochimique qui se produit entre la surface d'un matériau et un liquide électrolyte. Ce phénomène entraîne la formation de piles où circule un courant électrique, comme c'est le cas de la dégradation de l'aluminium au contact de l'acide sulfurique dilué. Ce phénomène est représenté dans la Figure I.5



**Figure I.5** : Corrosion électrochimique (La pile de corrosion) [19].

### I.3.2.4. Corrosion accompagnée d'usure

Lorsque les produits de corrosion créent un dépôt uniforme et bien adhérent sur la surface du métal, ils agissent comme une barrière qui ralentit le processus de corrosion. Cependant, cette couche protectrice peut être localement éliminée sous l'effet de l'usure abrasive ou érosive. Dans ce cas, la corrosion s'accélère, car la surface du métal se retrouve exposée directement aux agents corrosifs. Ce phénomène est représenté dans la Figure I.6

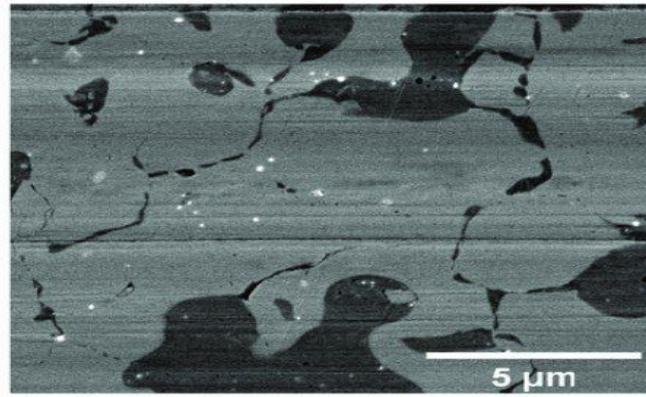


Figure I.6 : Corrosion accompagnée d'usure [20].

### I.3.3. Les formes de corrosion

Les différentes formes de corrosion peuvent se manifester selon plusieurs mécanismes, en fonction des conditions environnementales et des matériaux impliqués. Un aperçu de ces formes est présenté dans la Figure I.7.



Figure I.7 : Un diagramme montrant les formes de corrosion

### I.3.3.1. Corrosion uniforme

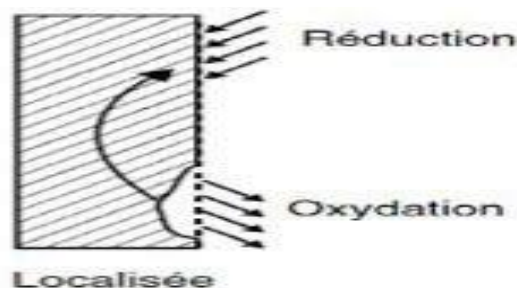
La corrosion uniforme se manifeste par une dégradation relativement homogène de la surface métallique. Dans cette situation, le métal reste dans son état actif. Ce type de corrosion peut être facilement surveillé en mesurant la perte de masse ou la réduction de l'épaisseur du métal [21]. Ce phénomène est illustré dans la Figure I.8



**Figure I.8** : Représentation schématique de la corrosion Uniforme (a) et Un acier résistant aux intempéries(b) [22,23]

### I.3.3.2. Corrosion localisée

La corrosion localisée se manifeste en des zones spécifiquement anodiques d'une surface ou d'une structure métallique. Contrairement à la corrosion uniforme, elle se caractérise par une séparation nette entre les zones anodiques et cathodiques. En général, cette forme de corrosion résulte d'une hétérogénéité du matériau ou de son environnement, ce qui la rend particulièrement problématique. Elle est considérée comme l'un des types de corrosion les plus critiques, car elle attaque le métal de manière ciblée. Bien que la perte de masse soit relativement faible, elle peut entraîner des conséquences graves, comme la perforation de conduites ou de réservoirs [24]. Ce phénomène est illustré dans la Figure I.9



**Figure I.9** : Corrosion localisée [23].

Il y a différents types : Voir la Figure I.10

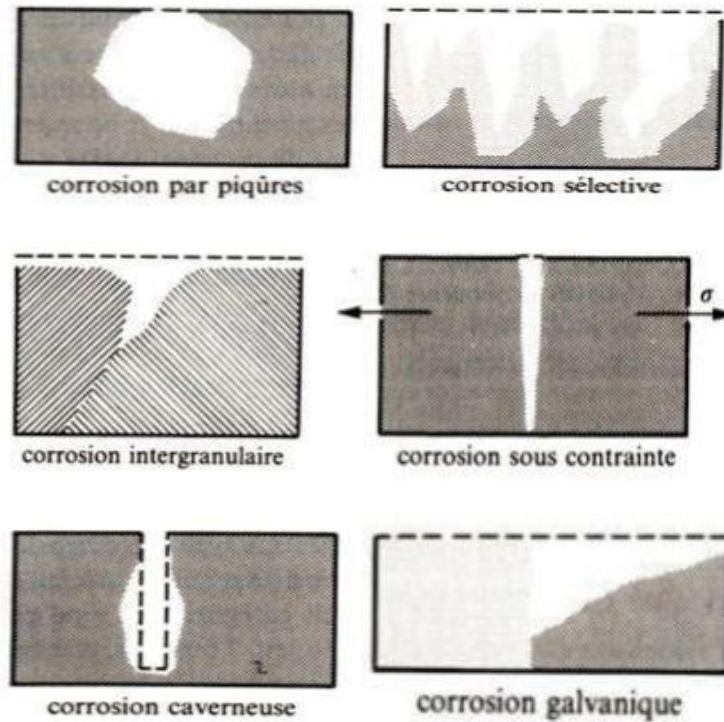


Figure I.10 : Représentation schématique des types de corrosion localisée [25].

### I.3.3.2.1. Corrosion Par Piqûres

Il s'agit d'un type de corrosion localisée causée par certains anions, en particulier les halogènes et plus spécifiquement les ions chlorure, sur des métaux recouverts d'un mince film d'oxyde. Ce phénomène entraîne généralement la formation de cavités d'un diamètre de quelques dizaines de micromètres [26]. Ce mécanisme est illustré I.11

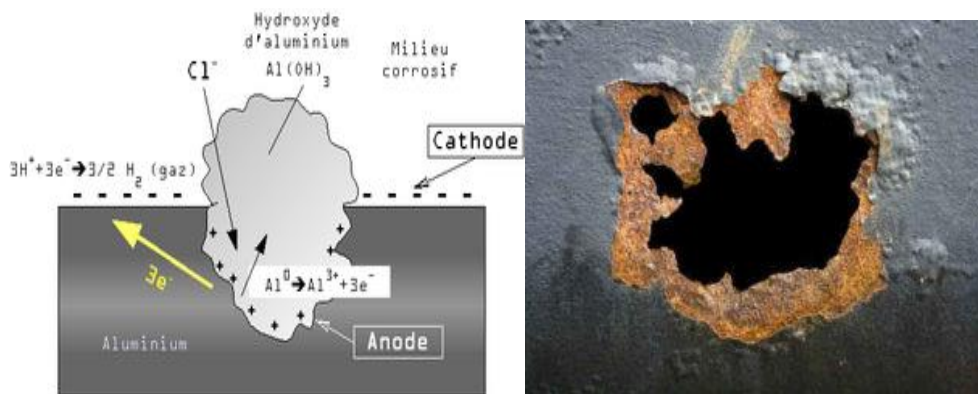


Figure I.11 : Corrosion par piqûre [27].

### I.3.3.2.2. Corrosion sélective

Ce type de corrosion est particulièrement dangereux car il est difficile à détecter : la pièce affectée semble intacte en apparence, alors que sa résistance mécanique est fortement réduite. Ce phénomène correspond à la dissolution sélective d'un des

éléments constitutifs d'un alliage, tandis que les autres composants restent intacts. En conséquence, le métal devient poreux et perd sa solidité [28]. Ce mécanisme est illustré

### I.12

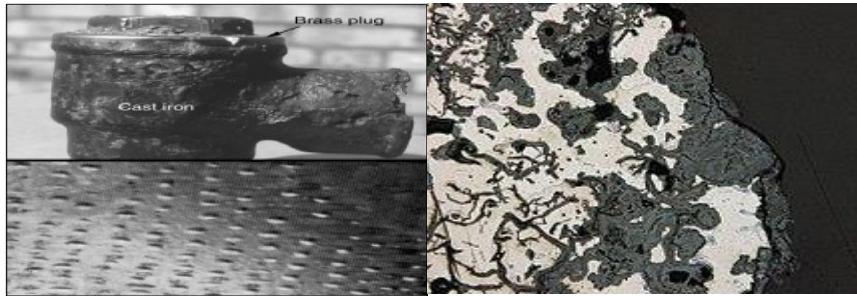


Figure I.12 : Corrosion sélective [29,30].

#### I.3.3.2.3. Corrosion inter granulaire (inter cristalline)

Ce type de corrosion apparaît au niveau des joints de grains. Il s'agit d'un phénomène microscopique qui, à ses débuts, reste invisible, mais peut entraîner la formation de fissures fragilisant les propriétés mécaniques du métal. Certains aciers inoxydables ainsi que certains alliages à base de fer, de chrome et de nickel sont particulièrement sensibles à cette forme de corrosion, ce qui diminue leur résistance mécanique. [31]. Ce mécanisme est illustré

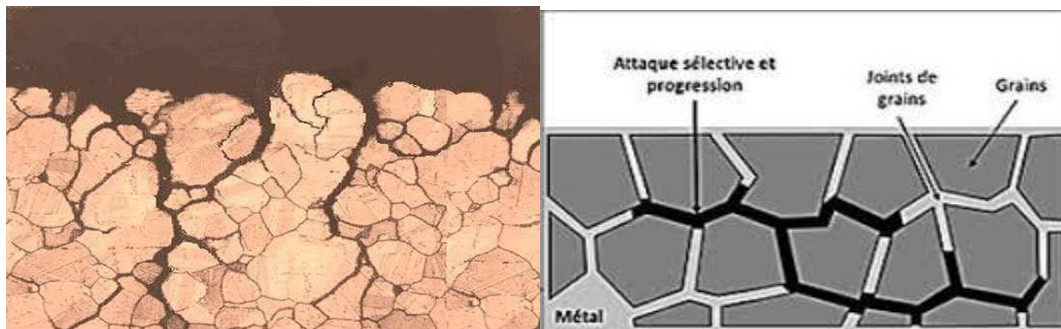


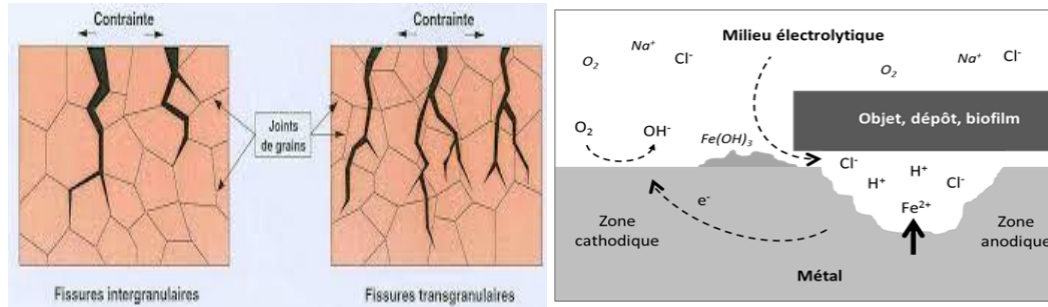
Figure I.13 : Corrosion inter granulaire (inter cristalline) [32,33]

#### I.3.3.2.4. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte (C.S.C) est un phénomène généralisé qui survient lorsque des matériaux sont soumis simultanément à une contrainte mécanique et à un environnement corrosif. En l'absence de cette contrainte, la corrosion ne se manifeste pas. Ce type de dégradation se traduit par l'apparition de fissures, qui peuvent être soit inters granulaires, soit Trans granulaires. Les contraintes responsables de ce phénomène peuvent être d'origine interne, résultant des procédés de mise en forme et des

traitements thermiques, ou d'origine externe, découlant des conditions d'utilisation [24].

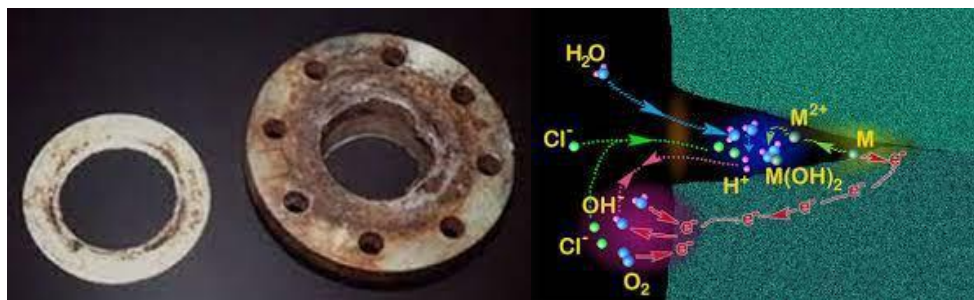
Ce mécanisme est illustré **I.14**



**Figure I.14** : Corrosion sous contrainte [34,35].

### I.3.3.2.5. Corrosion caverneuse

Cette forme de corrosion résulte d'une variation dans l'accessibilité de l'oxygène entre différentes zones d'une structure, entraînant ainsi la formation d'une pile électrochimique. Ce phénomène conduit à une dégradation localisée du métal, particulièrement dans les fissures et autres zones où l'oxygène pénètre difficilement. La corrosion caverneuse est fréquemment liée à la présence de petites quantités de solution corrosive stagnante, que l'on retrouve dans des cavités, des interfaces de surfaces ou sous des dépôts partiels. [31] Ce mécanisme est illustré **I.15**

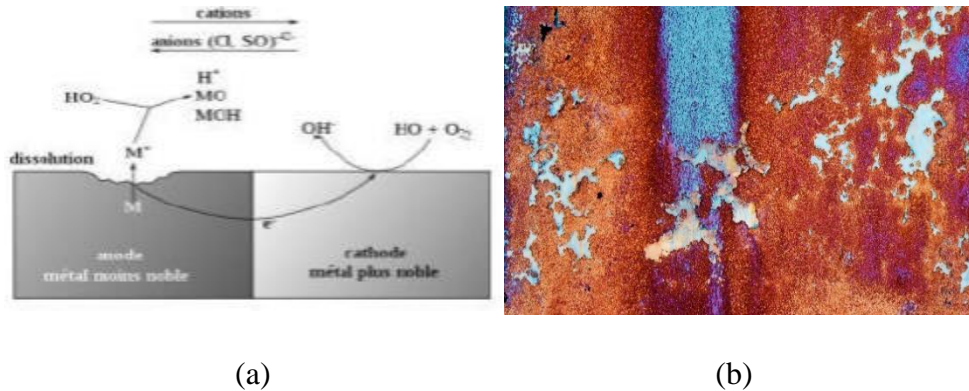


**Figure I.15** : Corrosion caverneuse [36].

### I.3.3.2.6. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique, à la différence de certaines autres formes de corrosion, ne dépend que très peu des propriétés métallurgiques des matériaux impliqués. Elle se manifeste lorsque deux métaux de nature différente sont électriquement couplés et immergés dans une solution conductrice.

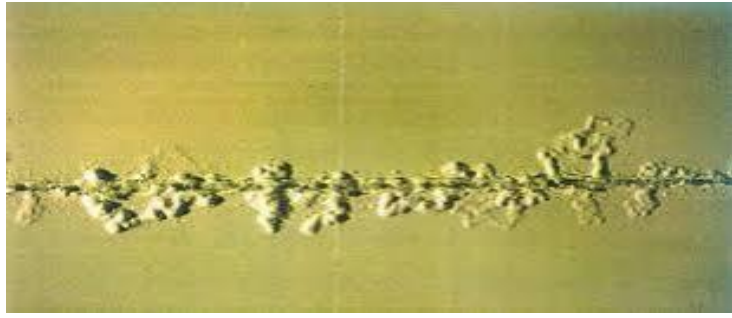
Ce phénomène entraîne une modification des comportements électrochimiques des métaux concernés : l'alliage le plus noble (la cathode) voit sa résistance à la corrosion renforcée, tandis que l'alliage le moins noble (l'anode) subit une accélération de sa dégradation. Cette réaction résulte de la formation d'une pile électrochimique, qui induit une attaque localisée du métal anodique. [37] Ce mécanisme est illustré **I.16**



**Figure I.16 :** Représentation schématique d'une Corrosion galvanique(a)  
Corrosion galvanique(b) [38,39].

### I.3.3.2.7. Corrosion filiforme

La corrosion filiforme est généralement associée à la présence d'un revêtement protecteur, tel que la peinture ou le vernis, qui est partiellement perméable à l'oxygène et à l'eau. Ce type de corrosion se manifeste par la formation de filaments se propageant dans différentes directions à partir des défauts du revêtement. Il peut affecter divers matériaux, notamment le fer et l'aluminium, lorsqu'ils sont exposés à des environnements humides dont la température se situe entre 20°C et 30°C. Le développement de cette corrosion nécessite la présence d'oxygène et d'eau, tandis que certains ions agressifs, comme  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $CO_3^{2-}$ , favorisent son initiation en induisant une acidification locale. Selon les mesures de potentiel et de pH, un filament de corrosion filiforme est constitué d'une tête contenant une solution aqueuse acide et d'une queue alcaline où se forment les produits de corrosion. L'environnement alcalin contribue au décollement du revêtement protecteur [40, 41,42]. Ce mécanisme est illustré **I.17**



**Figure I.17 :** Corrosion filiforme [43].

### I.3.4. Facteur influençant de processus de corrosion

La tenue à la corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système métal / environnement. Vu la diversité des facteurs de la corrosion on peut les résumer dans **Tableau I.1**.

**Tableau I.1 :** Facteur influençant de processus de corrosion [44].

| Selon le mode d'attaque     | Paramètres Métallurgiques   | Les conditions d'emploi      | Facteurs dépendant Du temps                 |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|---|
| 1. concentration du réactif | 1. composition de L'alliage | 1. Etat de surface           | 1. vieillissement                           |
| 2. teneur en oxygène        | 2. Procédé d'élaboration    | 2. forme des pièces          | 2. tensions mécaniques                      |
| 3. PH du milieu             | 3. impuretés                | 3. sollicitations Mécaniques | 3. température                              |
| 4. addition d'inhibiteurs   | 4. traitement mécanique     | 4. emploi d'inhibiteurs      | 4. modification des Revêtements protecteurs |
| 5. Température              | 5. additions protectrices   | 5. procédés d'assemblages    |   |
| <b>6. Pression</b>          |                             |                              |   |

### I.3.5. Paramètres influencent sur la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion des matériaux est influencée par plusieurs paramètres environnementaux :

- **Température** : Une augmentation de la température accélère la corrosion en réduisant la stabilité des métaux et en favorisant les réactions chimiques et électrochimiques. Cependant, l'effet varie selon le milieu corrosif concerné [45].
- **PH** : L'acidité de l'électrolyte joue un rôle clé dans la corrosion. Un pH faible (milieu acide) augmente l'agressivité du milieu, modifiant les équilibres chimiques et accélérant la dégradation du matériau [46].
- **Salinité** : Les ions chlorures favorisent la corrosion localisée en augmentant l'acidité locale et la conductivité du milieu aqueux, ce qui intensifie le processus corrosif [47].
- **Oxygène dissous** : L'oxygène a une influence complexe sur la corrosion. Selon l'effet Evans, l'attaque d'un métal est plus intense dans les zones à faible teneur en oxygène. Il peut aussi favoriser des réactions secondaires générant des dépôts passivants qui ralentissent la corrosion [48].
- **Régime hydrodynamique** : L'agitation de l'électrolyte modifie la vitesse des réactions en influençant le transport des réactifs et des produits de corrosion. Cela est dû à la formation d'une couche limite de diffusion appelée couche de Nernst, qui joue un rôle clé dans le contrôle du processus corrosif [49].

### I.3.6. La protection des métaux contre la corrosion

Pour protéger les matériaux métalliques contre la corrosion due aux milieux acides, la meilleure solution à court terme consiste à choisir, dès la phase de conception, des métaux ou alliages résistants à ces environnements. Cela permet d'éviter les problèmes et d'assurer une longue durée de vie à l'installation. Les solutions retenues doivent également respecter les normes environnementales et faciliter le recyclage ou l'élimination des composants en fin de vie. [50].

Différentes techniques de protection existent, Un aperçu de ces méthodes est présenté dans la **Figure I.18**)

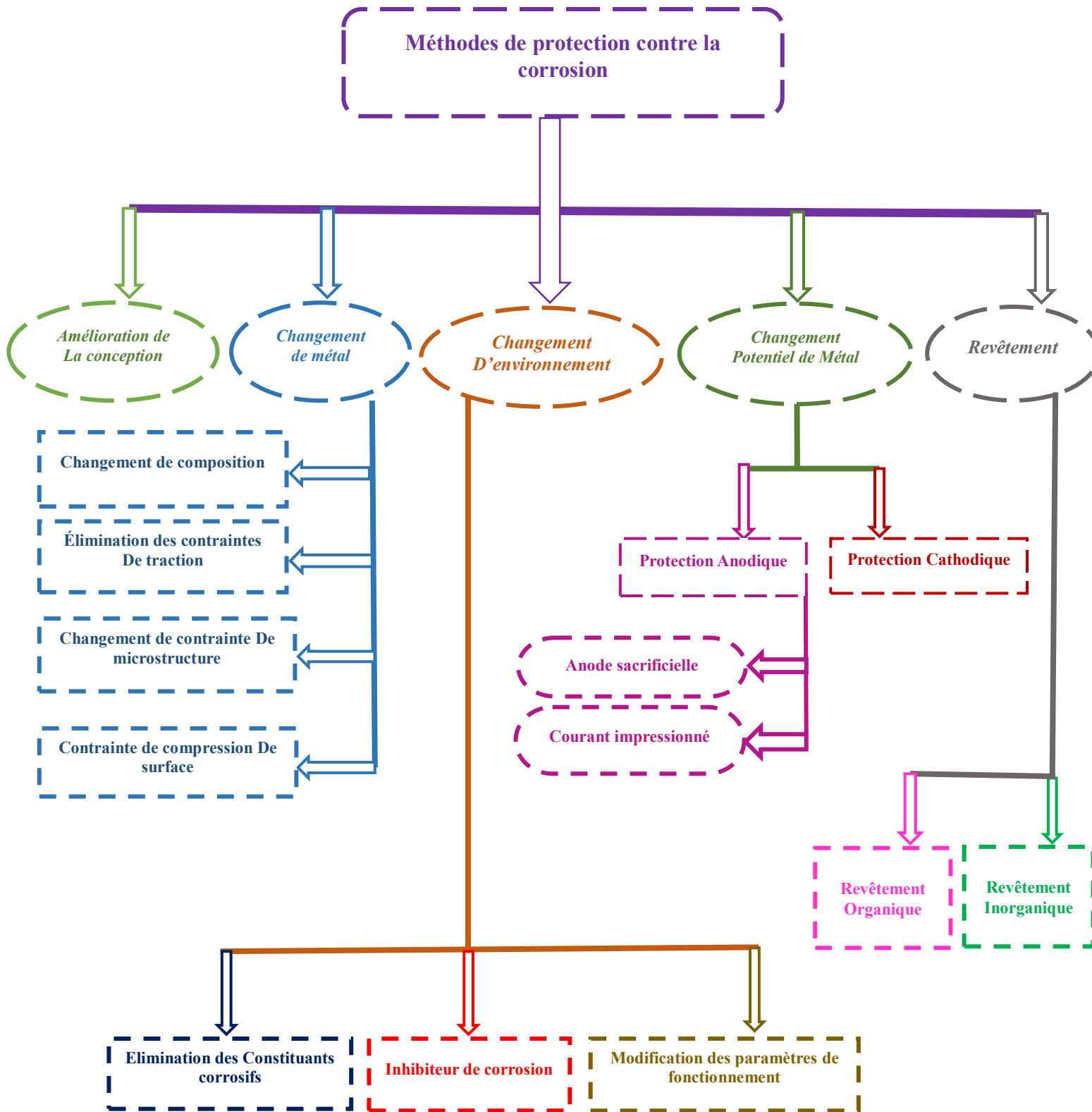


Figure I.18 : Méthode de protection

## I.4. Protection de la corrosion par les inhibiteurs

### I.4.1. Définition et propriétés

#### I.4.1.1. Définition

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques ajoutées aux milieux corrosifs pour limiter ou empêcher la dégradation des métaux. Leur action se manifeste par la formation d'une couche protectrice, la modification de la composition du milieu ou le ralentissement des réactions électrochimiques [51]. Selon l'Association Nationale des Ingénieurs de Corrosion aux Etats Unis (NACE), un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée en faible concentration [52].

#### I.4.1.2. Propriétés d'un bon inhibiteur

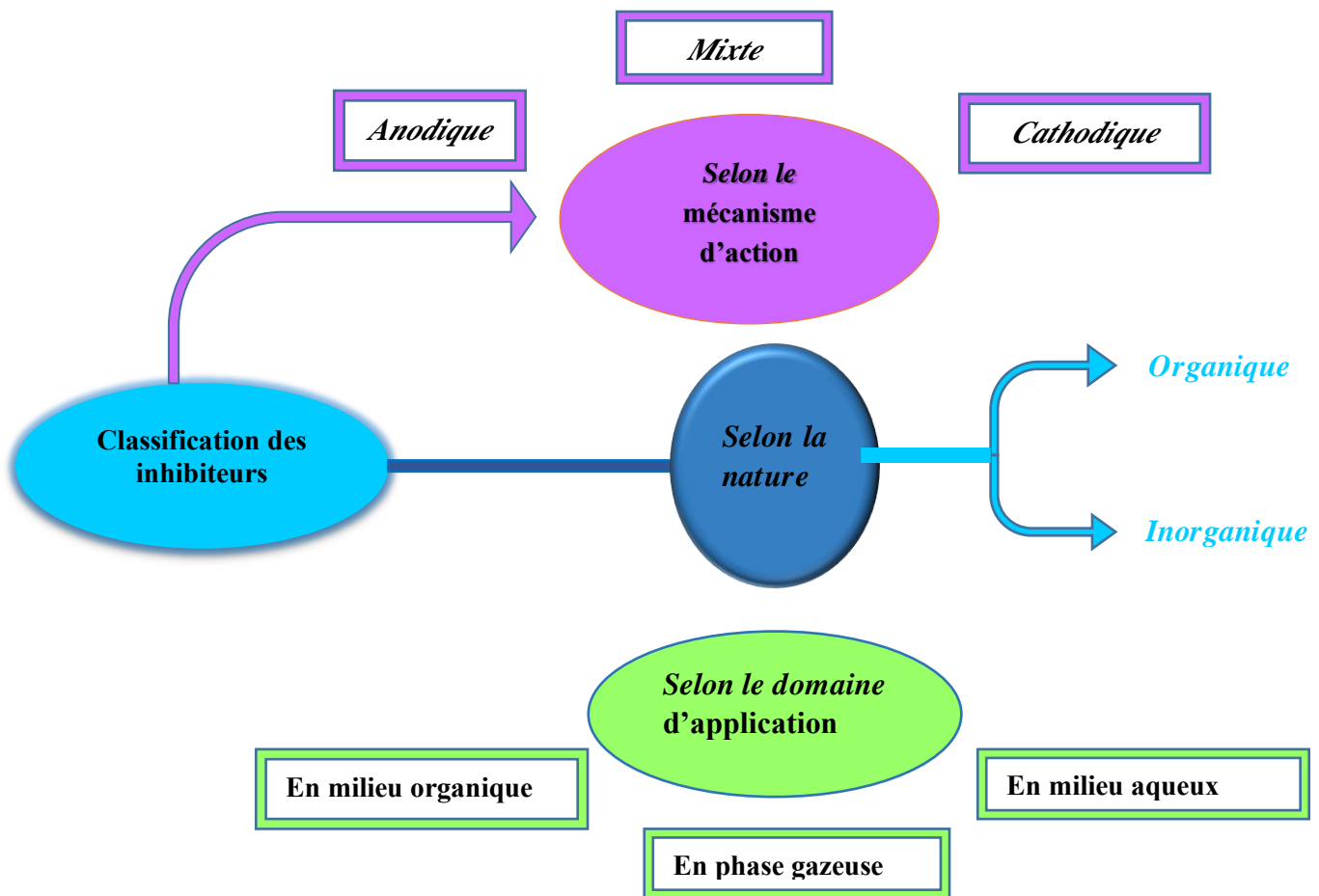
Il présente de nombreuses propriétés intéressantes [53], notamment :

- Réduire efficacement la vitesse de corrosion tout en préservant les propriétés du métal et du milieu.
- Rester stable face aux variations de température et aux composants du milieu, notamment les agents oxydants.
- Être actif à faible concentration.
- Ne pas être toxique selon les normes en vigueur.
- Présenter un bon rapport coût-efficacité.
- Agir en créant ou renforçant une barrière protectrice ou en interagissant chimiquement avec le milieu.
- Intégrer des alternatives écologiques comme les composés organiques, acides aminés, extraits de plantes et métaux des terres rares.

### I.4.2. Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs peuvent être catégorisés en fonction leur nature, le mécanisme d'action, et le domaine d'application, cette classification est illustrée dans la **Figure**

#### I.19.



**Figure I.19** : Classification des inhibiteurs de corrosion

### I.4.2.1. Classification selon la nature des produits

#### I.4.2.1.1. Inhibiteurs organiques

En raison de leurs avantages environnementaux et de leur moindre toxicité, les composés organiques représentent des inhibiteurs de corrosion très prometteurs. Leur usage est désormais plus courant que celui des inhibiteurs inorganiques. Ils contiennent souvent des éléments comme l'azote, le soufre ou l'oxygène, le soufre étant le plus efficace en raison de sa plus grande capacité à céder des électrons comparés à l'azote. Les groupes fonctionnels typiques permettant l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface métallique incluent les amines ( $-NH_2$ ), les thiols ( $-SH$ ), les hydroxyles ( $-OH$ ) et les carboxyles ( $-COOH$ ).

Un atout essentiel des inhibiteurs organiques est leur efficacité même à faible concentration. De plus, cette efficacité croît généralement avec l'augmentation de leur masse molaire, rendant possible la synthèse de molécules plus complexes pour renforcer leur pouvoir inhibiteur [54].

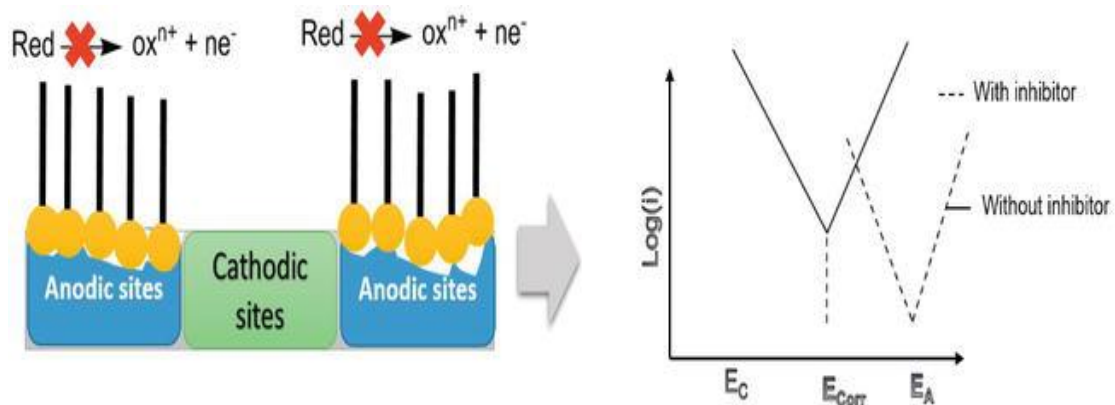
#### I.4.2.1.2. Inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Les inhibiteurs minéraux sont principalement employés dans des milieux alcalins, leur usage en milieux acides étant plus limité. En solution, ils se dissocient et libèrent des ions (anions et cations) qui contribuent au processus d'inhibition de la corrosion. Les plus connus incluent les chromates, les molybdates, les silicates et les phosphates. Toutefois, en raison de leur impact environnemental, leur utilisation est aujourd'hui encadrée par des réglementations strictes [55].

#### I.4.2.2. Selon le mécanisme d'action

##### I.4.2.2.1. Inhibiteurs anodiques

Ces inhibiteurs favorisent la formation d'un film passif sur le métal en bloquant les sites anodiques, empêchant ainsi l'oxydation du métal par la formation d'une couche insoluble et imperméable aux ions métalliques. Ce processus est accompagné par la formation d'ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ). Néanmoins, leur utilisation exige des précautions : en cas de rayure ou de dissolution du film protecteur, ou si la concentration en inhibiteur est insuffisante, des piqûres profondes peuvent se développer. En pratique, un inhibiteur anodique diminue le courant anodique partiel et décale le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives [56]. Cette classification est illustrée dans la **Figure I.20**.



**Figure I.20** : Effet de l'ajout de l'inhibiteur anodique [57].

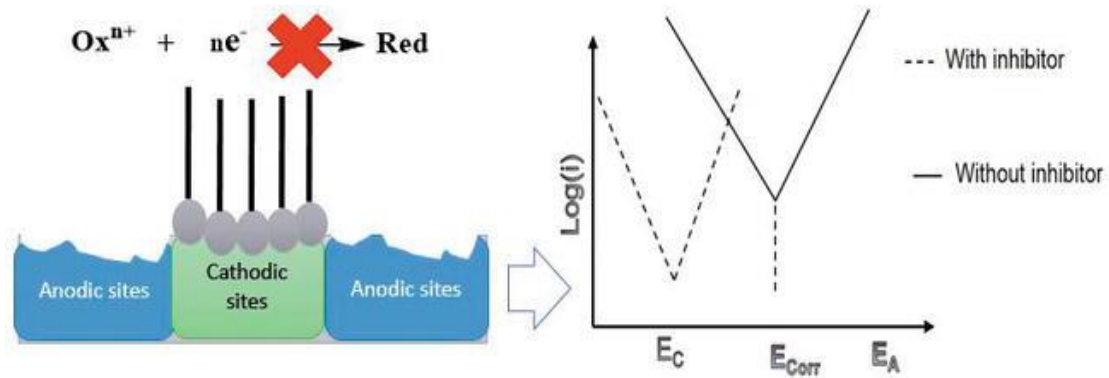
##### I.4.2.2.2. Inhibiteurs cathodiques

Ces inhibiteurs ralentissent la réaction cathodique, contribuant ainsi à faire baisser le potentiel de corrosion. Ils se présentent souvent sous forme de cations qui migrent vers la surface cathodique, où ils précipitent sous forme de sels basiques ou

d'hydroxydes, formant ainsi une barrière solide. On y retrouve des composés à base de zinc, nickel, magnésium, des phosphates alcalins, ou encore des composés d'arsenic.

Selon leur mode d'action, ils sont particulièrement utiles dans les environnements très acides. On distingue principalement trois types, comme illustré dans la **Figure I.21**

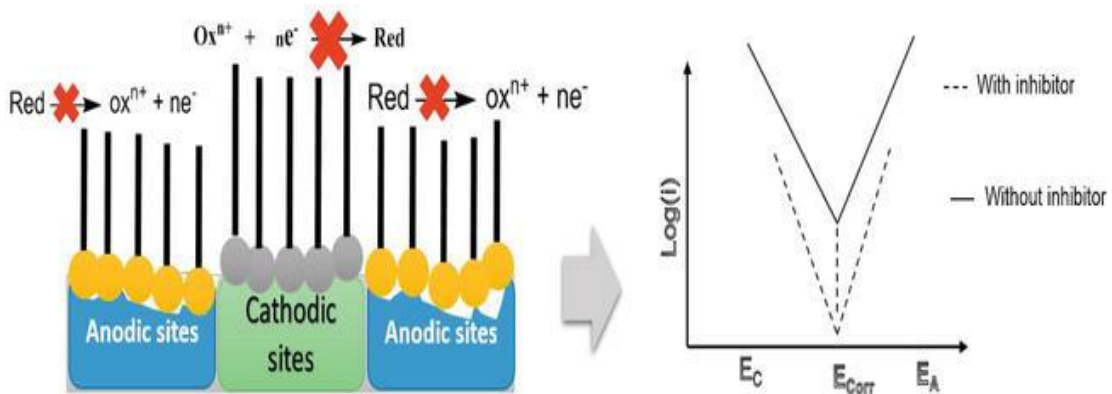
- Les poisons cathodiques, qui entravent la réduction des ions  $H^+$  .
- Les précipitants cathodiques, qui nécessitent une régulation du pH afin d'éviter la formation de suspensions inefficaces.
- Les agents désoxygénant ou fixateurs d'oxygène, comme les sulfites ( $Na_2 SO_3$  ) ou l'hydrazine ( $N_2 H_4$  ), qui ne sont pas des inhibiteurs à proprement parler [MIL 08]) [58].



**Figure I.21** : Effet de l'ajout de l'inhibiteur cathodique [57].

**I.4.2.2.3. Inhibiteurs mixtes :**

Agissant à la fois sur les zones anodiques et cathodiques, les inhibiteurs mixtes ralentissent les deux réactions électrochimiques partielles sans toutefois influencer significativement sur le potentiel de corrosion [58]. Illustré dans **Figure I.22**.



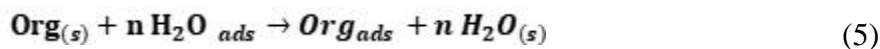
**Figure I.22 :** Effet de l'ajout de l'inhibiteur mixte [57].**I.4.2.3. Selon leur domaine d'utilisation :**

Les inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans divers milieux comme les environnements acides, les systèmes à vapeur et les installations de refroidissement. Leur choix dépend de facteurs tels que les matériaux, la salinité, le pH et la teneur en oxygène [59].

**I.4.2.3.1. Inhibiteurs en milieu acide**

Dans l'industrie, les milieux acides sont fréquemment rencontrés, et le choix de l'inhibiteur dépend de plusieurs facteurs : nature de l'acide, température, présence de substances dissoutes organiques ou inorganiques, etc.

Trois grandes catégories de composés sont couramment utilisées dans ce contexte : les dérivés azotés comme les amines, les composés soufrés, et les alcools acétyléniques, chacun possédant un centre actif (azote ou soufre). Dans les solutions aqueuses, les molécules d'eau s'adsorbent naturellement à la surface du métal en raison de leur polarité. Il est donc nécessaire que les inhibiteurs organiques déplacent ces molécules d'eau avant de pouvoir s'y fixer. Selon **Bockris**, le mécanisme d'adsorption d'un inhibiteur organique peut être décrit comme suit :



Pour chaque molécule organique adsorbée, un nombre non de molécules d'eau est déplacé. Ce nombre non dépend de la surface géométrique occupée par la molécule organique en comparaison avec celle d'une molécule d'eau, mais il est indépendant de la charge ou du taux de couverture du métal.

**I.4.2.3.2. Inhibition en milieu neutre**

La corrosion en milieu neutre est principalement causée par l'oxygène dissous. Pour l'atténuer, on peut empêcher l'accès de l'oxygène à la surface métallique (inhibition cathodique) ou ralentir la réaction anodique en induisant un état passif (inhibition anodique). Des composés comme les benzoates, tartrates et salicylates peuvent également être utilisés, car ils s'adsorbent sur le métal et bloquent les sites de réaction.

#### **I.4.2.3.3. Inhibition en phase gazeuse**

Ce type d'inhibiteurs est utilisé pour offrir une protection temporaire aux objets métalliques (pièces électroniques, instruments de précision, équipements mécaniques) durant leur transport ou stockage. Il s'agit souvent de composés organiques volatils, comme certaines amines, capables de s'adsorber à la surface métallique pour former un film protecteur contre la corrosion atmosphérique. Un exemple couramment utilisé est le **nitrite de dicyclohexylamine**.

#### **I.4.3. Mécanismes d'interaction et modes d'action**

La formation du film inhibiteur découle de l'adsorption des molécules à la surface du métal. L'efficacité de la protection dépend du taux de couverture de cette surface ainsi que des interactions établies entre les molécules adsorbées et le métal, ce qui est particulièrement important en milieu acide.

Certains inhibiteurs à caractère oxydant favorisent la passivation spontanée, réduisant ainsi le taux de corrosion. D'autres inhibiteurs forment des films protecteurs via la précipitation de sels minéraux ou de complexes faiblement solubles, limitant l'accès de l'oxygène et la dissolution anodique.

Dans les systèmes fermés, comme les circuits d'eau chaude des centrales thermiques, les inhibiteurs sont également utilisés pour éliminer les agents corrosifs.

Les interactions entre l'inhibiteur et la surface métallique peuvent être de nature physique (physisorption) ou chimique (chimisorption), en fonction de la nature et de la charge du métal, de la structure de l'inhibiteur et de l'électrolyte présent [60].

#### **I.4.4. Inhibition par adsorption**

Les inhibiteurs organiques forment un film protecteur à la surface des alliages cupro-nickel, agissant comme barrière contre la corrosion [61]. Cette adsorption peut se faire par physisorption ou chimisorption, selon la nature de l'inhibiteur et de l'alliage.

#### I.4.4.1. Physisorption

La physisorption préserve l'identité des molécules adsorbées et repose sur trois types de liaisons [62] :

- Interactions de Van der Waals, caractérisées par une faible énergie de liaison inférieure à -20 kJ/mol.
- Liaisons polaires entre l'inhibiteur et la surface chargée de cuivre, influencées par la densité de charge et la polarisabilité.
- Liaisons hydrogène, formées entre l'inhibiteur et la surface de cuivre par interaction entre un atome d'hydrogène partiellement chargé positivement et un atome électronégatif (N, O, P) [63].

Dans l'ensemble, l'adsorption physique est un processus réversible, et la force d'adsorption est généralement plus faible que celle de l'adsorption chimique.

#### I.4.4.2. Chimisorption

La chimisorption désigne l'adsorption impliquant une réaction chimique entre les sites actifs du métal et les molécules de l'inhibiteur, accompagnée d'un transfert ou d'une redistribution de charges. Ce type d'adsorption devient plus marqué lorsque la température augmente, ce qui renforce à la fois l'adsorption et l'efficacité de l'inhibition [64].

Les inhibiteurs contenant des centres actifs tels que N, S, P ou O forment avec la surface métallique des liaisons covalentes fortes, assurant une protection plus durable et spécifique au métal concerné [65].

L'efficacité d'un inhibiteur est d'autant plus élevée que les électrons des atomes donneurs sont faiblement liés, favorisant ainsi la formation de liaisons solides avec le métal [66].

Les deux mécanismes, physisorption et chimisorption, peuvent coexister sur une même surface métallique. Toutefois, une élévation de température peut entraîner la désorption des molécules inhibitrices adsorbées.

### I.4.5. Efficacité inhibitrice des films protecteurs formés

L'efficacité des films protecteurs formés par l'inhibiteur de corrosion est essentielle pour ralentir le processus de corrosion. Bien que le mécanisme d'action de l'inhibiteur puisse varier, son efficacité globale est cruciale pour réduire la vitesse de corrosion. Cette efficacité est généralement mesurée par la capacité de l'inhibiteur à diminuer cette vitesse, souvent à l'aide d'équations spécifiques qui évaluent son pouvoir protecteur [67].

$$EI\% = \frac{I_{CORR}^0 - I_{COSS}}{I_{COSS}^0} \times 100 \quad (6)$$

### I.4.6. Inhibiteurs vert et synthétique

#### I.4.6.1. Inhibiteur vert

Les inhibiteurs verts (Green inhibiteurs) représentent une alternative respectueuse de l'environnement utilisée pour réduire le taux de corrosion des métaux, en particulier dans les milieux acides. Ces substances sont souvent extraites de sources végétales ou naturelles, car elles contiennent des composés organiques tels que les alcaloïdes et les flavonoïdes, qui se fixent à la surface du métal pour former une couche protectrice efficace. Ces inhibiteurs ont suscité un intérêt croissant ces dernières années en raison de leur faible toxicité, de leur disponibilité et de leur efficacité élevée par rapport aux inhibiteurs chimiques traditionnels. [68]

#### I.4.6.2. Médicaments Périmés

Les médicaments périmés représentent une piste prometteuse dans la recherche sur les inhibiteurs de corrosion, notamment pour le fer, en raison de la diversité de leur composition chimique. Les transformations chimiques survenant après leur expiration peuvent améliorer leurs propriétés anticorrosion. Certains composants, tels que les anti-inflammatoires non stéroïdiens et les antibiotiques, conservent la capacité d'interagir avec les surfaces métalliques et de former une couche protectrice réduisant la corrosion. De plus, certains produits de dégradation peuvent se lier aux ions de fer et empêcher la formation d'oxydes, ralentissant ainsi le processus de corrosion. Cette approche constitue également une solution écologique innovante pour le recyclage des déchets pharmaceutiques [69].

**I.7. Conclusion**

L'étude des inhibiteurs de corrosion revêt une grande importance tant sur le plan scientifique qu'économique, en raison de leur rôle essentiel dans la protection des métaux contre la corrosion. Ces inhibiteurs représentent actuellement la méthode la plus couramment utilisée pour contrer les effets des environnements corrosifs, en offrant des solutions pratiques et économiquement viables, à condition que les substances utilisées ne soient pas onéreuses. Depuis des décennies, de nombreuses recherches ont été menées pour comprendre le comportement de la corrosion en présence de différents types d'inhibiteurs. Ces travaux ont conduit au développement de matériaux inhibiteurs spécifiques, adaptés à la nature du métal, au milieu corrosif, et compatible avec les systèmes de corrosion ciblée.

## Références

- [1] Goulart, C. M., Esteves-Souza, A., Martinez-Huitle, C. A., Rodrigues, C. J. F., Maciel, M. A. M., & Echevarria, A. (2013). Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 67, 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.029>
- [2] Kermani, M. B., & Harrop, D. (1996). The impact of corrosion on the oil and gas industry. *SPE Production & Facilities*, 11(3), 186–190. <https://doi.org/10.2118/29784-PA>
- [3] Ahamad, I., Prasad, R., & Quraishi, M. A. (2010). Inhibition of mild steel corrosion in acid solution by Pheniramine drug: Experimental and theoretical study. *Corrosion Science*, 52(9), 3033–3041. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.022>
- [4] Sánchez-Tovar, R., Montañés, M. T., García-Antón, J., & Guenbour, A. (2012). Influence of temperature and hydrodynamic conditions on the corrosion behavior of AISI 316L stainless steel in pure and polluted H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: Application of the response surface methodology. *Materials Chemistry and Physics*, 133(1), 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.024>
- [5] Callister, W. D. (2014). *Materials science and engineering: An introduction* (9th ed.). Wiley.
- [6] ASM International. (2002). *ASM Handbook: Volume 1: Properties and selection: Irons, steels, and high-performance alloys*. ASM International.
- [7] Dowling, N. E. (2012). *Mechanical behavior of materials: Engineering methods for deformation, fracture, and fatigue* (4th ed.).
- [8] Brown, J. K. L., et al. (2021). Corrosion resistance of A106 and A37 steels in various environments. *Corrosion Science*, 177, 108878.
- [9] Garcia, P. Q. R., et al. (2022). Molecular modeling of the effects of natural inhibitors on the wear of A106, A37, and l'inox 304 steels. *Journal of Materials Science*, 55(12), 5000–5010.
- [10] d'Oliveira, R. S. P., et al. (2020). Wear resistance of stainless steel l'inox 304: A comparative study. *Wear*, 450–451, 203–210.
- [11] Kaufman, J. G. (2009). *Introduction to welding metallurgy* (3rd ed.). Wiley.

- [12] Khan, M. T. K., et al. (2021). Molecular modeling of natural inhibitors' effectiveness on A106, A37, and l'inox 304 steels. *Materials Chemistry and Physics*, 260, 124–135. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.024>
- [13] Zegloul, A. (n.d.). Mécanismes d'endommagement des structures métalliques. Retrieved from <http://www.mim.univ-metz.fr/formations/documents/1/cours%20DM-Luno.pdf>
- [14] CEFRACOR. (2003). Matériaux métalliques, phénomènes de corrosion, quatrième partie : Les différentes formes de corrosion aqueuse (pp. 75–86).
- [15] WATTCO. (2021, December 17). Résistance à la corrosion : Métaux ferreux et non ferreux pour les réchauffeurs de processus. <https://www.wattco.com> (<https://www.wattco.com/>)
- [16] Wranglén, G. (1985). *An introduction to corrosion and protection of metals*. London : Chapman and Hall.
- [17] Haroune, B., & Kaim, S. (2019). Effet d'un polysavon 80C12 réducteur de frottement hydrodynamique sur le comportement électrochimique de l'acier en milieux agressifs (Mémoire de fin d'étude). Université A. Mira, Béjaïa.
- [18] Féron, D., & Bergel, A. (2017, juin 26–29). De la corrosion bactérienne... aux piles à combustible microbiennes. Journées d'Électrochimie 2017, Bordeaux. CEA.
- [19] Einar, B. (2003). *Corrosion and protection*. Norway.
- [20] Muangtong, P., Namus, R. M., & Goodall, R. (2020). Improved tribocorrosion resistance by addition of Sn to CrFeCoNi high entropy alloy. *Materials*, 13(24), 5741. <https://doi.org/10.3390/ma13245741>
- [21] Aldykiewicz, A., Isaacs, H., & Davenport, A. (1995). The investigation of cerium as a cathodic inhibitor for aluminum-copper alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 142, 3342–3350.
- [22] Farotade, G., Popoola, P., & Popoola, O. M. (2016). Computational analysis of system and design parameters of electrodeposition for marine applications. In *Applied studies of coastal and marine environments*.
- [23] Cour, MCE-200. *Dégradation des matériaux : Corrosion*. Technologie des matériaux.
- [24] Ben Saada, S. (2019). *Cours de corrosion*. Université de Biskra.

[25] Landolt, D. (2003). Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses Polytechniques.

[26] Hicham, E. (2000). Étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique (Mémoire d'Études Supérieures Approfondies). Université d'Oujda, Maroc.

[27] Bouamama, N., & Madene, S. (2015). Élaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin (Mémoire de fin d'études). Université A. Mira, Béjaïa.

[28] Annou, M. (2013). Étude de la résistance à la corrosion des dépôts composites ( $\text{NiAl}_2\text{O}_3$ ) (Mémoire de Magister). Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie.

[29] Bergman, G. (2000). Managing corrosion on plastics: An analysis of experience from industrial applications. Bergman Polymer Corrosion AB.

[30] Perry, R. H., Green, D. W., Maloney, J. O., et al. (1997). Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th ed.).

[31] Rothwell, P. (2003). Corrosion phenomena in introduction. NPL, 1–9.

[32] Belahssen, O. (2008). Mémoire de magister. Université d'Annaba.

[33] Accoast. (n.d.). Principe de la corrosion intergranulaire. Spécialiste portuaire.

[34] Doring, E. D. D. (2018). Corrosion atlas: A collection of illustrated case histories. Elsevier.

[35] Accoast. (2018). La corrosion des matériaux métalliques en eau de mer. Le spécialiste de la préservation des ouvrages maritimes et fluviaux. Retrieved from <http://www.accoast.fr/technique-et-formation/dossiers-techniques/123-la-corrosion-des-matériaux-métalliques-en-eau-de-mer>

[36] CENV. (n.d.). Corrosion caverneuse. Retrieved from [https://www.cdcorrosion.com/mode\\_corrosion/corrosion\\_caverneuse.htm](https://www.cdcorrosion.com/mode_corrosion/corrosion_caverneuse.htm)

[37] Casenave, C. (2004). Étude de la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium au moyen des systèmes de peinture contenant des inhibiteurs non chromates (Doctoral dissertation, École Nationale Supérieure de Chimie, Toulouse), 11–23.

[38] Col, A., & Colombié, M. (2010). Matériaux métalliques, phénomènes de corrosion. 4ème partie : Les différentes formes de corrosion aqueuse. Dunod.

- [39] Galvatech2000. (2023, May 18). Galvanique, comprendre la corrosion. Retrieved February 15, 2024, from <https://galvatech2000.com/comprendrela-corrosion-galvanique/>
- [40] Audisio, S., Mazille, H., & Sinicki, C. (1984). Corrosion des métaux et alliages, corrosion et génie industriel. Centre d'actualisation scientifique et technique, INSA-Lyon, document de stage, formation continue.
- [41] Landolt, D. (1993). Corrosion et chimie de surfaces des métaux (Traité des matériaux) (pp. 165–205). Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [42] NACE. (1965). Glossary of corrosion terms. *Materials Protection*, 79–80.
- [43] Steele, G. (1994). Filiform Corrosion on Architectural Aluminium. *Anti-corrosion Methods & Materials*, 41(11), 8–12.
- [44] Nargel, C. (1999). Corrosion de l'aluminium (p. 92). Paris : Dunod.
- [45] Payan, S. (2001). Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module [Thèse de doctorat, Université de Bordeaux].
- [46] Jayarman, A. (1996). Corrosion inhibitors in hydrocarbon system. *Corrosion* 96. NACE International, Houston, TX. Singh, D. D. N., Chadhary, R. S., Prakash, B., & Agrawal, C. V. *British Corrosion Journal*, (1979).
- [47] Singh, D. D. N., Chadhary, R. S., Prakash, B., & Agrawal, C. V. (1979). *British Corrosion Journal*.
- [48] Bensaada, S. Cours de corrosion.
- [49] Fiaud, C., Lemaitre, C., & Pébère, N. (2002). Corrosion et anticorrosion (Chapitre 13). Paris : Lavoisier.
- [50] Oulabbas, A. (2019). Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion les aciers ordinaires dans deux milieux acides [Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar - Annaba].
- [51] NACE. (1964). Glossary of corrosion terms. *Corrosion*, 20(8), 267t–268t. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-20.8.267t>
- [52] Mercer, A. D. (1976). Fourth European Symposium on Corrosion Inhibitor. *British Corrosion Journal*, 11, 59–61. <https://doi.org/10.1179/000705976798320142>

- [53] Bentiss, F. (2006). Hétérocycles pentaatomiques : Synthèses organiques, études des propriétés inhibitrices de la corrosion et des propriétés complexantes [Habilitation à diriger des recherches, Université de Lille].
- [54] Goyal, M., Kumar, S., Bahadur, I., Verma, C., & Ebenso, E. E. (2018). Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 565–573.
- [55] Constantin, F. (2011). Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement [Mémoire, INSA de Lyon ; Universitatea din Pitești].
- [56] Mol, A. (2016). Active protective coatings: New-generation coatings for metals.
- [57] About, S. (2020). Green inhibitors to reduce the corrosion damage. In *Corrosion*. IntechOpen.
- [58] Fayomi, O. S. I., Anawe, P. A. L., & Daniyan, A. (2018). The impact of drugs as corrosion inhibitors on aluminum alloy in coastal-acidified medium. In *Corrosion inhibitors, principles and recent applications* (p. 79).
- [59] Z. Khiati, « Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfates neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1, 2, 4-triazole. », Thèse de doctorat, Université pierre et Marie curie, (2013).
- [60] A.H Kheniche « Synthèse de nouveaux ligands bases de Schiff tetradentates, Applications électrochimiques », thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf - M'sila, (2018).
- [61] Hackerman, N., & Makrides, A. C. (1954). Action of polar organic inhibitors in acid dissolution of metals. *Industrial & Engineering Chemistry*, 46(3), 523–527. <https://doi.org/10.1021/ie50531a038>
- [62] Markhali, B. P., Naderi, R., Mahdavian, M., Sayebani, M., & Arman, S. Y. (2012). Electrochemical impedance spectroscopy and electrochemical noise measurements as tools to evaluate corrosion inhibition of azole compounds on stainless steel in acidic media. *Corrosion Science*, 67, 1–10.
- [63] Chami, R., Bensajjay, F., Alehyen, S., El Achouri, M., Bellaouchou, A., & Guenbour, A. (2015). Inhibitive effect of ester-quats surfactants in the series of (alcanoyloxy) propyl n-alkyl dimethyl ammonium bromide on the corrosion of iron in acid medium. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 480, 468–476. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.02.044>

[64] Khaled, K. F. (2008). Guanidine derivative as a new corrosion inhibitor for copper in 3% NaCl solution. *Materials Chemistry and Physics*, 112(1), 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.05.052>

[65] Li, P., Lin, J. Y., Tan, K. L., & Lee, J. Y. (1997). Electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopic studies of the inhibition of mild steel corrosion in acids by cyclohexylamine. *Electrochimica Acta*, 42(4), 605–615. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00205-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00205-8)

[66] Asefi, D., Arami, M., & Mahmoodi, N. M. (2010). Electrochemical effect of cationic gemini surfactant and halide salts on corrosion inhibition of low carbon steel in acid medium. *Corrosion Science*, 52(3), 794–800. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.10.039>

[67] Li, X., Deng, S., Fu, H., & Mu, G. (2010). Synergistic inhibition effect of rare earth cerium (IV) ion and sodium oleate on the corrosion of cold rolled steel in phosphoric acid solution. *Corrosion Science*, 52(4), 1167–1178. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.12.017>

[68] Verma, C., Quraishi, M. A., & Ebenso, E. E. (2018). A review on green corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 577–590. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.103>

[69] Bensouiah, T., Djellab, K., & Hadj Arab, A. (2021). Use of expired drugs as novel and eco-friendly corrosion inhibitors for metals: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 334, 116018. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116018>

## ***CHAPITRE 02***

# ***Méthodologie expérimentale et théorique***

## II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons de manière détaillée les méthodes théoriques et expérimentales mises en œuvre dans le cadre de cette étude. L'objectif principal est d'évaluer l'efficacité de différents types d'inhibiteurs de corrosion, incluant des inhibiteurs naturels (issus des extraits de feuilles de Retama et de Calyptus) ainsi qu'un inhibiteur synthétique (le médicament Lexin), sur trois types d'aciers couramment utilisés (A106, A37, et l'inox 304). Les extraits naturels ont été obtenus selon une méthode simple, économique et respectueuse des principes de la chimie verte, à l'aide d'un évaporateur rotatif. Cette approche vise à comparer les performances inhibitrices de ces substances dans des conditions contrôlées, en combinant des analyses théoriques et des techniques expérimentales avancées.

### Partie I : Méthodologie expérimentale

#### II.2.1. Composition chimique les aciers au carbone et les aciers inoxydables

Dans le cadre de notre travail, nous avons étudié le phénomène de corrosion sur trois types de fer produits selon les normes de qualité strictes définies par Les normes ASTM (American Society for Testing Matériels) [1] voir le **Tableau II.1**.

**Tableau II.1** : Composés chimique d'acier au carbone A37, A106 et d'acier inoxydable l'inox 304.

| Les aciers<br>Eléments | A37      | A106        | L'inox 304 |
|------------------------|----------|-------------|------------|
| <b>C carbone</b>       | 0.17%    | 0.25%       | 0.02%      |
| <b>Mn manganèse</b>    | 1.40%    | 0.27%-0.93% | -          |
| <b>P phosphore</b>     | 0.045%   | 0.035%      | -          |
| <b>S soufre</b>        | 0.045%   | 0.035%      | -          |
| <b>N Azote</b>         | 0.009%   | -           | -          |
| <b>Fe Fer</b>          | Le reste | Le reste    | -          |
| <b>Si Silicium</b>     | -        | 0.1%        | -          |
| <b>Cr Chrome</b>       | -        | -           | 17% à 19%  |
| <b>Ni Nickel</b>       | -        | -           | 9% à 11%   |

### II.2.2. Inhibiteurs utilisés

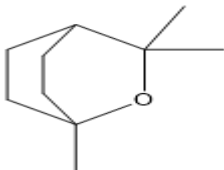
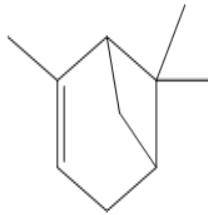
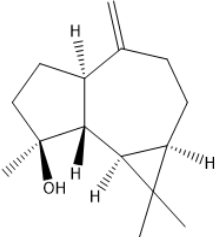
Dans le cadre de cette étude, deux types d'inhibiteurs ont été sélectionnés : l'un d'origine naturelle et l'autre de nature synthétique, afin de comparer leur efficacité contre la corrosion. Le choix rigoureux des matériaux est une étape essentielle pour garantir la fiabilité des résultats expérimentaux. À cet effet, deux espèces végétales ont été prélevées pour leur potentiel inhibiteur.

La première, un extrait de **Calyptus**, est récolté dans la région de **Djendel Saâdi Mohamed**, au nord de l'Algérie (willaya de Skikda) . Bien que l'extrait de **Calyptus** ait déjà été utilisé dans des études antérieures pour ses propriétés inhibitrices contre la corrosion, il n'a pas encore été testé spécifiquement sur ces types d'aciers industriels. Cette plante est connue pour ses propriétés antioxydantes et antiradicalaires. (**Voir figure II.1**), les Principaux composés actifs de l'huile essentielle **d'Extrait de Calyptus** sont illustrés **sur le tableau II.2**



**Figure II.1** : La plante de Calyptus.

Le tableau II.2 : Principaux composés actifs de l'huile essentielle de Calyptus

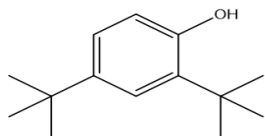
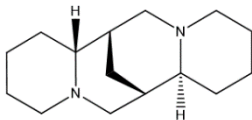
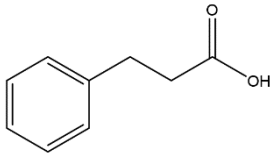
| Composé chimique                     | Structure 2D  | Pourcentage (%) | Reference |
|--------------------------------------|---|-----------------|-----------|
| 1,8-Cineole<br>(CINE)                |    | 49.07 – 83.59   | [2]       |
| $\alpha$ -Pinene<br>( $\alpha$ -PIN) |   | 1.27 – 26.35    | [2]       |
| Spathulenol<br>(Spath)               |  | 16.1            | [3]       |

La seconde, **Retama**, provient des zones arides du sud algérien. Cette plante, bien qu'elle n'ait pas encore été utilisée spécifiquement dans des études sur la corrosion, possède des propriétés chimiques qui la rendent prometteuse comme inhibiteur potentiel contre la corrosion des métaux (**voir figure II.2**). Les principaux composés actifs de l'huile essentielle de Retama sont illustrés dans le **tableau II.3**



Figure II.2 : La plante de Retama

Tableau II.3 : Principaux composés actifs de l'huile essentielle de *Retama*

| Composé chimique                       | Structure 2D  | Pourcentage (%) | Reference |
|--|---|-----------------|-----------|
| <b>2,4-di-tert-butylphenol (DTB)</b>   |    | ~20             | [4]       |
| <b>Spartéine (alcaloïde) (SPAR)</b>    |  | ~15             | [4]       |
| <b>Acide benzènepropanoïque (ABPP)</b> |  | ~10             | [4]       |

Par ailleurs, un inhibiteur synthétique a été introduit dans l'étude, à savoir un médicament périmé, Lexin. Ce médicament est le nom commercial de la substance active céfalexine monohydrate, un antibiotique appartenant à la famille des céphalosporines de première génération, utilisé pour traiter une variété d'infections bactériennes, notamment les infections des voies respiratoires, de la peau et des tissus mous, les otites et les infections osseuses.

Le choix de ce médicament a été motivé par sa richesse en composés organiques actifs, tels que le soufre (S), l'oxygène (O) et l'azote (N), qui pourraient conserver un potentiel inhibiteur, même après la date de péremption. Bien que ce médicament soit périmé (produit le 5 mars 2022 et périmé le 3 avril 2024), il n'a pas encore été testé spécifiquement pour ses propriétés inhibitrices contre la corrosion des aciers industriels. L'objectif de cette étude est donc de démontrer qu'il est possible de réutiliser les médicaments périmés de manière utile, en évitant leur gaspillage, et d'explorer leur potentiel comme inhibiteurs de la corrosion, tout en contribuant à une gestion plus durable des ressources (**voir figure II.3**).



**Figure II.3 :** Médicaments périmés (Lexin)

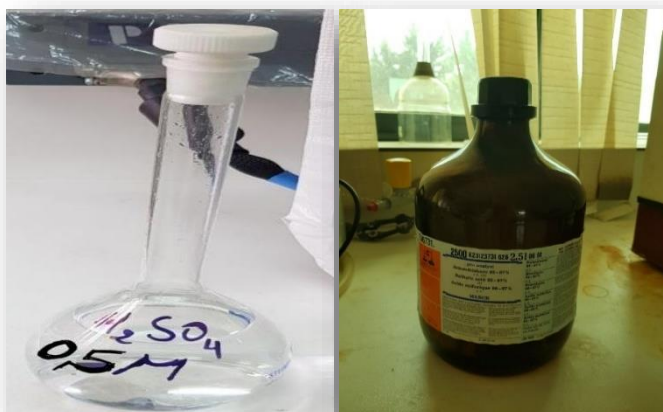
### II.2. 3. Milieu d'étude

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 [5].

Au cours de cette 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 0.5 M voire le **Figure II.4**. Les informations de l'acide sulfurique sont illustrées dans le **tableau II.4**.

**Tableau II.4** : Les informations de l'acide sulfurique

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

**Figure II.4** : L'acide sulfurique

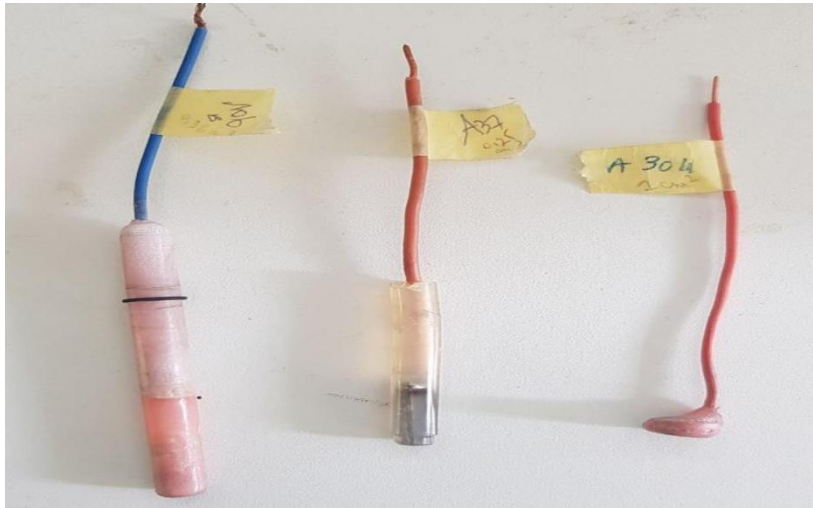
#### II.2.4. Préparation d'échantillon

Des expériences ont été réalisées sur trois types les aciers. Les échantillons, de géométrie cubique, ont été découpés à partir de plaques métalliques, puis préparés de manière à exposer une surface bien définie : 0,25 cm<sup>2</sup> pour le fer A37, 1 cm<sup>2</sup> pour le fer A106 et 1 cm<sup>2</sup> pour le fer l'inox 304 voire le **Figure II.5**.

**Figure II.5** : Image des trois types de l'échantillon

Les échantillons ont ensuite été enrobés dans une résine, de manière à ne laisser visible que la surface active, leur conférant ainsi la configuration d'une électrode. L'ensemble

a été laissé à température ambiante jusqu'au durcissement complet de la résine. La connexion électrique a été assurée par un fil de cuivre mis en contact direct avec le métal Tels que la **Figure II.6**.



**Figure II.6 :** Les trois types des électrodes

Le polissage des surfaces métalliques a été réalisé à l'aide de papier abrasif en carbure de silicium, avec des grains variants entre 220 et 2000  $\mu\text{m}$ . Afin de supprimer toute impureté issue du polissage, notamment les résidus de carbure de silicium, les échantillons sont immergés dans un bain d'acétone. Enfin, un rinçage soigneux à l'eau déminéralisée est effectué, suivi d'un séchage à l'air libre tel que **FigureII.7**.



**FigureII.7 :** Polisseuse

### II.2.5. Préparation des inhibiteurs

Nous avons d'abord séparé les feuilles des branches de la plante, puis nous les avons broyées comme illustré à la **Figure II.8**.



**Figure II.8 :** Image des feuilles de plantes broyées

Ensuite, nous avons pesé les échantillons à l'aide d'une balance électronique pour déterminer la quantité de solvant nécessaire à l'extraction comme illustré à la **Figure II.9**.



**Figure II.9 :** Balance

Les feuilles broyées ont ensuite été immergées dans le méthanol. Le mélange obtenu a été placé sur un agitateur magnétique pendant 24 heures afin d'assurer une bonne homogénéisation des composants, comme le montre la **Figure II.10**.



**Figure II.10 :** L'agitation magnétique des plantes

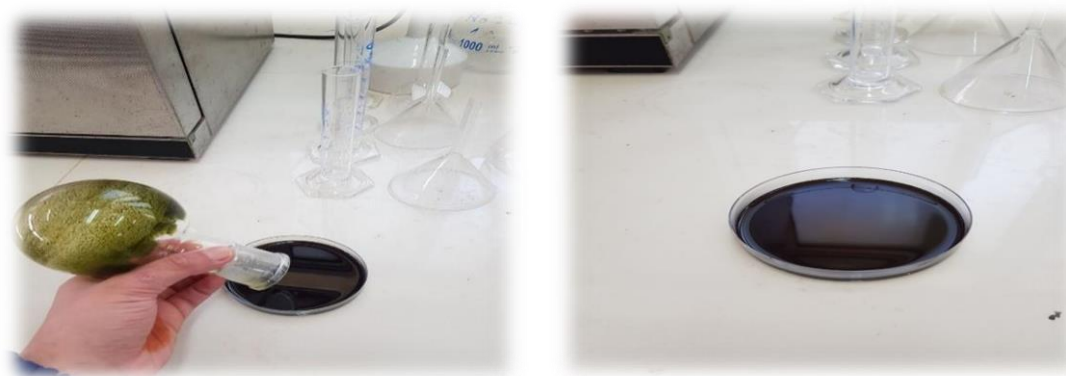
Par la suite, La filtration sous vide a été réalisée à l'aide d'un filtre Büchner pour séparer la phase solide (la poudre) et la phase liquide (la solution). Pour cela, un papier filtre a été déposé au fond de filtre Büchner, placé sur un erlenmeyer adapté à la filtration sous vide. Puis une pompe à vide a été raccordée au bras latéral de l'erlenmeyer. Le mélange a été versé dans

l'entonnoir, puis la pompe a été activée, ce qui a permis l'aspiration du liquide à travers le papier filtre vers l'erenmeyer, tandis que la matière solide est restée sur le filtre comme la **Figure II.11**.



**Figure II.11** : La Filtration sous vide

Enfin, le solvant a été séparé de l'extrait à l'aide d'un appareil appelé Rotavap (Figure 10). Cet appareil permet l'évaporation sous vide grâce à une pompe reliée à une vanne de régulation. Durant ce processus, le ballon contenant le mélange est mis en rotation et immergé dans un bain chauffé. Le Rotavap est équipé d'un réfrigérant et d'un ballon collecteur de condensat. La rotation permet d'augmenter la surface d'échange, facilitant ainsi une évaporation plus rapide. De plus, la baisse de pression permet d'évaporer le solvant à une température plus basse, préservant ainsi les composés sensibles à la chaleur. Cette méthode est simple, efficace, douce et rapide telle que **Figure II.12**.



**Figure II.12** : L'extrait des plantes



Figure II.13 : Processus d'extraction des plantes

## II.2.6. Techniques expérimentales d'étude de la corrosion

### II.2.6.1 Cellule électrochimique

Une cellule électrochimique est un système dans lequel se produisent des réactions d'oxydoréduction, permettant la conversion d'énergie chimique en énergie électrique (cellule galvanique) ou inversement (cellule électrolytique). Elle est constituée de deux électrodes (anode et cathode) plongées dans un électrolyte, pouvant être une solution, un liquide ou un solide ionique, et reliées par un circuit externe permettant la circulation des électrons [6].

- Dans ce travail, nous avons utilisé une cellule électrochimique comportant trois électrodes [6] :

#### II.2.6.1.1. Électrode de référence :

Une **électrode de référence** est une électrode dont le potentiel est stable, bien défini et reproductible, utilisée comme point de comparaison pour mesurer le potentiel d'autres électrodes dans une cellule électrochimique. Elle ne participe pas directement à la réaction électrochimique et sert à garantir la précision des mesures de potentiel électrochimique. Parmi

les électrodes de référence couramment utilisées figurent l'électrode au calomel saturé (ECS) et l'électrode standard à l'hydrogène (ESH).

### II.2.6.1.2. Électrode de platine :

L'**électrode de platine** est une électrode inerte largement utilisée comme **électrode auxiliaire** (ou contre-électrode) dans les systèmes électrochimiques. Grâce à sa stabilité chimique, sa conductivité élevée et sa résistance à la corrosion, elle ne participe pas aux réactions électrochimiques étudiées, mais permet le passage du courant électrique dans la cellule. Elle joue un rôle essentiel dans la fermeture du circuit lors des mesures électrochimiques, notamment en spectroscopie d'impédance.

### II.2.6.1.3. Électrode de travail :

Dans cette étude, trois électrodes de travail en fer de types différents ont été utilisées. Pour chaque expérience, une électrode était connectée à la cellule électrochimique. Cette connexion permettait d'effectuer les mesures électrochimiques prévues. Chaque électrode représente une variante spécifique du fer mentionnée précédemment.



**Figure II.14** : La cellule électrochimique

### II.2.6.2. Logiciel GAMRY

Le logiciel GAMRY DC Corrosion est un outil performant pour l'analyse de la corrosion électrochimique des métaux. Il fonctionne via la plateforme Gamry et permet des tests standards comme la résistance à la polarisation, le balayage Tafel et la corrosion

galvanique. En reliant l'échantillon à un potentiostat/galvanostat, il applique des courants ou tensions spécifiques et enregistre les réponses électriques pour étudier les mécanismes de corrosion. Les résultats sont interprétés avec Gamry Echem Analytics, permettant de déterminer les taux de corrosion et d'évaluer l'efficacité des inhibiteurs et revêtements. L'objectif est d'optimiser la conception des matériaux résistants à la corrosion [7].

### II.2.7. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques permettent la caractérisation de l'interface métal /électrolyte. Ces méthodes sont :

- 1- la méthode du potentiel de circuit ouvert.
- 2- la méthode de Tafel.

#### II.2.7.1. La méthode de potentiel de circuit ouvert

Le potentiel de circuit ouvert (OCP, pour Open Circuit Potential), également connu sous les appellations de potentiel libre ou potentiel d'abandon, constitue la grandeur électrochimique la plus aisément mesurable. Il fournit des informations préliminaires essentielles sur les phénomènes se produisant à l'interface entre un métal et un électrolyte. L'OCP correspond au potentiel d'équilibre établi entre l'électrode de travail (l'échantillon métallique) et le milieu environnant (dans ce cas, un environnement base) mesuré à l'aide d'une électrode de référence. Cette mesure est effectuée en l'absence de courant ou de tension appliquée, c'est-à-dire en circuit ouvert.

De plus, l'OCP permet d'identifier la nature de l'inhibiteur utilisé (anodique, cathodique ou mixte), en analysant les variations de potentiel observées par rapport à un milieu sans inhibiteur. Cette méthode est également utile pour déterminer le temps d'immersion nécessaire afin d'atteindre un état stationnaire avant d'utiliser d'autres techniques électrochimiques (comme la polarisation linéaire ou l'impédance électrochimique). L'équilibre est considéré atteint lorsque le potentiel devient stable dans le temps [8].

#### II.2.7.2. 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 :

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (7)$$

Avec :

$i$ : Densité de courant ( $A.cm^{-2}$ )

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

$\eta$ : 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 [9].

Ces courbes sont tracées en coordonnées logarithmiques en présence d'une surtension ( $\eta$ ). Lorsque  $\eta$  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 :

$$i_0 = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (8)$$

Et son logarithme s'exprime comme suit :

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad (9)$$

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

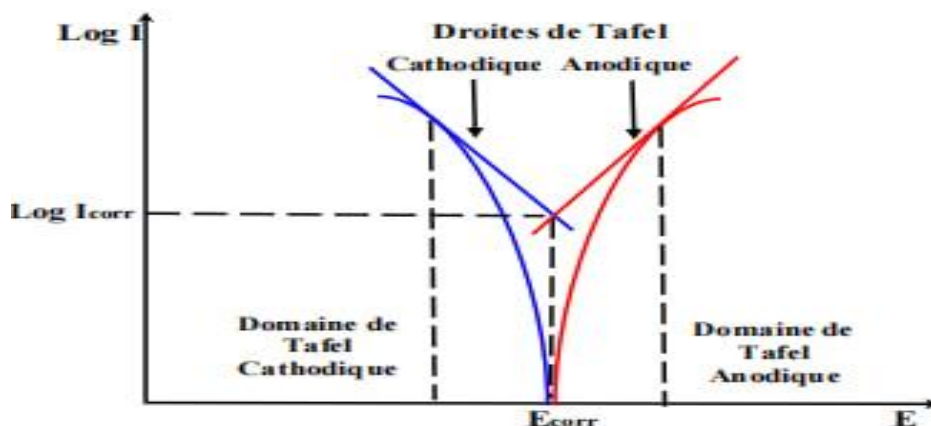
Le coefficient de Tafel anodique est donné par :

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

$$i_c = -i_0 \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (10)$$

$$b_c = 2.303\beta_c \quad (11)$$

Le type de diagramme obtenu est illustré par **Figure II.15**, où les domaines de potentiel dans lesquels les courbes rejoignent les droites de Tafel sont appelés domaines de Tafel anodique et cathodique [10].



**Figure II.15** : Le diagramme de Tafel [11].

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.2.8. Méthode de caractérisation (Microscope optique)

Le microscope optique est un instrument utilisé pour agrandir les objets trop petits pour être vus à l'œil nu, en utilisant la lumière visible et des lentilles optiques. Il fonctionne en faisant passer la lumière à travers un échantillon transparent ou semi-transparent, puis en focalisant cette lumière à l'aide de lentilles objectives et d'un oculaire afin de former une image agrandie et claire de l'échantillon. L'intensité de la lumière et la mise au point peuvent être ajustées pour obtenir la meilleure image possible [12].

### II.2.9. La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé, qu'il soit gazeux, solide ou liquide. Cette absorption, résultant de la correspondance entre l'énergie du rayonnement et l'énergie de vibration des liaisons chimiques dans les molécules, permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans la matière. Le domaine utilisé s'étend généralement de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui correspond aux énergies de vibration de la plupart des molécules. Cependant, certaines molécules, comme les molécules diatomiques mononucléaires ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), n'absorbent pas dans ce domaine en raison de l'absence de moment dipolaire [13].

## Partie II : Partie théorique

### II.3.1. Modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire constitue une approche essentielle et innovante pour comprendre les mécanismes d'inhibition de la corrosion à l'échelle atomique et moléculaire. En effet, cette technique permet d'étudier les interactions entre les molécules inhibitrices et les surfaces métalliques de façon précise, fournissant ainsi des informations détaillées sur les propriétés électroniques, structurales et dynamiques des complexes formés [14].

Dans cette étude, la modélisation moléculaire s'appuie principalement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les simulations Monte Carlo (MC) et la dynamique moléculaire (MD), afin de reproduire les phénomènes physico-chimiques impliqués dans la protection anticorrosion.

**II.3.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :**

La DFT est employée pour analyser les propriétés électroniques des molécules inhibitrices, notamment la distribution de la densité électronique, les orbitales moléculaires les plus hautes occupées (HOMO) et les plus basses non occupées (LUMO), ainsi que les charges partielles atomiques. Ces paramètres sont déterminants pour évaluer la capacité des molécules à interagir et à se lier efficacement aux surfaces métalliques [15,16].

Par ailleurs, plusieurs descripteurs quantiques calculés à partir des énergies HOMO et LUMO sont utilisés pour prédire la réactivité chimique et l'efficacité inhibitrice des composés. Ces descripteurs incluent :

Potentiel d'ionisation (IP) :

$$IP = - E_{HOMO} \quad (12)$$

Représente l'énergie nécessaire pour extraire un électron de la molécule.

Affinité électronique (EA) :

$$EA = - E_{LUMO} \quad (13)$$

Indique la capacité de la molécule à accepter un électron.

Écart d'énergie ( $\Delta E$ ) :

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (14)$$

Plus cet écart est faible, plus la molécule est réactive.

Électronégativité ( $\chi$ ) :

$$\chi = (IP + EA) / 2 = - (E_{HOMO} + E_{LUMO}) / 2 \quad (15)$$

Mesure la tendance d'un atome ou d'une molécule à attirer les électrons.

Dureté chimique ( $\eta$ ) :

$$\eta = (IP - EA) / 2 = (E_{LUMO} - E_{HOMO}) / 2 \quad (16)$$

Indique la résistance au changement de la densité électronique.

Douceur chimique ( $\sigma$ ) :

$$\sigma = 1 / \eta \quad (17)$$

Inverse de la dureté, liée à la réactivité.

Indice d'électrophile ( $\omega$ ) :

$$\omega = \chi^2 / 2\eta = (E_{HOMO} + E_{LUMO})^2 / 8(E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (18)$$

Caractérise la capacité d'une molécule à accepter des électrons.

Indice de nucléophilie ( $\epsilon$ ) :

$$\epsilon = 1 / \omega \quad (19)$$

Inverse de l'électrophile, lié à la capacité de donner des électrons.

Nombre maximum d'électrons transférés ( $\Delta N$ ) :

$$\Delta N = (\chi - \chi_0) / 2\eta \quad (20)$$

où  $\chi_0$  est l'électronégativité du système de référence. Évalue la tendance à transférer des électrons lors de l'interaction inhibiteur-surface métallique.

Ces descripteurs fournissent un cadre quantitatif pour comparer et prédire la performance inhibitrice, en corrélant les propriétés électroniques des molécules aux résultats expérimentaux [16, 17].

Pour mieux comprendre les sites réactifs spécifiques dans les molécules inhibitrices, l'analyse des indices de Fukui est essentielle. Ces indices localisent les régions susceptibles de subir une attaque électrophile, nucléophile ou radicalaire, en fonction de la variation de la densité électronique lors du gain ou de la perte d'un électron [18,19].

Les indices de Fukui sont définis comme suit :

- Pour une attaque nucléophile (addition d'un électron) sur un atome k :

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad (21)$$

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

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad (22)$$

- Pour une attaque radicalaire (variation moyenne) sur un atome k :

$$f_k^0 = [q_k(N+1) - q_k(N-1)] / 2 \quad (23)$$

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

En complément, le potentiel électrostatique moléculaire (ESP) est une autre propriété calculée via DFT, qui représente la distribution du potentiel électrique généré par la molécule autour d'elle. Le calcul de l'ESP permet d'identifier les régions de densité électronique élevée (zones nucléophiles) et les régions déficitaires en électrons (zones électrophiles) [20].

L'ESP en un point  $r$  dans l'espace est défini par l'équation :

$$V(r) = \sum_a [Z_a / |R_a - r|] - \int [\rho(r') / |r' - r|] dr' \quad (24)$$

où :

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

L'analyse de la carte ESP permet d'identifier visuellement les sites actifs pour l'interaction inhibiteur-surface métallique, car ces sites sont généralement corrélés aux régions avec un potentiel négatif élevé favorisant la coordination aux atomes métalliques.

### II.3.3. Simulations Monte Carlo (MC) :

La méthode Monte Carlo a été employée pour simuler l'adsorption statistique des inhibiteurs sur les surfaces d'acier, en évaluant la configuration et la stabilité thermodynamique des complexes moléculaires formés. Cette technique stochastique aide à comprendre la distribution spatiale et la densité de couverture des inhibiteurs, facteurs déterminants pour l'efficacité de la protection anticorrosion [18.21].

### II.3.4. Dynamique moléculaire (MD) :

La dynamique moléculaire simule le comportement dynamique des molécules sur la surface métallique sous différentes conditions thermodynamiques (température, pression). Elle offre des informations sur la stabilité, la mobilité des inhibiteurs et la résistance des couches formées aux perturbations externes [19].

### II.3.5. Outils logiciels :

Les simulations sont réalisées à l'aide de logiciels spécialisés tels que Gaussien Un logiciel utilisé pour calculer les propriétés moléculaires et les réactions chimiques à l'aide de la mécanique quantique [22] , matériels Studio Un logiciel complet de modélisation utilisé pour simuler les structures moléculaires et cristallines[23], multi fin un logiciel gratuit servant à analyser les fonctions d'onde électronique des systèmes moléculaires[24] et VMD (Visual Molecular Dynamics) Un logiciel utilisé pour visualiser et simuler de grandes molécules comme les protéines et l'ADN [25].

### II.4. Conclusion

Pour garantir une évaluation complète de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion, il est essentiel de prendre en compte plusieurs facteurs tels que la composition de l'inhibiteur, sa concentration et la durée d'immersion du métal dans le milieu. Pour ce faire, un ensemble de techniques expérimentales et théoriques décrites dans ce chapitre a été utilisé. Sur le plan pratique, deux types principaux de techniques ont été adoptés. Le premier se concentre sur l'étude de l'interface métal/solution en utilisant des méthodes d'analyse électrochimique et des techniques d'analyse de surface des métaux, en mettant particulièrement l'accent sur les aciers. Le second type consiste en une étude théorique visant à approfondir la compréhension de la capacité de l'inhibiteur à résister à la corrosion, ainsi qu'à appuyer les résultats expérimentaux à travers des prédictions calculées. L'intégration des résultats théoriques et expérimentaux est essentielle pour comprendre le mécanisme d'action de l'inhibiteur et vérifier son efficacité. Des expériences répétées ont également été réalisées afin de garantir la fiabilité des résultats. Le chapitre suivant présentera et discutera de manière exhaustive toutes les données obtenues au cours de cette étude.

*References*

- [1] Beosteel Pipes. (2023). Steel pipe corrosion and protection methods. Retrieved from. Retrieved from <http://www.beosteelpipes.com> (<http://www.beosteelpipes.com/>)
- [2] Sebei, K., Sakouhi, F., Herchi, W., Khouja, M. L., & Boukhchina, S. (2015). Chemical composition and antibacterial activities of seven Calyptus species essential oils leaves. *Biological Research*, 48, 7. <https://doi.org/10.1186/s40659-015-0011-4>
- [3] Marzoug, H. N., Romdhane, M., Lebrihi, A., Mathieu, F., Couderc, F., Abderraba, M., Khouja, M. L., & Bouajila, J. (2011). Calyptus oleosa essential oils: Chemical composition and antimicrobial and antioxidant activities of the oils from different plant parts. *Molecules*, 16(2), 1695–1709. <https://doi.org/10.3390/molecules16021695>
- [4] Hammouche-Mokrane, N., et al. (2017). *Journal of Medicinal Plants*. [Details incomplete – please add volume, issue, and pages if available].
- [5] 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. <https://dspace.univtemouchent.edu.dz/bitstream/123456789/5050/1/inbound3482923987650353753%20-%20You%20Sra.pdf>
- [6] Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications* (2nd ed.). John Wiley & Sons.
- [7] Gamry Instruments. (n.d.). DC105 DC corrosion software. Retrieved from <https://www.gamry.com/support-2/software/dc105-dc-corrosion-software/>
- [8] 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.
- [9] Ghetta, V., Fouletier, J., & Taxil, P. (2009). *Sels fondus à haute température*. PPUR Presses Polytechniques.
- [10] 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>
- [11] Chouia, F. (2011). *La corrosion et moyens de protection* [Doctoral dissertation, Université de Biskra].
- [12] Zhang, Y., & Xu, J. (2016). *Optical microscopy : Principles and applications*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-0658-5>
- [13] Fernandez, X., & Chémat, F. (2012). *La chimie des huiles essentielles : Tradition et innovation*. Vuibert.
- [14] Ebenso, E. E., Verma, C., Olasunkanmi, L. O., Akpan, E. D., Verma, D. K., Lgaz, H., ... & Quraishi, M. A. (2021). Molecular modelling of compound used for corrosion inhibition studies: A review. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(36), 19987–20027.

- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] Engelhardt, G. R., & Macdonald, D. D. (2008, March). Monte Carlo simulation of localized corrosion. In *NACE CORROSION* (pp. NACE-08270). NACE.
- [22] Frisch, M. J., et al. (2016). Gaussian 16 Revision B.01. Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [23] BIOVIA. (2017). Materials Studio [Software]. Dassault Systèmes.
- [24] 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>
- [25] 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 03***  
***Résultat et discussion***

### III.1. Introduction

La corrosion des matériaux métalliques représente un phénomène complexe qui implique une série de mécanismes électrochimiques, nécessitant une évaluation approfondie pour mieux comprendre ses causes et son développement. Dans le cadre de cette étude, nous avons examiné le comportement de trois types d'aciers, à savoir A106, A37 et l'inox 304, lorsqu'ils sont exposés à une solution acide de  $H_2SO_4$  à 0,5 M. L'étude a été menée à la fois en l'absence et en présence de divers inhibiteurs (**l'extrait de Retama**, **l'extrait de Calyptus** et **Lexin**).

Pour analyser les effets de la corrosion et des inhibiteurs, nous avons eu recours à des techniques expérimentales avancées telles que la mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP), les courbes de Tafel, à l'utilisation d'un microscope optique pour observer les surfaces métalliques. En parallèle, une approche théorique a été utilisée, combinant la modélisation DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité), la simulation de Monte Carlo et la dynamique moléculaire pour approfondir la compréhension des interactions au niveau atomique et moléculaire, ce qui nous a permis de compléter les observations expérimentales par une analyse plus fine du comportement des matériaux à l'échelle moléculaire.

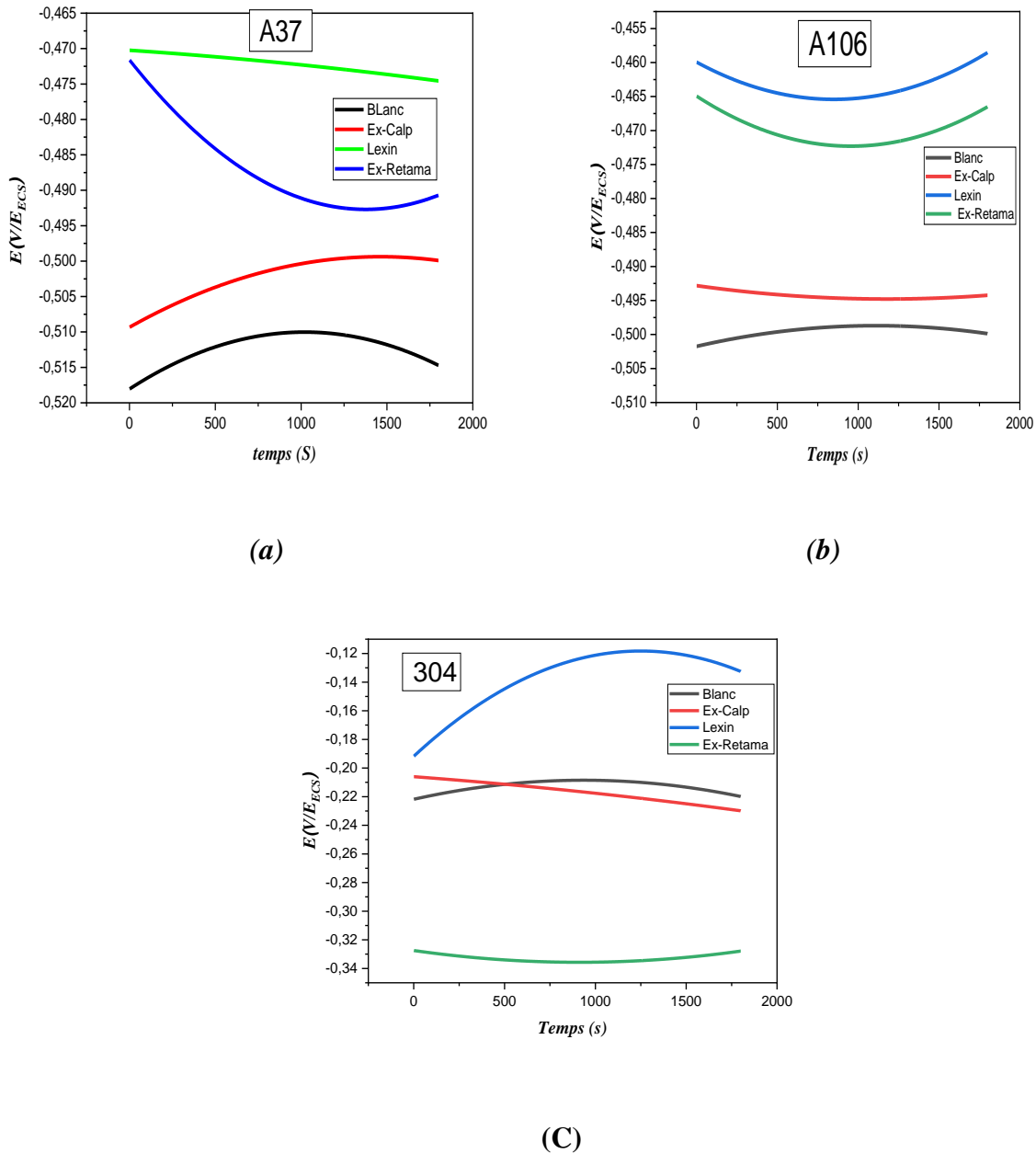
Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord les résultats expérimentaux obtenus, puis, dans une deuxième partie, nous utiliserons les simulations DFT pour interpréter les résultats expérimentaux, en apportant un éclairage théorique sur les mécanismes de corrosion et l'efficacité des inhibiteurs.

## Partie I : Résultats expérimental

### III.2.1. 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 les aciers A37 et A106, l'ajout des inhibiteurs (Ex-Calp, Lexin, Ex-Retama) 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. En revanche, pour l'acier inoxydable l'inox 304, ces mêmes inhibiteurs provoquent un déplacement de l'OCP vers des valeurs plus négatives, indiquant une influence majeure sur les réactions cathodiques, particulièrement prononcée pour l'Ex-Retama qui agit comme un inhibiteur cathodique

prédominant. Cette divergence souligne l'importance cruciale de l'interaction spécifique entre la nature de l'inhibiteur et la composition de l'alliage métallique dans la détermination de l'efficacité et du mode d'action de la protection contre la corrosion.



**Figure III.1 :** Les courbes OCP les aciers au carbone A37(a), A106 (b) et acier inoxydables l'inox 304(c).

L'étude du Potentiel à Circuit Ouvert (OCP) est une technique électrochimique fondamentale pour évaluer le comportement de corrosion des matériaux métalliques et l'efficacité des inhibiteurs. L'OCP représente le potentiel d'équilibre atteint par un système électrochimique en

l'absence de courant externe, reflétant la dynamique des processus anodiques (dissolution du métal) et cathodiques (réduction d'espèces oxydantes) à la surface de l'électrode. Les variations de l'OCP en présence d'inhibiteurs fournissent des indications précieuses sur leur mode d'action prédominant. Un déplacement de l'OCP vers des valeurs plus positives suggère une inhibition principalement anodique, tandis qu'un déplacement vers des valeurs plus négatives indique une inhibition majoritairement cathodique. Un déplacement inférieur à  $\pm 85$  mV par rapport au potentiel du système non inhibé est généralement caractéristique d'un inhibiteur de type mixte.

**Figure III.1 (a)** présente l'évolution du potentiel OCP pour l'acier A37 immergé dans une solution de  $H_2SO_4$  à 0,5 M. En l'absence d'inhibiteur (courbe "Blanc"), l'OCP de l'acier A37 se stabilise autour de  $-0,510$  V/Ecs. L'introduction des inhibiteurs modifie significativement ce potentiel. L'extrait de Calyptus (Ex-Calp) déplace l'OCP vers des valeurs légèrement plus positives (environ  $-0,500$  V), soit un déplacement d'environ  $+10$  mV. Le Lexin induit un déplacement plus marqué vers des potentiels plus nobles (environ  $-0,490$  V), soit un déplacement d'environ  $+20$  mV. L'extrait de Retama (Ex-Retama) provoque le déplacement le plus significatif vers des valeurs positives (environ  $-0,475$  V), correspondant à un déplacement d'environ  $+35$  mV. Étant donné que tous ces déplacements sont inférieurs à  $85$  mV et orientés vers des potentiels plus positifs, il peut être inféré que l'Ex-Calp, le Lexin et l'Ex-Retama agissent principalement comme des inhibiteurs de type mixte avec une prédominance « anodique » pour l'acier A37, entravant la dissolution du métal. L'Ex-Calp et le Lexin démontrent une capacité supérieure à passiver la surface par rapport à l'Ex-Retama.

**Figure III.1 (b)** illustre les courbes OCP pour l'acier A106 dans les mêmes conditions. Le potentiel OCP de l'acier A106 non inhibé (courbe "Blanc") se stabilise aux alentours de  $-0,500$  V vs. Ecs. Similairement à l'acier A37, l'ajout des inhibiteurs entraîne un déplacement de l'OCP vers des valeurs plus positives. L'Ex-Calp induit un déplacement modéré (environ  $-0,490$  V, soit  $+10$  mV). Le Lexin et l'Ex-Retama provoquent des déplacements plus prononcés vers des potentiels plus nobles, se stabilisant respectivement autour de  $-0,465$  V ( $+35$  mV) et  $-0,470$  V ( $+30$  mV). Ces observations suggèrent que, pour l'acier A106 également, l'Ex-Calp, le Lexin et l'Ex-Retama fonctionnent comme des inhibiteurs de type mixte avec une prédominance anodique, le Lexin et l'Ex-Retama étant les plus efficaces pour déplacer le potentiel vers des valeurs moins actives.

**Figure III.1 (c)** présente un contraste notable dans le comportement de l'acier inoxydable l'inox 304. L'acier l'inox 304 non inhibé (courbe "Blanc") affiche un potentiel OCP intrinsèquement plus noble, se stabilisant autour de -0,15 V vs. Ecs, ce qui est caractéristique de sa tendance à la passivation. Cependant, en présence des inhibiteurs, l'OCP de l'acier l'inox 304 est déplacé vers des valeurs plus négatives. L'Ex-Calp et le Lexin entraînent un déplacement d'environ -50 mV (vers -0,20 V). L'Ex-Retama provoque un déplacement significativement plus important, atteignant environ -0,33 V, soit un déplacement d'environ -180 mV. Ce déplacement substantiel et négatif de l'OCP par l'Ex-Retama indique qu'il agit principalement comme un « inhibiteur cathodique prédominant » pour l'acier l'inox 304, entravant les réactions de réduction. L'Ex-Calp et le Lexin, avec des déplacements plus faibles mais toujours négatifs, peuvent être classés comme des inhibiteurs de type mixte avec une prédominance cathodique pour cet acier.

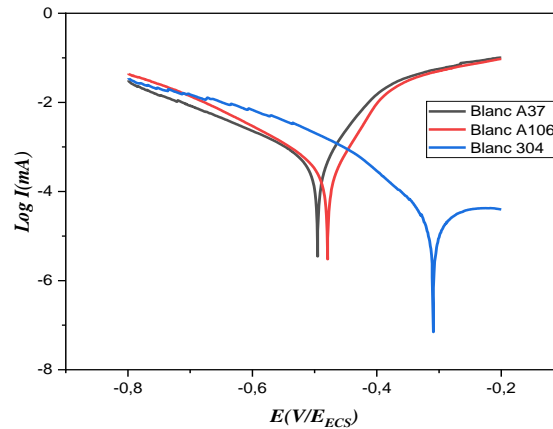
### III.2.2. Conclusion Générale

En synthèse, l'analyse des courbes OCP met en évidence une dépendance marquée du mécanisme d'inhibition vis-à-vis de la nature de l'acier. Alors que les inhibiteurs étudiés (Ex-Calp, Lexin, Ex-Retama) tendent à agir comme des inhibiteurs de type mixte à caractère anodique pour les aciers au carbone/faiblement alliés (A37 et A106), ils adoptent un mode d'action préférentiellement cathodique pour l'acier inoxydable l'inox 304. Cette divergence souligne l'importance cruciale de la spécificité de l'interaction entre l'inhibiteur et la surface métallique, influencée par la composition et les propriétés électrochimiques intrinsèques de chaque alliage. Ces résultats préliminaires, basés sur l'OCP, nécessitent d'être complétés par des études de polarisation potentiodynamique (courbes de Tafel) pour une quantification précise des densités de courant de corrosion et des paramètres cinétiques des réactions anodiques et cathodiques.

### III.2.3. La méthode de Tafel

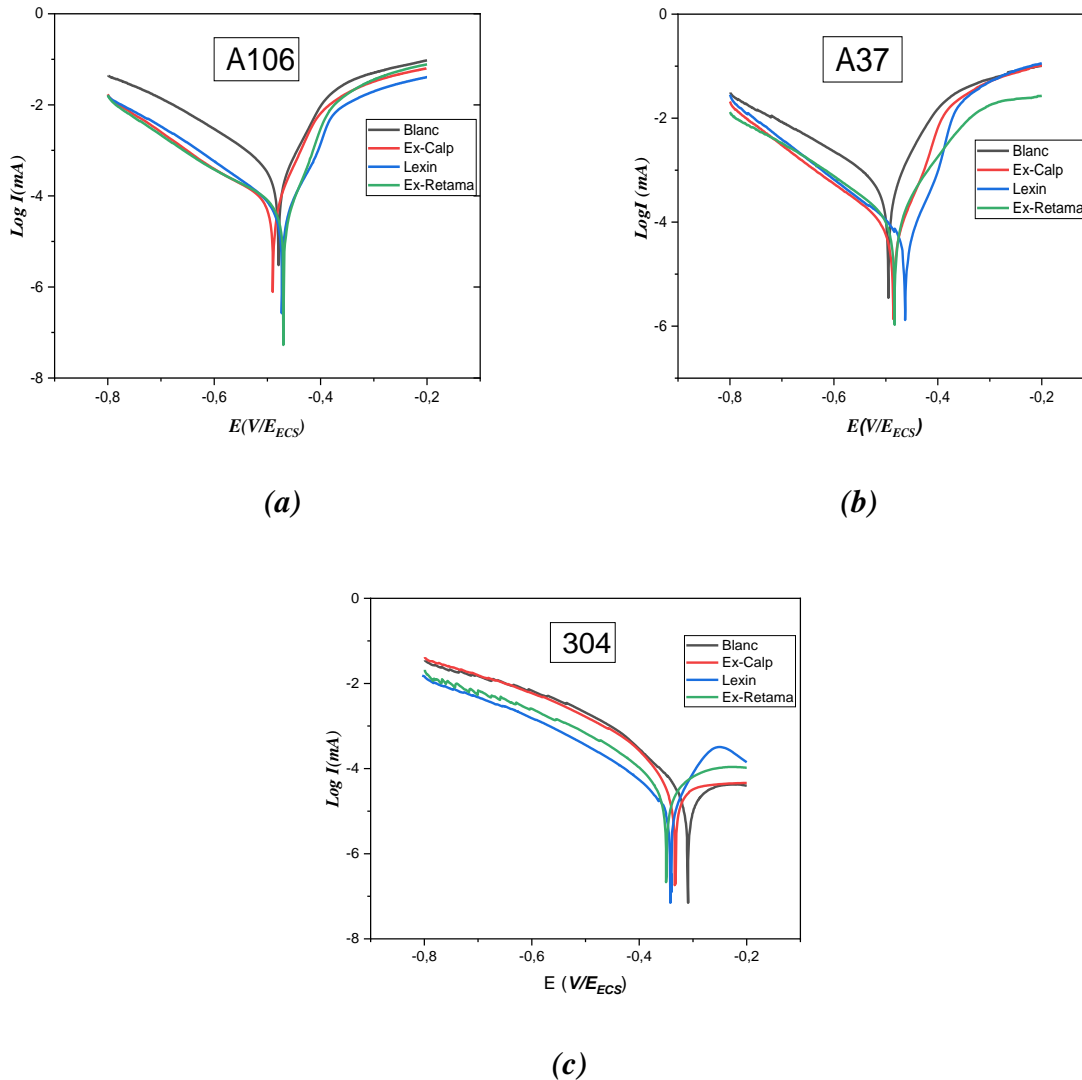
Les courbes de polarisation potentiodynamique, communément appelées courbes de Tafel (représentant  $\log |I| = f(E)$ ), ont été enregistrées pour des échantillons d'aciers A106, A37 et l'inox 304. Ces expériences ont été menées dans une solution de  $H_2SO_4$  à 0,5 M, à la fois en l'absence et en présence de divers inhibiteurs : deux d'origine naturelle (l'extrait de Retama et l'extrait de Calyptus) et un synthétique (le Lexin). L'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité de chaque inhibiteur dans la protection contre la corrosion et de déterminer les performances optimales, ainsi

que d'identifier l'acier le plus vulnérable à la corrosion dans ce milieu. Les résultats expérimentaux sont synthétisés dans les **Figures III.2 à III.6** et le **Tableau III.1**.



**Figure III.2** : La courbe de comparaison du Blanc.

La **Figure III.2** présente les courbes de polarisation des aciers A37, A106 et l'inox 304 en l'absence d'inhibiteur. Il est clairement observé que les aciers A37 et A106 présentent une densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) et une susceptibilité à la corrosion intrinsèquement plus élevées que l'acier l'inox 304, ce qui témoigne de leur moindre résistance à la corrosion dans le milieu acide étudié. Plus spécifiquement, l'acier A37 affiche des valeurs d' $I_{corr}$  légèrement supérieures à celles de l'acier A106, ce qui pourrait être attribué à des différences subtiles dans leur composition métallurgique, notamment la présence d'azote dans l'A37 en lieu et place du silicium dans l'A106. Ces résultats confirment que l'acier A37 est le plus vulnérable à la corrosion, suivi par l'A106, tandis que l'acier inoxydable l'inox 304 démontre une résistance supérieure, principalement grâce à sa teneur élevée en nickel et en chrome, éléments reconnus pour leur capacité à améliorer la passivité et la résistance à la corrosion des aciers.

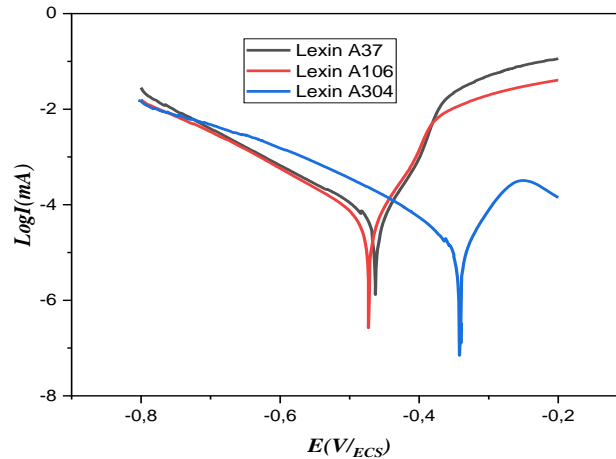


**Figure III.3** : Les courbe de Tafel les aciers au carbone A37(a), A106 (b) et acier inoxydables l'inox 304(c).

La **Figure III.3** illustre l'impact de l'ajout des inhibiteurs sur les courbes de polarisation des trois types d'aciers. Il est universellement observé que la présence d'inhibiteurs, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique, entraîne une modification du potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) et, de manière plus significative, une diminution notable de la densité de courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) pour les branches anodique et cathodique par rapport aux courbes obtenues en l'absence d'inhibiteur. Cette réduction d' $I_{corr}$  est une preuve directe de l'efficacité des inhibiteurs à réduire la vitesse de corrosion.

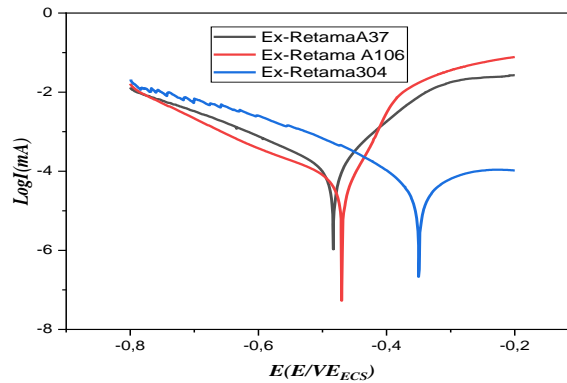
L'efficacité des inhibiteurs et leur mode d'action varient considérablement en fonction du type d'acier, comme détaillé ci-après et corroboré par les paramètres électrochimiques du

**Tableau III.1 :**



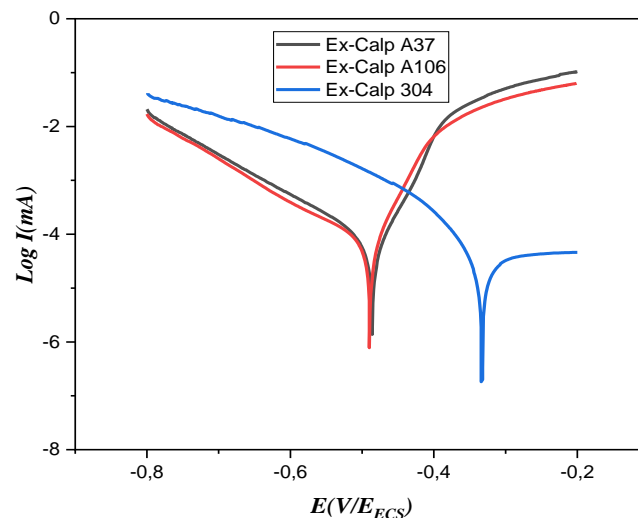
**Figure III.4 :** La courbe de comparaison du Lexin

D'après la **Figure III.4** et le **Tableau III.1**, le Lexin se révèle être l'inhibiteur le plus efficace parmi les trois étudiés. Son efficacité est maximale pour l'acier A37 (91%), suivi par l'acier A106 (90,1%), et légèrement moindre pour l'acier l'inox 304 (60%). Les valeurs d' $I_{corr}$  les plus basses sont enregistrées avec le Lexin : 14,44 mA pour A37, 17,2 mA pour A106 et 43,05 mA pour l'inox 304. Concernant son mode d'action, le Lexin présente un comportement mixte pour les aciers A106 et l'inox 304, avec une influence notable sur la branche cathodique, tandis qu'il agit comme un inhibiteur cathodique prédominant pour l'acier A37. Cette haute efficacité est attribuée à la présence de groupements fonctionnels contenant du soufre, de l'azote et de l'oxygène dans sa structure moléculaire.



**Figure III.5 :** La courbe de comparaison de l'Ex-Retama.

L'extrait de Retama (Ex-Retama), comme la montre la **Figure III.5** et le **Tableau III.1**, démontre une efficacité particulièrement élevée avec l'acier A106, atteignant un taux d'efficacité de 90% ( $I_{corr} = 17,45 \text{ mA}$ ), une performance très proche de celle du Lexin pour cet acier. Pour l'acier A37, son efficacité est de 76,1% ( $I_{corr} = 37,31 \text{ mA}$ ), et pour l'acier l'inox 304, elle est de 48,4% ( $I_{corr} = 55,11 \text{ mA}$ ). L'Ex-Retama est classé comme un inhibiteur mixte pour tous les types de métaux étudiés. Cependant, son efficacité est plus marquée du côté cathodique pour les aciers A106 et l'inox 304, tandis qu'il présente une efficacité anodique pour l'acier A37.



**Figure III.6 :** La courbe de comparaison de l'Ex-Calp.

Les données de la **Figure III.6** et du **Tableau III.1** indiquent que l'extrait de Calyptus (Ex-Calp) est le plus efficace avec l'acier A37, où il atteint une efficacité de 87,4% ( $I_{corr} = 19,7$  mA). Pour l'acier A106, son efficacité est de 85,1% ( $I_{corr} = 25,9$  mA), et pour l'acier l'inox 304, elle est de 51,1% ( $I_{corr} = 52,28$  mA). Il est à noter que l'Ex-Calp a surpassé l'Ex-Retama en termes d'efficacité pour les aciers A37 et l'inox 304. Concernant son mode d'action, l'Ex-Calp agit comme un inhibiteur cathodique pour les aciers A37 et A106, et comme un inhibiteur mixte à prédominance cathodique pour l'acier l'inox 304.

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

$$E\% = \frac{I_0 - I_{CORR}}{I_0} \times 100 \quad (25)$$

**Tableau III.1** : Paramètres électrochimiques les aciers à divers inhibiteurs dans 0.5M de  $H_2SO_4$ .

|                   | <i>I</i> <sub>INBITEUR</sub><br>(mA)   | <i>E</i> <sub>CORRSION</sub><br>(mV) | <i>I</i> <sub>CORROSION</sub><br>(mA) | <i>B</i> <sub>CATHODIQUE</sub><br>(mA/decade) | $\theta$<br>( <i>I</i> <sub>E</sub> /100) | <i>I</i> <sub>E</sub><br>% |
|-------------------|--|--------------------------------------|---------------------------------------|---|---|----------------------------|
| <b>A106</b>       | Blanc(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | 472,1                                | 173,3                                 | 137,1   | /   | /                          |
|                   | Ex-Calp                                | 455                                  | 25,9                                  | 139,9   | 0,851                                     | 85,1                       |
|                   | Lexin                                  | 473                                  | 17,2                                  | 136,0   | 0,901                                     | 90,1                       |
|                   | Ex-Retama                              | 465,5                                | 17,45                                 | 136,8   | 0,90                                      | 90                         |
| <b>A37</b>        | Blanc(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | 475,8                                | 156,5                                 | 193,9   | /   | /                          |
|                   | Ex-Calp                                | 485,8                                | 19,7                                  | 130,3   | 0,874                                     | 87,4                       |
|                   | Lexin                                  | 463                                  | 14,44                                 | 125,4   | 0,91                                      | 91                         |
|                   | Ex-Retama                              | 483                                  | 37,31                                 | 160,0   | 0,761                                     | 76,1                       |
| <b>l'inox 304</b> | Blanc(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | 309                                  | 107,0                                 | 174,3   | /   | /                          |
|                   | Ex-Calp                                | 332,1                                | 52,28                                 | 133,7   | 0,511                                     | 51,1                       |
|                   | Lexin                                  | 334,3                                | 43,05                                 | 151,8   | 0,60                                      | 60                         |
|                   | Ex-Retama                              | 342,7                                | 55,11                                 | 168,1   | 0,484                                     | 48,4                       |

Où  $I_0$  est la densité de courant de corrosion en l'absence d'inhibiteur et  $I_{corr}$  est la densité de courant de corrosion en présence d'inhibiteur.

Les valeurs de  $\beta_c$  (pente cathodique de Tafel) varient en fonction du type d'inhibiteur et de l'acier, ce qui indique une modification du mécanisme de la réaction cathodique due à l'adsorption de l'inhibiteur sur les sites cathodiques. La diminution générale d'  $I_{corr}$  en présence d'inhibiteurs, dont l'ampleur varie selon l'inhibiteur et l'acier, est le signe de la formation d'une couche protectrice à la surface du métal.

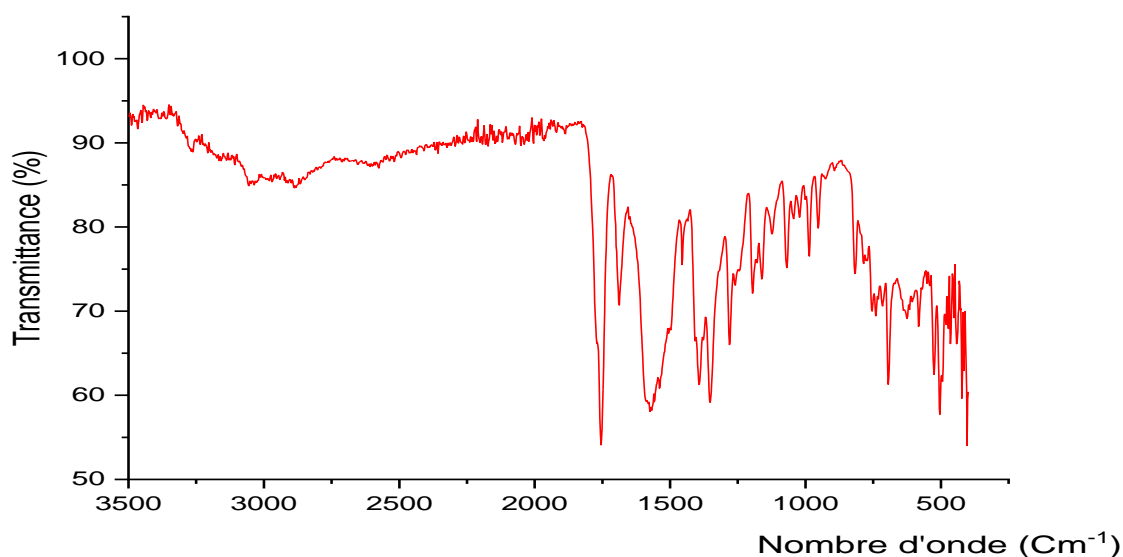
En résumé, le Lexin se confirme comme l'inhibiteur le plus performant globalement, avec des efficacités de 90,1% pour A106, 91% pour A37 et 60% pour l'inox 304. L'Ex-Retama montre une excellente performance avec l'acier A106 (90%), tandis que l'Ex-Calp est particulièrement efficace pour l'acier A37 (87,4%) et l'acier l'inox 304 (51,1%). Il est important de souligner que l'efficacité de tous les inhibiteurs est relativement plus faible pour l'acier inoxydable l'inox 304, ce qui est cohérent avec sa nature intrinsèquement résistante à la corrosion, le rendant moins réactif aux inhibiteurs classiques par rapport aux aciers au carbone.

#### III.2.4. Analyse par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) est utilisée pour étudier les structures moléculaires des composés organiques, permettant ainsi d'identifier les groupes fonctionnels présents dans une substance. Dans le cadre de cette étude, l'IR-TF a été utilisée pour analyser le céfalexine monohydrate périmé (Lexin), dans le but de déterminer si ses fonctions chimiques essentielles étaient toujours présentes après la date d'expiration. L'objectif de cette analyse est de vérifier si la structure chimique du principe actif a été préservée malgré l'inefficacité potentielle liée à l'expiration, afin d'évaluer la stabilité de l'agent pharmaceutique au fil du temps. Figure III.7 présente le spectre IR-TF du Lexin, permettant d'observer les principales bandes caractéristiques et d'évaluer la stabilité de la structure chimique du principe actif.

#### II.2.8. Analyse de la caractérisation par Microscope optique

Étant donné que les résultats obtenus à l'aide du microscope optique ont été obtenus après la rédaction du mémoire, ils seront présentés dans l'annexe en raison des contraintes de temps.



**Figure III.7 :** Spectre IR-TF pour la substance LEXIN.

L'analyse du spectre FTIR de la céfalexine monohydrate périmée montre que les principales bandes caractéristiques des fonctions chimiques essentielles sont toujours présentes. La bande large autour de  $3450\text{ cm}^{-1}$  indique la présence des groupes hydroxyles (OH) ou amines (NH), associés à l'eau de cristallisation et aux liaisons peptidiques.

Les bandes nettes à environ  $2920\text{ cm}^{-1}$  (C–H aliphatiques),  $1740\text{ cm}^{-1}$  (C=O groupe carbonyle de type acide carboxylique ou ester), et surtout à  $1650\text{ cm}^{-1}$  (groupe amide  $\beta$ -lactame) sont bien visibles, suggérant que la structure du noyau actif de la molécule est maintenue. Les bandes dans la région  $1260\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence de liaisons C–O ou C–N, tandis que les pics vers  $700\text{ cm}^{-1}$  confirment l'existence d'un noyau aromatique intact.

Ainsi, bien que les fonctions chimiques principales semblent être préservées, cela ne garantit pas que le principe actif est toujours efficace.

## Partie II : Résultats théorique :

### III.3.1. Modélisation moléculaire

#### III.3.1.1. Introduction

La modélisation moléculaire est une approche puissante pour étudier les interactions atomiques et les phénomènes à l'échelle microscopique. Dans cette étude, nous avons utilisé cette méthode pour analyser trois types d'aciers industriels, notamment les aciers au carbone (A106 et A37) et l'acier inoxydable (inox l'inox 304). Cependant, en raison des contraintes liées aux ressources computationnelles et au temps limité, nous avons simplifié le modèle en utilisant la surface Fe CC (110) comme représentation générique. Bien que cette simplification ne permette pas de différencier précisément les nuances d'aciers, elle nous offre une base fiable pour examiner les interactions inhibiteur-métal et comprendre les mécanismes d'adsorption des inhibiteurs à l'échelle atomique. Cette approche pragmatique assure un équilibre entre précision et faisabilité, permettant d'explorer les tendances générales tout en évitant une complexité excessive.

#### III.3.2. Optimisation géométrique et calculs DFT

Dans cette étude, les structures moléculaires des inhibiteurs de corrosion ont été extraites de la base de données PubChem et optimisées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour obtenir des géométries stables et réalistes [1,2]. Certaines structures ont été dessinées manuellement à l'aide du logiciel ChemDraw afin de compléter et valider les géométries initiales [3]. Les calculs ont été réalisés au niveau de la théorie WB97XD avec la base 6-31G(d), un compromis efficace entre précision et coût calculatoire [4]. Pour simuler les conditions expérimentales en milieu aqueux, un modèle de solvant implicite a été employé via la méthode (*Self-Consistent Reaction Field*) SCRFF avec l'eau comme solvant Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) [5,6], permettant ainsi d'intégrer les effets du solvant sur la distribution électronique et la stabilité des molécules.

Les inhibiteurs de corrosion étudiés incluent l'extrait de **Calyptus** (CINE,  $\alpha$ -PIN, Spath), l'extrait de **Retama raetam** (DTB, SPAR, ABPP), ainsi que le médicament périmé (**LEXIN**). Les résultats DFT ont permis d'extraire des descripteurs quantiques essentiels tels que les énergies des orbitales **HOMO** et **LUMO**, l'écart énergétique ( $\Delta E$ ), les charges partielles et la densité électronique, qui sont des indicateurs clés de la réactivité chimique et du potentiel inhibiteur des

composés. Ces résultats sont présentés dans le **Tableau III.2**, qui détaille les valeurs des descripteurs quantiques pour chaque inhibiteur. À travers la méthode DFT (WB97XD/6-31G(d), phase aqueuse), ces paramètres électroniques clés des composés issus des inhibiteurs testés ont été évalués, permettant de mieux comprendre leur réactivité et leur potentiel d'inhibition de la corrosion. Les résultats obtenus révèlent des informations cruciales pour mieux appréhender les mécanismes d'adsorption et d'interaction électronique entre les inhibiteurs et la surface métallique. Les structures moléculaires des inhibiteurs ont été optimisées, et les résultats sont illustrés dans les **Figures III.8** et **III.9**, qui présentent les structures 3D et 2D des extraits de **Calyptus**, **Retama raetam**, ainsi que du **médicament périmé (LEXIN)**, accompagnées des orbitales **HOMO** et **LUMO**. Ces représentations visuelles complètent l'analyse des descripteurs quantiques et enrichissent l'interprétation des résultats obtenus par les calculs DFT.

Les analyses des niveaux électroniques, telles que les énergies HOMO (EHOMO) et LUMO (ELUMO), révèlent la capacité des molécules à interagir avec la surface métallique. En effet, un **EHOMO** plus élevé indique une meilleure capacité de la molécule à céder des électrons à la surface métallique, favorisant ainsi l'adsorption chimique (chimisorption),

**Tableau III.2:** Paramètres moléculaires et indices de réactivité calculés pour les inhibiteurs : Extraits de Calyptus, Retama raetam et médicaments périmés, calculés par la méthode DFT au niveau WB97XD/6-31G(d) en phase aqueuse

| Molécule                           | Extrait de Calyptus |               |          | Extrait de Retama raetam |          |          | Médicament périmé |
|------------------------------------|---------------------|---------------|----------|--------------------------|----------|----------|-------------------|
|                                    | CINE                | $\alpha$ -PIN | SPATH    | DTB                      | SPAR     | ABPP     | LEXIN             |
| Énergie optimisée (Hartree)        | -467,008            | -390,553      | -661,045 | -621,647                 | -696,586 | -499,154 | -1482,948         |
| EHOMO (eV)                         | -8,545              | -8,062        | -8,461   | -7,877                   | -7,015   | -8,852   | -8,525            |
| ELUMO (eV)                         | 4,132               | 2,814         | 2,515    | 1,924                    | 4,132    | -0,853   | 0,510             |
| Gap (HOMO-LUMO) (eV)               | 12,678              | 10,876        | 10,976   | 9,801                    | 11,147   | 7,998    | 9,035             |
| I (eV) = -EHOMO                    | 8,545               | 8,062         | 8,461    | 7,877                    | 7,015    | 8,852    | 8,525             |
| A (eV) = -ELUMO                    | -4,132              | -2,814        | -2,515   | -1,924                   | -4,132   | 0,853    | -0,510            |
| $\eta$ (eV) = (I - A) / 2          | 6,339               | 5,438         | 5,488    | 4,901                    | 5,574    | 3,999    | 4,518             |
| $\chi$ (eV) = (I + A)/2            | 2,207               | 2,624         | 2,973    | 2,977                    | 1,442    | 4,853    | 4,007             |
| $\sigma$ (eV) = 1/ $\eta$          | 0,158               | 0,184         | 0,182    | 0,204                    | 0,179    | 0,250    | 0,221             |
| $\omega$ (eV) = $\chi^2 / (2\eta)$ | 0,384               | 0,634         | 0,805    | 0,904                    | 0,187    | 2,947    | 1,774             |
| $\varepsilon$ (eV) = - $\chi$      | -2,207              | -2,624        | -2,973   | -2,977                   | -1,442   | -4,853   | -4,007            |

---

|                  |             |       |       |       |       |       |        |       |
|------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| $\Delta N_{110}$ | $= (4,82 -$ | 0,206 | 0,201 | 0,166 | 0,187 | 0,303 | -0,004 | 0,089 |
| $\chi)/(2\eta)$  |             |       |       |       |       |       |        |       |

### Chapitre 3 : Résultat et discussion

---

Tandis qu'un **ELUMO** plus bas montre la capacité de la molécule à accepter des électrons, influençant la stabilité du complexe inhibiteur-surface. Par exemple, le médicament périmé (**LEXIN**) présente un **EHOMO** relativement élevé (-8,525 eV) et un **ELUMO** plus bas (0,510 eV), ce qui suggère une bonne interaction avec le métal. En comparaison, parmi les extraits, **SPAR** (*Retama raetam*) présente un **EHOMO** plus élevé (-7,015 eV), ce qui pourrait indiquer une meilleure capacité à céder des électrons.

En termes de réactivité chimique, le **gap énergétique** ( $\Delta E = \text{ELUMO} - \text{EHOMO}$ ) est un indicateur clé, plus il est faible, plus la molécule est réactive. Ici, **LEXIN** présente un gap relativement faible (9,035 eV), ce qui indique une meilleure réactivité chimique comparée à certains extraits, et donc un potentiel inhibiteur plus élevé. D'autres paramètres comme l'**ionisation (I)**, l'**affinité électronique (A)**, la **dureté ( $\eta$ )** et la **douceur ( $\sigma = 1/\eta$ )** renforcent cette observation. Par exemple, **LEXIN** a la plus faible dureté (4,518 eV) et la plus grande douceur ( $\sigma=0,221$ ), suggérant qu'il est plus polarisable et réactif, ce qui est favorable à son rôle d'inhibiteur de corrosion.

L'**électronégativité ( $\chi$ )** et le **potentiel d'électrophile ( $\omega$ )** mesurent la tendance de la molécule à attirer les électrons et sa capacité à accepter des électrons, respectivement. **LEXIN** se distingue également avec un  $\omega$  élevé (1,774 eV), indiquant une forte capacité de fixation sur la surface métallique. Enfin, le paramètre  $\Delta N_{1 \rightarrow 0}$ , qui quantifie le transfert d'électrons vers le métal, montre également que **LEXIN** favorise un transfert électronique positif (0,089), facilitant l'adsorption et contribuant ainsi à son efficacité en tant qu'inhibiteur.

Ces résultats théoriques confirment que **LEXIN** possède des caractéristiques électroniques qui favorisent une forte interaction avec la surface métallique, ce qui est cohérent avec ses bonnes performances expérimentales en tant qu'inhibiteur de corrosion. Les extraits naturels (*Calyptus* et *Retama raetam*) présentent une réactivité légèrement moindre, mais restent prometteurs grâce à leur capacité d'adsorption, comme le montrent les analyses expérimentales.

|                            |              | <i>Structures 3D</i> | <i>Structures 2D</i> | <i>HOMO</i> | <i>LUMO</i> | <i>ESP maps</i> | <i>Cub2 f+ f- 0.02</i> |
|----------------------------|--------------|----------------------|----------------------|-------------|-------------|-----------------|------------------------|
| <b>Extrait de Calyptus</b> | <b>CINE</b>  |                      |                      |             |             |                 |                        |
|                            | <b>α-PIN</b> |                      |                      |             |             |                 |                        |
|                            | <b>SPATH</b> |                      |                      |             |             |                 |                        |

**Figure III.8 :** Représentation graphique des structures 3D, structures 2D, HOMO, LUMO, cartes ESP, et Cub2 f+ f- 0.02 de l'extrait de Calyptus.

Chapitre 3 : Résultat et discussion

|                                 |              | <i>Structures 3D</i> | <i>Structures 2D</i>  | <i>HOMO</i> | <i>LUMO</i> | <i>ESP maps</i> | <i>Cub2 f+ f- 0.02</i> |
|---------------------------------|--------------|----------------------|---|-------------|-------------|-----------------|------------------------|
| <b>Extrait de Retama raetam</b> | <b>DTB</b>   |                      | <chem>CC(C)c1cc(O)c(C(C)C)c1C(C)C</chem>                      |             |             |                 |                        |
|                                 | <b>SPAR</b>  |                      | <chem>C1CCN(C1)C2CCN(C2)C3CCCC3</chem>                        |             |             |                 |                        |
|                                 | <b>ABPP</b>  |                      | <chem>OC(=O)CCc1ccccc1</chem>                                 |             |             |                 |                        |
|                                 | <b>LEXIN</b> |                      | <chem>C1=CC=C(C=C1)C2=NC(=O)C3=C(C=C2)N(C3)C4=CC=CC=C4</chem> |             |             |                 |                        |

Figure III.9 : Représentation graphique des structures 3D, structures 2D, HOMO, LUMO, cartes ESP, et carte de densité électronique (Cub2 f+ f- 0.02) de l'extrait de Retama raetam et de Medecament

### III.3.3. Analyse des sites réactifs des inhibiteurs à partir des fonctions de Fukui et de la densité de charge

Afin de mieux comprendre le comportement réactif des différents inhibiteurs étudiés, une analyse locale a été réalisée à partir des fonctions de Fukui pour les attaques électrophiles ( $f^+$ ) et nucléophiles ( $f^-$ ), ainsi que de la différence de densité de charge (CDD). Ces paramètres permettent d'identifier les atomes les plus susceptibles de participer à l'interaction avec la surface métallique, en mettant en évidence les zones de forte polarisation électronique. Les résultats détaillés de cette analyse sont présentés dans le **Tableau III. 3**, qui regroupent les valeurs de  $f^+$ ,  $f^-$  et **CDD** pour les principaux atomes réactifs de chaque molécule inhibitrice. Les **Figures III.9** et **III.10** illustrent également les surfaces **Cub2  $f^+$   $f^-$  0.02 (CDD)**, complétant ainsi l'analyse visuelle des interactions moléculaires.

### Chapitre 3 : Résultat et discussion

**Tableau III.3 :** Caractéristiques Électrophiles, Nucléophiles et Différence de Densité de Charge (CDD) des Inhibiteurs Étudiés

| Molécule                        | Atome                          | $f^+$ (électrophile) | $f^-$ (nucléophile) | CDD (différence de densité de charge) |         |
|---------------------------------|--------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------------------------|---------|
| Extrait de <i>Calypus</i>       | <b>CINE</b>                    | O (2)                | 0,2277              | 0,0197                                | -0,2080 |
|                                 |                                | C (8)                | 0,0436              | 0,0303                                | -0,0133 |
|                                 | <b><math>\alpha</math>-PIN</b> | C (2)                | 0,1542              | 0,1438                                | 0,0103  |
|                                 |                                | C (4)                | 0,1807              | 0,1694                                | -0,0113 |
|                                 | <b>SPATH</b>                   | C (5)                | 0,1565              | 0,1036                                | 0,0530  |
|                                 |                                | C (13)               | 0,2031              | 0,1843                                | 0,0189  |
| Extrait de <i>Retama raetam</i> | <b>DTB</b>                     | O (7)                | 0,0315              | 0,1087                                | -0,0772 |
|                                 |                                | C (6)                | 0,1122              | 0,0643                                | 0,0479  |
|                                 | <b>ABPP</b>                    | C (1)                | 0,0775              | 0,1293                                | -0,0518 |
|                                 |                                | C (4)                | 0,0971              | 0,1524                                | -0,0554 |
|                                 | <b>SPAR</b>                    | N (1)                | 0,0054              | 0,1572                                | -0,1518 |
|                                 |                                | C (5)                | 0,0275              | 0,0225                                | 0,0050  |
| Médicament                      | <b>LEXIN</b>                   | O (5)                | 0,1143              | 0,0522                                | 0,0621  |
|                                 |                                | S (1)                | 0,0682              | 0,1112                                | -0,0430 |
|                                 |                                | C (17)               | 0,0869              | 0,0119                                | 0,0750  |
|                                 |                                | C (14)               | 0,1191              | 0,1023                                | 0,0168  |
|                                 |                                | O (2)                | 0,0598              | 0,1163                                | -0,0566 |
|                                 |                                | N (6)                | -0,0019             | 0,1027                                | -0,1045 |

L'analyse des fonctions de Fukui ( $f^+$  et  $f^-$ ) et des différences de densité de charge (CDD) pour les inhibiteurs testés met en évidence les atomes réactifs susceptibles de jouer un rôle clé dans l'adsorption sur la surface métallique. Pour l'extrait de *Calypus*, la molécule **CINE** montre un caractère fortement électrophile au niveau de l'atome O (2),

avec  $f^+ = 0,2277$  et  $f^- = 0,0197$ , soit une **CDD = -0,2080**, indiquant une forte capacité à accepter des électrons. En revanche,  **$\alpha$ -PIN** présente des valeurs équilibrées entre  $f^+$  et  $f^-$  sur les atomes C (2) ( $f^+ = 0,1542$ ,  $f^- = 0,1438$ ) et C (4) ( $f^+ = 0,1807$ ,  $f^- = 0,1694$ ), traduisant une faible polarisation locale (CDD très proche de zéro). Pour **SPATH**, les atomes C (5) et C (13) affichent des **CDD positives** (0,0530 et 0,0189), ce qui suggère un comportement électrophile modéré. Concernant *Retama raetam*, la molécule **DTB** montre un caractère nucléophile prononcé sur l'atome O (7) ( $f^+ = 0,0315$ ,  $f^- = 0,1087$ , **CDD = -0,0772**), tandis que **ABPP** révèle des sites très nucléophiles au niveau de C (1) (**CDD = -0,0518**) et C (4) (**CDD = -0,0554**). Pour **SPAR**, l'atome N (1) est particulièrement nucléophile ( $f^+ = 0,0054$ ,  $f^- = 0,1572$ , **CDD = -0,1518**). Enfin, le médicament **LEXIN** présente la plus grande diversité de sites actifs, notamment C (17) (**CDD = 0,0750**), O (5) (**CDD = 0,0621**), et N(6) (**CDD = -0,1045**), suggérant une excellente réactivité chimique avec le métal. Ces résultats confirment que **LEXIN** possède la meilleure capacité d'adsorption grâce à la présence simultanée de sites électrophiles et nucléophiles bien définis, ce qui est en accord avec ses performances inhibitrices observées expérimentalement.

### III.3.4. Comportement d'adsorption pour les systèmes Fe–inhibiteur

#### III.3.4.1. Simulations Monte Carlo (MC)

Pour compléter notre étude sur les inhibiteurs de corrosion, nous avons réalisé des simulations de type **Monte Carlo (MC)** afin de modéliser l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface métallique du fer. Ces simulations ont été effectuées à l'aide du module **Adsorption Locator** de **Matériel Studio**, avec un modèle de surface **Fe (110)** en structure cubique centrée (CC), représentant ainsi l'acier au carbone. Cette approche statistique permet d'échantillonner efficacement les différentes configurations d'adsorption des molécules et d'estimer l'énergie d'adsorption la plus stable, tout en tenant compte des fluctuations thermodynamiques à température ambiante.

Les simulations **Monte Carlo** ont permis de modéliser l'interaction des inhibiteurs étudiés avec la surface métallique. Les résultats obtenus ont mis en évidence les modes d'adsorption privilégiés des inhibiteurs ainsi que leur énergie d'interaction avec la surface métallique, offrant ainsi une compréhension plus approfondie des mécanismes d'inhibition

### Chapitre 3 : Résultat et discussion

à l'échelle atomique. Les énergies calculées des différentes configurations d'adsorption, rapportées dans le **tableau III.4**, nous fournissent un aperçu détaillé de l'efficacité des différents inhibiteurs.

**Tableau III.4 :** Résultats et Descripteurs Calculés par la Simulation Monte Carlo (MC) pour les Configurations d'Adsorption les Plus Basses des Inhibiteurs et de la Surface Fe (110) en (Kcal/mol)

|                                 | Structures                     | Energie Totale | Energie D'adsorption | Energie d'adsorption rigide | Energie de déformation | DEad/dNi  |
|---------------------------------|--------------------------------|----------------|----------------------|-----------------------------|------------------------|-----------|
| <i>Extrait de Calyptus</i>      | <b>CINE</b>                    | -78,182        | -75,158              | -67,563                     | -7,594                 | -75,158   |
|                                 | <b><math>\alpha</math>-PIN</b> | -59,249        | -92,262              | -65,387                     | -26,875                | -92,262   |
|                                 | <b>SPATH</b>                   | -137,856       | -140,952             | -118,601                    | -22,350                | -140,952  |
| <i>Extrait de Retama raetam</i> | <b>DTB</b>                     | -104,812       | -185,385             | -103,081                    | -82,304                | -185,385  |
|                                 | <b>ABPP</b>                    | -78,917        | -1711,391            | -80,132                     | -1631,259              | -1711,391 |
|                                 | <b>SPAR</b>                    | -177,859       | -107,324             | -101,365                    | -5,959                 | -107,324  |
| <i>Médicament</i>               | <b>LEXIN</b>                   | -100,515       | -5801,167            | -153,297                    | -5647,870              | -5801,167 |

En analysant les résultats du tableau, on observe que l'Extrait de Calyptus, en particulier les composés CINE et SPATH, présente une forte capacité d'adsorption. Le composé SPATH se distingue particulièrement avec une énergie d'adsorption très négative de -140,952 kcal/mol, indiquant une forte interaction avec la surface métallique. En revanche, la déformation associée à SPATH est relativement faible (-22,350 kcal/mol), ce

### Chapitre 3 : Résultat et discussion

---

qui suggère une stabilité importante du complexe formé. Toutefois, le composé  $\alpha$ -PIN, bien que montrant une bonne énergie d'adsorption (-92,262 kcal/mol), génère une déformation plus importante (-26,875 kcal/mol), ce qui pourrait nuire à son efficacité à long terme.

L'Extrait de *Retama raetam* montre également une interaction remarquable, en particulier avec le composé DTB, dont l'énergie d'adsorption atteint -185,385 kcal/mol. Cependant, une déformation importante est observée (-82, l'inox 304 kcal/mol), ce qui pourrait affecter la stabilité de l'inhibiteur sur la surface métallique. ABPP, malgré une énergie d'adsorption exceptionnelle de -1711,391 kcal/mol, induit des déformations massives (-1631,259 kcal/mol), ce qui compromet son efficacité en tant qu'inhibiteur. D'autre part, SPAR, bien qu'ayant une énergie d'adsorption plus faible (-107,324 kcal/mol), présente une déformation beaucoup plus modérée (-5,959 kcal/mol), ce qui en fait un candidat plus stable. Le médicament périmé (LEXIN) se distingue par une énergie d'adsorption extrêmement élevée de -5801,167 kcal/mol, indiquant une forte interaction avec la surface métallique. Toutefois, la déformation générée par LEXIN est colossale (-5647,870 kcal/mol), ce qui réduit sa stabilité et son potentiel en tant qu'inhibiteur de corrosion efficace.

Ces résultats sont corroborés par des analyses théoriques complémentaires réalisées à l'aide de la méthode DFT (fonctionnelle de la densité). LEXIN, en particulier, avec sa faible dureté chimique ( $\eta = 4,518$  eV) et sa souplesse élevée ( $\sigma = 0,221$ ), montre une forte réactivité chimique qui favorise son adsorption sur la surface métallique. En revanche, les inhibiteurs d'origine végétale, bien qu'efficaces, montrent une réactivité chimique moins marquée et des énergies d'adsorption plus modérées, ce qui limite leur performance par rapport à LEXIN.

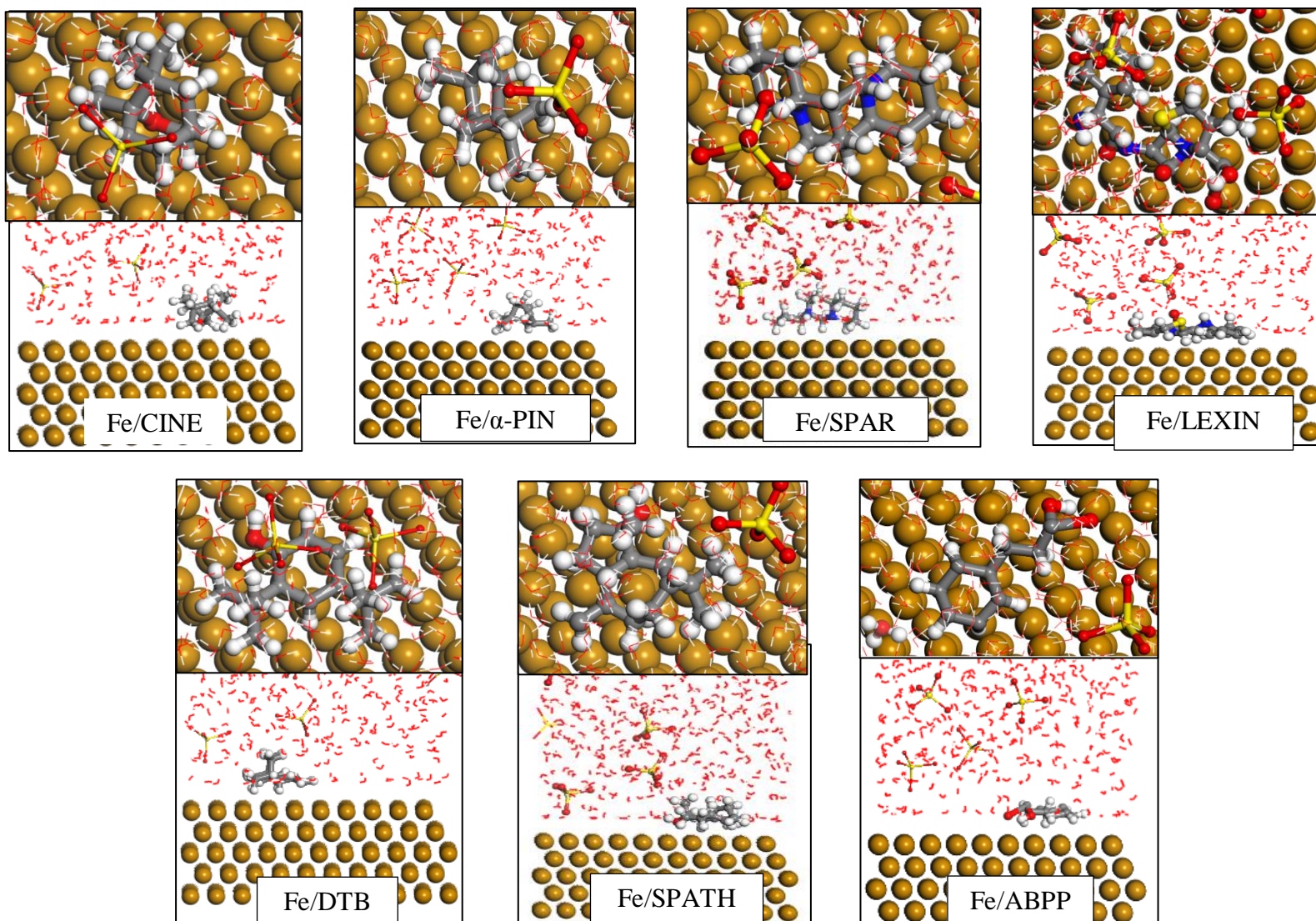
Ainsi, l'intégration des simulations Monte Carlo avec les résultats DFT offre une analyse complète de l'efficacité des inhibiteurs étudiés. En conclusion, les composés CINE et SPATH de l'Extrait de *Calyptus*, ainsi que SPAR de l'Extrait de *Retama raetam*, sont les plus prometteurs, en raison de leur forte interaction avec la surface métallique et de leur stabilité relativement élevée. LEXIN, bien que très réactif, présente des défis en termes de déformation, limitant son utilisation pratique en tant qu'inhibiteur de corrosion. Ces

résultats ouvrent la voie au développement de nouveaux inhibiteurs de corrosion, qu'ils soient d'origine végétale ou synthétique, en optimisant leurs propriétés d'adsorption et de stabilité.

### III.3.4.2. Simulations de dynamique moléculaire (MD)

Les investigations des interactions des molécules étudiées avec les systèmes Fe (110) ont été réalisées à l'aide de simulations de dynamique moléculaire (MD) effectuées par le module Forcit de la suite Materials Studio/23. Ces simulations ont utilisé une boîte de simulation de dimensions  $24,84 \times 24,84 \times 30 \text{ \AA}^3$  et ont impliqué 576 molécules d'H<sub>2</sub>O, 12 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et 6 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Le temps de simulation a été de 500 Ps, avec un pas de temps de 1,0 fs, et la température a été contrôlée à 300 K dans l'ensemble NVT par le thermostat Andersen. Les résultats de ces simulations sont présentés dans la figure III.3, illustrant l'évolution temporelle des atomes et des molécules sur la surface Fe (110) ainsi que l'impact de la déformation sur la stabilité dynamique. Ces simulations complètent les résultats statiques en suivant l'évolution temporelle des atomes et des molécules de l'inhibiteur sur la surface Fe (110) dans un environnement aqueux, fournissant des informations dynamiques sur la stabilité des complexes inhibiteur-surface, les interactions de liaison hydrogène, le mouvement moléculaire et la formation de couches protectrices.

Elles ont également permis d'analyser comment les molécules s'adaptent à la surface au fil du temps et comment la déformation observée dans les simulations Monte Carlo affecte le comportement dynamique de l'inhibiteur. Par exemple, bien que l'énergie d'adsorption de LEXIN soit élevée dans les simulations Monte Carlo, la déformation importante qu'il provoque indique une faible stabilité dynamique sur la surface, limitant sa capacité à former une couche protectrice stable. En revanche, des inhibiteurs comme SPATH et SPAR, présentant une faible déformation, sont plus susceptibles de maintenir une configuration stable sur la surface, augmentant leur efficacité dans la protection contre la corrosion. L'intégration de ces simulations confirme que les inhibiteurs prometteurs sont ceux qui présentent non seulement une énergie d'adsorption élevée, mais aussi une stabilité dynamique et une faible déformation, garantissant ainsi la formation d'une couche protectrice efficace et durable sur la surface de l'acier au carbone. Voir **Figure III.10**.



*Figure III.10* : Vues supérieure et latérale des configurations d'adsorption les plus stables des espèces étudiées sur la surface Fe (110) obtenues par simulations de dynamique moléculaire."

### III.3.5. Analyse des interactions entre les molécules inhibitrices et la surface Fe (110)

- Distances de liaison et adsorption

Pour évaluer les interactions entre les inhibiteurs et la surface Fe (110), le Tableau III.5 présente les distances de liaison entre les atomes réactifs des molécules inhibitrices et les atomes de Fe.

**Tableau III. 5.** Distances entre les es principaux atomes réactifs de chaque molécule inhibitrice et les atomes de Fe sur le plan Fe (110)

| <i>Molécule</i>                 |              | <i>Fe/atome</i> | Distance (Å) |
|---------------------------------|--------------|-----------------|--------------|
| <i>Extrait de Calyptus</i>      | <b>CINE</b>  | Fe/O (2)        | 2.786        |
|                                 |              | Fe/C (8)        | 3.385        |
|                                 | <b>α-PIN</b> | Fe/C (2)        | 3.231        |
|                                 |              | Fe/C (4)        | 3.172        |
|                                 | <b>SPATH</b> | Fe/C (5)        | 3.041        |
| Fe/C (13)                       |              | 3.185           |              |
| <i>Extrait de Retama raetam</i> | <b>DTB</b>   | Fe/O (7)        | 3.560        |
|                                 |              | Fe/C (6)        | 3.012        |
|                                 | <b>ABPP</b>  | Fe/C (1)        | 2.889        |
|                                 |              | Fe/C (4)        | 3.557        |
|                                 | <b>SPAR</b>  | Fe/N (1)        | 3.493        |
| Fe/C (5)                        |              | 4.065           |              |
| <i>Médicament</i>               | <b>LEXIN</b> | Fe/O (5)        | 3.016        |
|                                 |              | Fe/S (1)        | 4.08         |
|                                 |              | Fe/C (17)       | 3.178        |
|                                 |              | Fe/O (2)        | 2.996        |
|                                 |              | Fe/N (6)        | 3.040        |

Le tableau ci-dessus montre les distances d'adsorption entre les atomes réactifs des molécules inhibitrices et les atomes de fer sur la surface Fe (110). Ces distances sont essentielles pour évaluer l'interaction entre les molécules et la surface métallique. Par exemple, l'inhibiteur LEXIN présente des distances relativement faibles (3.016 Å entre Fe et O, et 3.040 Å entre Fe et N), ce qui suggère une adsorption plus forte et une interaction plus forte avec la surface métallique, un facteur clé pour sa haute efficacité en tant qu'inhibiteur de corrosion. D'autre part, des molécules comme SPAR et ABPP montrent des distances plus grandes, ce qui pourrait indiquer une interaction plus faible avec la surface métallique, influençant potentiellement leur performance inhibitrice.

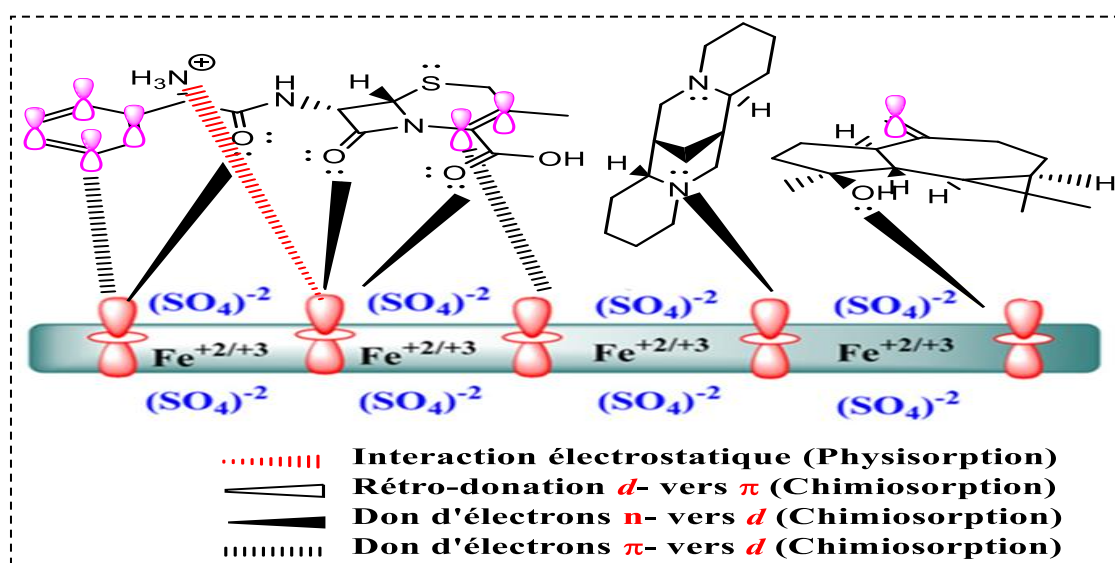
### III.3.6. Mécanisme d'inhibition des inhibiteurs dans une solution acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

L'inhibition de la corrosion des aciers dans une solution d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) se réalise principalement par adsorption des inhibiteurs à l'interface métal/électrolyte, via des interactions physiques et chimiques.

**III.3.6.1. Adsorption physique :** Les inhibiteurs neutres s'adsorbent sur la surface métallique par des interactions de Van der Waals ou hydrophobes. En milieu acide, la surface de l'acier, chargée négativement, attire les cations (ex. ions H<sup>+</sup>), réduisant ainsi la réactivité de la surface.

**III.3.6.2. Interaction chimique :** L'adsorption chimique se fait par interaction entre les hétéroatomes (O, N, S) des inhibiteurs et les électrons  $\pi$  ou  $d$  vacants sur la surface métallique, renforçant ainsi la formation d'une couche protectrice.

**III.3.6.3. Effet de la couche protectrice :** Une fois les inhibiteurs adsorbés, une couche stable se forme sur la surface métallique, réduisant ainsi l'exposition de l'acier aux ions acides. Cette couche diminue la vitesse de corrosion en inhibant l'interaction entre le métal et les espèces corrosives présentes dans la solution acide, comme illustré dans **Figure III.11**



**Figure III.11 :** Représentation schématique du mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide

### III.3.7. Corrélation avec les résultats expérimentaux

Les analyses électrochimiques du mémoire ont montré que LEXIN (médicament périmé) a un pouvoir inhibiteur élevé, ce qui s'accorde avec sa forte réactivité chimique, sa douceur élevée et son faible gap énergétique calculés ici. Les résultats expérimentaux confirment l'efficacité de ce médicament en tant qu'inhibiteur de corrosion. En revanche, les extraits végétaux (Calyptus et Retama raetam) présentent des valeurs variables, avec certains composés ayant une réactivité moindre (gap plus grand, dureté plus élevée), ce qui reflète leur efficacité inhibitrice modérée à bonne selon les tests expérimentaux.

Les résultats des simulations théoriques (telles que DFT et Monte Carlo) montrent une forte corrélation avec les résultats expérimentaux concernant les inhibiteurs de corrosion. Par exemple, le composé LEXIN, en raison de ses propriétés électroniques, présente une forte réactivité avec la surface métallique, ce qui correspond à ses excellentes performances en tant qu'inhibiteur de corrosion dans les tests. Cependant, ses importantes déformations limitent sa stabilité pratique. En revanche, les inhibiteurs SPATH et SPAR, bien que présentant une énergie d'adsorption plus faible, bénéficient d'une stabilité dynamique plus élevée, ce qui renforce leur efficacité à long terme. Ces résultats confirment que les simulations théoriques peuvent prédire avec fiabilité l'efficacité des inhibiteurs et guider leur développement.

### III.3.8. Paramètres ADMET des inhibiteurs étudiés

Dans le cadre du développement de **nouvelles molécules inhibitrices de la corrosion**, il est fondamental de s'assurer non seulement de leur efficacité, mais aussi de leur **innocuité biologique**, notamment en minimisant leur toxicité potentielle. L'analyse des paramètres ADMET, présentée dans le **Tableau III.6**, permet d'évaluer de manière préliminaire la **biodisponibilité**, la **distribution**, ainsi que le **potentiel de toxicité systémique** des composés étudiés.

### Chapitre 3 : Résultat et discussion

**Tableau III.6 :** Paramètres ADMET des inhibiteurs étudiés : adsorption, distribution et potentiel toxicologique

|                     | Molécule      | Adsorption |                  |                | Déstribution |       |
|---------------------|---------------|------------|------------------|----------------|--------------|-------|
|                     |               | HIA (%)    | Caco-2 CP (nm/s) | MDCK CP (nm/s) | PPB (%)      | BBB   |
| Extrait de Calyptus | CINE          | 0.002      | -4.414           | 0.0000019      | 90.09        | 0.853 |
|                     | $\alpha$ -PIN | 0.004      | -4.303           | 0.0000018      | 0.004        | 86.33 |
|                     | SPATH         | 0.003      | -4.626           | 0.0000021      | 78.08        | 0.068 |
| Extrait de Retama   | DTB           | 0.009      | -4.794           | 0.0000011      | 29.23        | 0.914 |
|                     | ABPP          | 0.012      | -4.855           | 0.0000033      | 84.54        | 0.356 |
|                     | SPAR          | 0.009      | -4.794           | 0.0000011      | 29.23        | 0.914 |
| Médicament Périné   | LEXIN         | 0.155      | -6.187           | 0.0000002      | 22.33        | 0.014 |

Les résultats révèlent que la majorité des inhibiteurs (à l'exception de LEXIN) présentent une **faible absorption intestinale (HIA < 0.02)**, ce qui peut être interprété positivement dans un contexte non thérapeutique, car cela **réduit le risque de toxicité systémique** en cas d'exposition accidentelle. De plus, la **perméabilité cellulaire limitée** (Caco-2 et MDCK) de ces composés suggère une pénétration tissulaire restreinte, ce qui est également favorable du point de vue de la sécurité biologique. Sur le plan de la distribution, bien que **DTB** et **SPAR** montrent une capacité élevée à franchir la barrière hémato-encéphalique (BBB > 0.9), cette propriété doit être prise en compte avec prudence si une exposition humaine est envisageable. En revanche,  **$\alpha$ -PIN**, avec une fixation plasmatique quasi nulle et une faible pénétration cérébrale, apparaît comme un candidat à

**faible risque toxicologique.** En conclusion, ces données permettent de **pré-sélectionner les composés les plus sûrs**, et soulignent l'intérêt de poursuivre les évaluations toxicologiques, en particulier **in vitro**, pour confirmer l'innocuité des meilleurs inhibiteurs identifiés.

### III.4. Conclusion

Cette étude résume les mécanismes d'adsorption des inhibiteurs Ex-Retama, Ex-Calp et Lexin sur la surface des aciers au carbone et acier inoxydable A106, l'inox 304 et A37 dans un milieu simulant la corrosion. À l'aide de techniques théoriques telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la Monte Carlo (MC), il a été démontré que ces inhibiteurs s'adsorbent efficacement à la surface des alliages, formant une couche protectrice qui réduit la corrosion. Le processus d'adsorption dépend principalement de la présence d'atomes d'oxygène, de soufre et d'azote dans la structure des inhibiteurs, favorisant la formation de liaisons chimiques solides avec la surface métallique, comme l'ont révélé les analyses de dynamique moléculaire MD. Ces résultats théoriques sont en accord avec les données expérimentales obtenues par polarisation potentiodynamique, spectroscopie d'impédance électrochimique, ainsi que par microscopie optique, confirmant l'efficacité de ces inhibiteurs dans la protection des alliages contre la corrosion.

## References

- [1] Kim, S., Chen, J., Cheng, T., Gindulyte, A., He, J., He, S., Li, Q., Shoemaker, B. A., Thiessen, P. A., Yu, B., Zaslavsky, L., Zhang, J., & Bolton, E. E. (2025). PubChem 2025 update. *Nucleic Acids Research*, 53(D1), D1516–D1525.
- [2] Canfield, P., Dahlbom, M. G., Hush, N. S., & Reimers, J. R. (2006). Density-functional geometry optimization of the 150 000-atom photosystem-I trimer. *The Journal of Chemical Physics*, 124(2), 024301.
- [3] Revvity Signals Software. (n.d.). ChemDraw. Retrieved from <https://www.revvitysignals.com/products/chemdraw>
- [4] Chai, J.-D., & Head-Gordon, M. (2008). Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(44), 6615–6620.

***Conclusion***

***Générale***

## Conclusion générale

---

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier les propriétés de divers inhibiteurs utilisés pour réduire la corrosion des aciers au carbone et d'acier inoxydable dans un milieu acide contenant 0,5 M d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ). Le champ de recherche a été élargi en utilisant des techniques électrochimiques stationnaires telles que (LOCP et Tafel), pour caractériser les films inhibiteurs formés.

Le microscope optique a été utilisé pour analyser la surface des échantillons, en complément d'une étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la dynamique moléculaire, afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption des inhibiteurs sur la surface métallique.

Dans un premier temps, nous avons évalué l'effet de trois inhibiteurs (l'Ex-Calp, l'Ex-Retama et la Lexin) sur les aciers au carbone A106, A37 et l'inox 304, en tant qu'agents inhibiteurs de corrosion dans une solution de  $H_2SO_4$ . Les résultats essentiels de cette étude peuvent être résumés comme suit :

Les résultats de la technique LOCP ont montré que la Lexin est l'inhibiteur le plus efficace comparé à l'Ex-Retama et à l'Ex-Calp pour tous les échantillons.

Les résultats de la méthode de Tafel ont révélé que l'effet de l'inhibiteur dépend de l'acier : la molécule de Lexin agit comme un inhibiteur mixte avec A106, alors qu'elle joue un rôle cathodique avec A37 et l'inox 304. Quant au Ex-Retama, elle a montré un comportement mixte, avec une efficacité anodique marquée avec A37, alors qu'elle agit comme inhibiteur cathodique avec A106 et l'inox 304. L'Ex-Calp, quant à lui, a agi comme inhibiteur cathodique avec tous les aciers étudiés. En ce qui concerne l'efficacité d'inhibition maximale observée :

90,1 % pour l'acier au carbone A106, 91 % pour l'acier au carbone A37 et 60 % pour l'acier inoxydable l'inox 304, avec l'utilisation de la Lexin. Les résultats ont également montré que l'Ex-Calp et la Ex-Retama ont permis de réduire la corrosion de tous les échantillons. L'Ex-Calp a montré une meilleure efficacité que l'Ex-Retama pour les aciers l'inox 304 et A37, atteignant des taux d'inhibition de 51,1 % et 87,4 %, respectivement. En revanche, l'Ex-Retama s'est révélé plus efficace avec l'acier au carbone A106, atteignant une inhibition de 90 %.

Il est important de noter que l'efficacité des inhibiteurs était moindre avec l'acier inoxydable l'inox 304, en raison de sa nature plus résistante à la corrosion.

## Conclusion générale

---

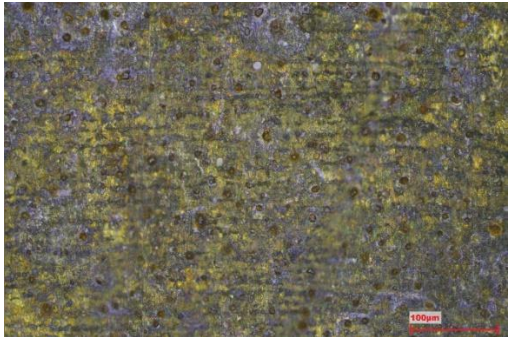
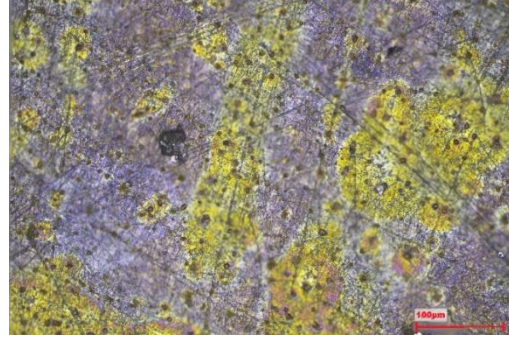
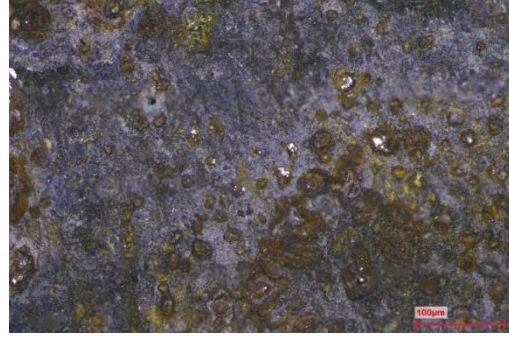
La deuxième partie de l'étude s'est concentrée sur le mécanisme d'adsorption des inhibiteurs (Ex-Calp, Ex-Retama, et Lexin) sur les surfaces des aciers A106, A37 et l'inox 304 dans des conditions de corrosion simulées. À l'aide de simulations théoriques basées sur la DFT et la dynamique moléculaire, il a été confirmé que ces inhibiteurs forment une couche protectrice efficace sur la surface métallique, jouant un rôle clé dans la prévention de la corrosion.


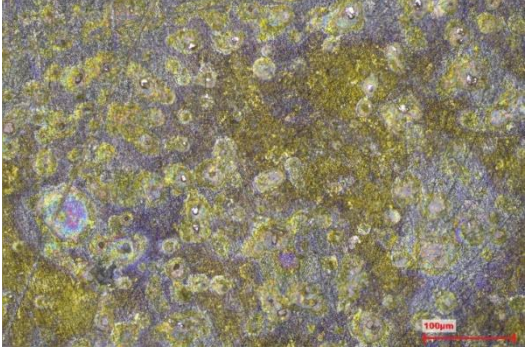

Ainsi, les perspectives de cette étude peuvent être résumées comme suit :

Explorer l'efficacité des inhibiteurs (Ex-Calp, Ex-Retama, et Lexin) dans d'autres milieux corrosifs tels que HCl, HNO<sub>3</sub> et NaCl. Étendre l'étude à d'autres types de métaux.

Utiliser d'autres techniques pour caractériser la surface des a et analyser plus en profondeur les interactions entre les inhibiteurs et le métal.

# Annexe

| Tableaux des résultats de microscope optique |                 |  |
|--|-----------------|--|
| Les aciers                                   | Les inhibiteurs | Les résultats  |
| A106   | Blanc           |    |
|  | Lexin           |   |
|  | Retama          |  |
|  | Calyptus        | -  |

|     |          |  |
|-----|----------|--|
|     | Blanc    |    |
| A37 | Lexin    |    |
|     | Retama   | -  |
|     | Calyptus |  |