

THÈSE

en vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Centre de l'Eau, Ressources naturelles Environnement et développement durable – CERNE2D
Structure de Recherche : Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement – LS3MN2E
Discipline : Chimie
Spécialité : Chimie Analytique et environnement

Présentée et Soutenue le : 27/05/2024

par :

Hefdh aldeen Ahmed Yahya AL-SHARABI

Valorisation d'extrait de plantes yéménite et marocaine autant qu'inhibiteur vert de la corrosion de l'acier C38 en milieu acide HCl 1M

Devant le JURY :

Souad EL HAJAJI	PES	Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Président
Abdelmajid SKALLI	PES	Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/Examineur
Hamid NASRELLAH	PH	Ecole Supérieure d'Education et de Formation, Université Chouaib Doukkali d'El Jadida	Rapporteur/Examineur
Youssef NAIMI	PES	Faculté des Sciences Ben M'Sick, Université Hassan II de Casablanca	Rapporteur/Examineur
El Mostapha LOTFI	PES	Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V de Rabat	Examineur
Ghita AMINE BENABDALLAH	PA	Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V de Rabat	Invité
Najoua LABJAR	PH	Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V de Rabat	Co-Directeur de thèse
Mohammed MAHI	EL PES	Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V de Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2023 - 2024

إهداء

إلى وطني إحبيب -إجرحي -إذلي دمعين رمغ إنه يعاين وبالت إحروب،
إلى روح إيب الطاهرة -رمحة هلا تغشاه -إذلي أعيش إلى الان يف ظل دعواته إلمباركت،
إلى إيم إلمباركة الطاهرة إلهادئة إليت إعانتي برفع يدها وصوهتا إلهادئ راجية من هلا توفيعي وسداي،
إلى زوجيت إغالية إليت صريت فاكنت يل حافظة و لوالدي حاضنة، إلى أوالدي بذور إخلري ونورعين يف
إلمس.تقبل،
إلى إخواني إ لعزاء، إلى إخوانيت إغاليات
إلى أصدقاء إدلراسة إلى أصدقاء إغربة إلى صاحب إقهوة إلى لك من دعاء يل ومن أزرين ولو بلكمة طيبه،
إلى مدرس.يت إصغرية إليت حتتضهنا إجلبال إليت تعلمت فهيا حروف إمسي حروف لكمة إشمس
إلى جامعيت جامعة نعر إليت تعلمت فهيا أسس إلكمياء،
إلى إساتذيت إلقدماء وإجلدد، أهدي هذا إعمل إملتواضع
وإعدمك إن لن إلو تقصريا يف مواصلة إحبايث وإعمل إجلاد يك أكون كام كنت تمتنون يل حفظ

إدلين

Remerciements

Tout d'abord, je remercie **ALLAH** pour sa grâce et ses bénédictions qui m'ont soutenu et m'ont aidé à accomplir ce travail avec succès. Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectroscopie, Modélisation Moléculaire, Matériaux, Nanomatériaux, Eau et Environnement (LS3MN2E) de la Faculté des Sciences de Rabat sous la direction du Professeur **Souad EL HAJJAJI**. Ma thèse a été menée au sein de l'ENSAM Rabat, adossé à la Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat.

Je tiens à adresser mes premiers remerciements à mon directeur et à ma co-directrice de thèse, dont le dévouement et les conseils avisés ont été essentiels à chaque étape de ce projet. Le Professeur **Mohammed EL MAHI** a non seulement accepté de superviser mon travail, mais il m'a également fourni un soutien inestimable avec son intérêt, sa curiosité, sa rigueur et sa disponibilité.

Je suis reconnaissant au Professeur **Najoua LABJAR** pour son encadrement constant, ses idées inspirantes qui ont contribué au titre de ma thèse, ainsi que pour son soutien inconditionnel, sa gentillesse et son enthousiasme.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance envers les membres éminents du jury qui ont contribué à l'évaluation de ma thèse. Tout d'abord, je souhaite rendre hommage au Professeur **Souad EL HAJJAJI** pour avoir accepté de présider avec distinction le jury de ma soutenance. Sa présence et son expertise seront une dimension significative à cet événement majeur.

Je suis également reconnaissant à Mr. **Abdelmajid SKALLI**, Professeur d'Enseignement Supérieur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V de Rabat, pour avoir généreusement accepté d'assumer le rôle de rapporteur de ma thèse. Son engagement envers l'excellence et sa contribution précieuse à l'évaluation de mon travail sont inestimables.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mr. **Youssef NAIMI**, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences Ben M'Sick, Université Hassan II de Casablanca, pour l'honneur qu'il me fait en prenant la charge de rapporteur et en siégeant à ce jury.

Je remercie Mr. **Hamid NASRELLAH**, Professeur d'Habilitation à l'Ecole Supérieure d'Education et de Formation, Université Chouaib Doukkali d'El Jadida, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail en tant que rapporteur. Je lui suis profondément reconnaissant pour la disponibilité dont il a fait preuve lors de l'élaboration de ce travail.

De même, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Mr. **El Mostapha LOTFI**, Professeur d'Enseignement Supérieur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V de Rabat, par ce qu'il a consacré son temps et son expertise à évaluer ma thèse en tant qu'examinateur. Sa rigueur intellectuelle et son approche critique ne peuvent qu'enrichir le processus d'évaluation et améliorer la qualité de mon travail.

Enfin, je souhaite remercier chaleureusement Mme. **Ghita AMINE BENABDELLAH**, Professeur Assistant à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V de Rabat, pour sa présence bienveillante lors de ma soutenance. Sa participation a été une source d'inspiration et d'encouragement pour moi, et sa contribution à cet événement est très appréciée.

La participation de chacun de ces éminents universitaires au processus d'évaluation de ma thèse est essentielle pour mon succès et je leur suis profondément reconnaissant pour leur soutien et leurs précieux commentaires.

Mes remerciements vont également à mes collègues de laboratoire pour leur collaboration et leur soutien. Leur présence et notre travail commun ont enrichi mon expérience de recherche.

Enfin, une mention spéciale va à mes parents, mes sœurs et mes frères, à qui je dois une reconnaissance infinie pour leur soutien constant et leur encouragement tout au long de ce parcours universitaire. Ce travail est également une manière de leur témoigner toute mon affection et mon estime.

Je tiens à remercier sincèrement chacune de ces personnes pour leur contribution précieuse à la réalisation de ma thèse.

Résumé

L'une des préoccupations centrales à l'échelle industrielle demeure la corrosion des métaux, dont les dommages économiques et environnementaux sont significatifs. Dans cette optique, le développement d'une chimie moins nocive pour l'homme et l'environnement conduit à une recherche active et à la formulation de nouveaux inhibiteurs de corrosion, à la fois efficaces, économiques et respectueux de l'environnement.

Cette étude se concentre sur l'évaluation des extraits de plantes marocaines et yéménites en tant qu'inhibiteurs de corrosion pour l'acier C38 en milieu HCl 1M. Plusieurs paramètres ont été pris en compte, notamment la concentration, la température et la durée d'immersion.

Pour évaluer le pouvoir inhibiteur des extraits étudiés, une approche expérimentale a été adoptée, comprenant des techniques électrochimiques telles que l'OCP, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. De plus, une caractérisation des surfaces métalliques étudiées a été réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage couplé à la spectroscopie à dispersion d'énergie.

Les résultats obtenus révèlent une excellente efficacité inhibitrice de la corrosion des extraits étudiés. Les extraits éthanoïques de *Rumex Nervosus* Vhal du Yémen, de *Citrullus Colocynthis* du Maroc et de *Catha Edulis* du Yémen ont montré des efficacités inhibitrices respectives de 96,0%, 95,8% et 92,7% à une concentration de 2 g/L. Ces extraits agissent comme des inhibiteurs mixtes dans le milieu étudié, et leur efficacité inhibitrice augmentent avec la concentration. Cette inhibition est attribuée à l'adsorption spontanée des molécules inhibitrices à la surface de l'acier C38, suivant le mécanisme de l'isotherme de Langmuir et impliquant des interactions électrostatiques.

L'étude thermodynamique a révélé une diminution de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température, confirmant la sensibilité de l'adsorption des molécules inhibitrices aux variations de température. De plus, l'effet du temps d'immersion jusqu'à 72 heures a montré des efficacités inhibitrices satisfaisantes, suggérant la formation d'une couche protectrice à la surface de l'acier.

La caractérisation de la surface métallique par MEB-EDX a confirmé l'adsorption des molécules extraites à la surface du métal, formant ainsi une couche protectrice responsable de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38.

Les résultats du calcul théorique ont montré que les molécules présentes dans l'extrait de *Catha Edulis*, notamment la Cathinone-H, l'Amphétamine-H et la Cathine-H, s'adsorbent à la surface de l'acier C38, formant ainsi un film protecteur, en accord avec les résultats expérimentaux.

En conclusion, les extraits étudiés se révèlent être des inhibiteurs efficaces de la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M. Ils représentent des alternatives prometteuses et respectueuses de l'environnement aux inhibiteurs traditionnels, souvent toxiques et coûteux.

Mots-clés : Acier C38, 1M HCl, Corrosion, Extraits des plantes, Macération, Electrochimie.

Abstract

One of the central concerns at the industrial level remains metal corrosion, with significant economic and environmental damages. In this perspective, the development of less harmful chemistry for humans and the environment leads to active research and the formulation of new corrosion inhibitors that are both effective, economical, and environmentally friendly.

This study focuses on evaluating extracts from Moroccan and Yemeni plants as corrosion inhibitors for C38 steel in 1M HCl medium. Several parameters were considered, including concentration, temperature, and immersion time.

To assess the inhibitory power of the studied extracts, an experimental approach was adopted, including electrochemical techniques such as OCP, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy. Additionally, characterization of the studied metal surfaces was performed using scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive spectroscopy.

The results reveal excellent inhibitory efficiency of the studied extracts against corrosion. The ethanolic extracts of *Rumex Nervosus* Vhal from Yemen, *Citrullus Coloconthis* from Morocco, and *Catha Edulis* from Yemen showed inhibitory efficiencies of 96.0%, 95.8%, and 92.7%, respectively, at a concentration of 2 g/L. These extracts act as mixed inhibitors in the studied medium, and their inhibitory efficiency increases with concentration. This inhibition is attributed to the spontaneous adsorption of inhibitory molecules on the surface of C38 steel, following the Langmuir isotherm mechanism and involving electrostatic interactions.

Thermodynamic study revealed a decrease in inhibitory efficiency with increasing temperature, confirming the sensitivity of inhibitory molecule adsorption to temperature variations. Moreover, the effect of immersion time up to 72 hours showed satisfactory inhibitory efficiencies, suggesting the formation of a protective layer on the steel surface.

Characterization of the metal surface by SEM-EDX confirmed the adsorption of extracted molecules on the metal surface, thus forming a protective layer responsible for inhibiting the corrosion of C38 steel.

Theoretical calculation results showed that molecules present in the *Catha Edulis* extract, particularly Cathinone-H, Amphétamine-H, and Cathine-H, adsorb onto the surface of C38 steel, forming a protective film, consistent with experimental results.

In conclusion, the studied extracts prove to be effective inhibitors of C38 steel corrosion in 1M hydrochloric acid medium. They represent promising and environmentally friendly alternatives to traditional inhibitors, which are often toxic and expensive.

Keywords: C38 steel, 1M HCl, Corrosion, Plant extracts, Maceration, Electrochemistry.

Liste des publications

H.A. Al-Sharabi, F. Bouhlal, K. Bouiti, N. Labjar, E. Al Zalaoui, A. Dahrouch, G.A. Benabdellah, M. El Mahi, B. Benmessaoud, E.M. Lotfi, B. El Otmani and S. El Hajjaji,

Electrochemical and thermodynamic evaluation on corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl by *Rumex* ethanolic extract, *Int. J. Corros. Scale Inhib*, 2022, 11, no. 1, 382–401.

doi: 10.17675/2305-6894-2022-11-1-23

Hefdh aldeen Al-sharabi · Khalid Bouiti · Fatima Bouhlal · Najoua Labjar · Abdelwahed Dahrouch · Mohammed El Mahi · El Mostapha Lotfi · Bouchaib El Otmani · Ghita Amine Benabdellah · Souad El Hajjaji, Citrullus colocynthis Ethanolic Extract as an Ecological Inhibitor of Carbon Steel C38 Corrosion in Hydrochloric Medium, *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion* (2022) ,8, 78. doi.org/10.1007/s40735-022-00675-z

H.A. Al-sharabi, K. Bouiti, F. Bouhlal, N. Labjar, G. Amine Benabdellah, A. Dahrouch, L. Hermouch, S. Kaya, B. El Ibrahim, M. El Mahi, E.M. Lotfi, B. El Otmani and S. El Hajjaji, Anti-corrosive properties of Catha Edulis leaves extract on C38 steel in 1 M HCl media. Experimental and theoretical study, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 3, 956–984.

Al-sharabi, Hefdh Aldeen, Fatima Bouhlal, Khalid Bouiti, Meryem Bensemlali, Najoua Labjar, Ghita Amine Benabdellah, Abdelwahed Dahrouch et al. "Study of the corrosion inhibition of C38 steel in a 1M HCl medium by the ethanolic extract of *Rumex Nervosus* Vahl leaves." *The European Physical Journal Applied Physics* 97 (2022): 76. doi.org/10.1051/epjap/2022220130. doi.org/10.1051/epjap/2022220130

Bouiti, K., **Al-sharabi, H. A.**, Bouhlal, F., Labjar, N., Dahrouch, A., El Mahi, M., ... & El Hajjaji, S. (2022). Use of the ethanolic extract from *Eriobotrya Japonica* seeds as a corrosion inhibitor of C38 in a 1 M HCl medium. *Int. J. Corros. Scale Inhib*, 11(3), 1319-1334.

doi: 10.17675/2305-6894-2022-11-3-24

Bouiti, Khalid, **Hefdh aldeen Al-sharabi**, Meryem Bensemlali, Fatima Bouhlal, Brahim Abidi, Najoua Labjar, Said Laasri, and Souad El Hajjaji. "Effect of temperature on corrosion inhibition by ethanolic extract of *Eriobotrya Japonica* seeds in chloride medium 1M." *The European Physical Journal Applied Physics* 97 (2022): 67.

Bouiti, K., **Al-sharabi, H.A.**, Bouhlal, F., Abidi, B., Labjar, N., Bensemlali, M. and Hajjaji, S.E., 2024. Response surface methodology for optimizing corrosion inhibition: investigating the synergistic effect of *Eriobotrya japonica* extract and potassium iodide. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, pp.1-13. doi: 10.1007/s41207-023-00457-0

Liste des abréviations

C_{dl}	Capacité de la double couche
C_{inh}	Concentration en inhibiteur
CEE	Circuit électrique équivalent
CE	<i>Catha Edulis</i>
CELE	Ethanolique extrait des feuilles de <i>Catha edulis</i> feuilles
COCO	Ethanolique extrait des grains de <i>Citrullus Coloconthis</i>
E%	l'efficacité inhibitrice
ECS	Electrode au Calomel Saturée
EBS	Electron Backscatter Diffractons
EPMA	Electron Probe Micro Analyzer
E_{corr}	Potentiel de la corrosion
ECS	Electrode de calomel saturé
EDX	Spectroscopie à dispersion d'énergie
EI	Efficacité d'inhibition
EPC	Elément à phase constante
EPC	Elément à phase constante
EZC	Potentiel de charge nulle de métal
ΔG°_{ads}	Energie libre standard d'adsorption
HCl	Acide chlorhydrique
I_{corr}	Densité de courant
I^-	Ions iodures
JC	l'année supposée de la naissance de Jésus-Christ
K	Constante d'adsorption
MEB	Microscope Electronique à Balayage
NACE	National Association of corrosion Enginées
PCC	Plan composite centré
PS	Paramètre de synergie
R	La constante des gaz parfaits
R^2	Coefficient de corrélation
R_s	résistance d'électrolyte
RN	<i>Rumex Nervosus</i>
RNVLE	Extrait éthanolique des feuilles de <i>Rumex Nervosus</i> Vhal
R_s	Résistance d'électrolyte
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
θ_r	Taux de recouvrement
n	est lié au déphasage

Liste des figures

Figure 1 : Classement des inhibiteurs de corrosion	14
Figure 2 : Diagramme de Pourbaix d'équilibre d'E-pH du système fer-eau	17
Figure 3 : Plante de la <i>Citrullus Coloconthis</i>	21
Figure 4 : Distribution de <i>Citrullus Coloconthis</i> dans le monde.....	22
Figure 5 : Distribution de <i>Rumex Nervosus Vahl</i>	29
Figure 6 : Plante <i>Rumex nervosus</i>	30
Tableau 8 : Principes actifs contenus dans la plante <i>Rumex Nervosus</i>	30
Figure 7 : Distribution de <i>Catha Edulis</i>	33
Figure 8 : Plante de Qat.....	34
Tableau 9 : Composition et quelques caractéristiques de divers extraits de la plante <i>Catha Edulis</i>	35
Figure 9 : Fruit et graines de la <i>C.Coloconthis</i>	39
Figure 10 : Feuilles de R.N.Vhal.....	41
Figure 11 : Champ agricole d'où les échantillons de qat ont été prélevés	42
Figure 12 : Protocole expérimental de la préparation de l'extrait alcoolique par macération à froid.	43
Figure 13 : Exemple d'un diagramme de Nyquist.....	47
Figure 14 : Composants et principe de microscopie électronique à balayage	49
Figure 15 : Évolution temporelle du potentiel en circuit ouvert à différentes concentrations	51
Figure 16 : Courbes de polarisation de l'acier C38 dans un milieu HCl 1M avec et sans ajout de différentes concentrations d'extrait de COCO	52
Figure 17 : Courbes de Nyquist C38 dans 1 M HCl (a) et en présence de différentes concentrations en l'extrait de COCO (b)	54
Figure 18 : Circuit électrique équivalent de l'interface C38/solution en l'absence et la présence de l'extrait de COCO	55
Figure 19 : Diagrammes de Bode obtenus en l'absence et en présence de l'extrait de COCO	57
Figure 20 : Isothermes d'adsorption de Langmuir (A), Temkin (B) et Frumkin (C) avec inhibiteur	60
Figure 21 : Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 à différents temps d'immersion : a) Blanc et b) avec extrait.....	62
Figure 22 : Chromatogramme obtenu de l'analyse par GC/MS de l'extrait éthanolique de COCO	64
Figure 23 : Images MEB de C38 dans solution acide sans (a) et avec 2 g/L d'inhibiteur de COCO (b)	66
Figure 24 : Spectres EDX de C38 en solution acide sans (a) et avec (b) 2 g/L de COCO (b).....	66
Figure 25 : Évolution de l' E_{OCP} pour l'acier C38 dans 1 M HCl en fonction du temps en l'absence et la présence de différentes concentrations en RNVLE	69
Figure 26 : Courbes de polarisation de l'acier C38 dans un milieu HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations en RNVLE.....	69
Figure 27 : Tracés de Nyquist de C38 dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations en RNVLE.....	72
Figure 28 : Tracés des diagrammes Bode pour l'acier C38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes en extrait RNVLE.....	74
Figure 29 : Différentes isothermes d'adsorption testées pour l'acier C38 en milieu HCl 1M en l'absence et en présence de l'inhibiteur.....	77
Figure 30 : Courbes de Nyquist pour l'acier C38 dans 1M HCl sans (a) et avec (b) 2 g/L RNVLE à différents temps d'immersion	79
Figure 31 : Circuits électriques équivalents utilisés pour ajuster les données expérimentales	79
Figure 32 : Morphologies de l'acier C38 après immersion 6 h dans HCl 1M sans (a-d) et avec RNVLE (e-h).....	82
Figure 33 : Evolution de l'OCP en fonction du temps et de la température	84

Figure 34 : Courbes de Tafel pour C38 dans 1M HCl en l'absence et en présence de différentes concentrations en RNVLE à 30-60 C°	86
Figure 35 : Evolution des densités du courant de corrosion en fonction des températures et des concentrations en RNVLE.....	88
Figure 36 : Courbes de Nyquist de l'acier C38 dans 1 M HCl (blanc) et avec (0,5-2g/L) de RNVLE à des températures de 30 à 60 °C	89
Figure 37 : Circuit électrique équivalent utilisé pour l'ajustement des données de la spectroscopie d'impédance électrochimiques	90
Figure 39 : Isothermes de Langmuir pour C38 dans 1 M HCl en présence de RNVLE à différentes températures.	94
Figure 40 : L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température.....	96
Figure 41 : Courbes d'activation (a) et courbes d'état de transition (b) du C38 en l'absence et en présence de différentes concentrations en RNVLE.....	97
Figure 42 : Évolution de l' E_{OCP} de l'acier C38 dans 1 M HCl en fonction du temps en l'absence et en présence de différentes concentrations en CELE.....	103
Figure 43 : Courbes de polarisation de l'acier C38 dans un milieu HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations en CELE.	104
Figure 49 : Isothermes d'adsorption de Langmuir (a), de Temkin (b), de Frumkin (c) et de Frenundlish (d) pour l'acier C38 dans 1 M HCl en présence de CELE.....	115
Figure 50 : Morphologies MEB et analyse EDX de l'acier C38 immergé pendant 6 h dans du HCl 1M (a), (c), et (b), (d) HCl 1M + 2 g/L de CELE, respectivement	117
Figure 51 : Structure moléculaire optimisée, orbitales moléculaires de frontière et charge atomique (analyse de population Hirshfeld) des constituants de l'extrait sélectionné (forme protonée) dans la phase aqueuse en utilisant la méthode GGA/BLYP avec le jeu de base DNP 3.5.....	120
Figure 52 : Distributions de l'énergie d'adsorption des composants de l'extrait (forme protonée) et des composants de la solution sur la surface de Fe(110) en phase aqueuse.....	122
Figure 53 : Vue latérale des configurations d'adsorption les plus stables des composants protonés de l'extrait sur la surface de Fe (110) en phase aqueuse.....	123
Figure 54 : Évolution de l'OCP en fonction du temps pour l'acier C38 dans une solution de HCl 1M en absence et en la présence en CELE, KI et CELE +KI.....	125
Figure 55 : Diagrammes Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec CELE, KI, et CELE+KI.....	126
Figure 56 : Circuit électrique équivalent utilisé pour l'ajustement des diagrammes de Nyquist	127
Figure 58 : Courbes de polarisation potentiodynamique de la corrosion de l'acier C38 dans 1M HCl sans et avec CELE, KI et CELE + KI	130
Figure 59 : Mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par l'effet synergique de l'extrait de CELE et de KI HCl 1 M	132
Figure 60 . Tracés de surface de réponse bidimensionnels et tridimensionnels pour l'efficacité de l'inhibition	133
Figure 61 : Diagramme de Nyquist de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M en présence de concentrations optimales de CELE et I-	134

Liste des tableaux

Tableau 1. Principaux facteurs de la corrosion.....	7
Tableau 2 : Types de la corrosion.....	9
Tableau 3: Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl	18
Tableau 4: Plantes Marocaines utilisées comme inhibiteur de la corrosion.....	19
Tableau 5 : Quelques études des composants chimiques de Citrullus Coloconthis.....	23
Tableau 6: Activité biologique des extraits de la Citrullus Coloconthis.....	25
Tableau 7 : Exemples de plantes yéménites utilisées comme inhibiteurs de corrosion.....	27
Tableau 8 : Principes actifs contenus dans la plante Rumex Nervosus.	30
Tableau 9 : Composition et quelques caractéristiques de divers extraits de la plante Catha Edulis.....	35
Tableau 10: Composition massique de l'acier C38.....	43
Tableau 11 : Paramètres électrochimiques de l'acier C38 dans HCl 1M contenant différentes concentrations d'extrait de COCO	53
Tableau 12. Paramètres électriques déterminés par l'ajustement des tracés de Nyquist d'acier C38 dans de l'acide chlorhydrique 1 M en l'absence et en présence de l'extrait de COCO.....	56
Tableau 13: Paramètres issus des diagrammes de Bode pour l'acier en solution HCl 1M en l'absence et en présence d'extrait de COCO.....	58
Tableau 14 : Taux de recouvrement de la surface en fonction de la concentration croissante en l'extrait de COCO	59
Tableau 15 : Coefficients de corrélation pour les isothermes d'adsorption de Temkin, Frumkin et Langmuir	60
Tableau 16 : Paramètres électrochimique obtenus par SIE et l'efficacité inhibitrice (IE%) du C38 dans HCl 1 M avec 2 g/L d'extrait de COCO à différents temps d'immersion	63
Tableau 17: Paramètres électrochimiques de l'acier C38 dans des solutions HCl 1M en l'absence et en la présence de différentes concentrations de RNVLE	71
Tableau 18: Paramètres électriques obtenus à partir des courbes de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations en RNVLE	73
Tableau 19 : Paramètres issues des diagrammes de Bode pour C38 dans une solution HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations en l'extrait en RNVLE	75
Tableau 20 : Coefficients de corrélation (R^2) pour différentes isothermes d'adsorption testées.....	76
Tableau 21 : Paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier C38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence de 2g/L de RNVLE à différents temps d'immersion.....	80
Tableau 22 : Paramètres de Tafel et efficacité inhibitrice de la corrosion du C38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations en l'inhibiteur à 30 - 60 °C.....	87
Tableau 23 : Paramètres électrochimiques issus des diagrammes de Nyquist et efficacité de la corrosion de l'acier C38 dans une solution de HCl 1 M sans et avec différentes concentrations d'extrait de Rumex en fonction de la T	92
Tableau 24 : Paramètres issus des diagrammes de Bode de l'acier C38 dans HCl 1 M contenant (0.5-2g/L) de RNVLE en fonction de la température.....	93
Tableau 25 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de RNVLE à la surface de l'acier C38 dans 1M HCl.....	95
Tableau 26 : Valeurs de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} obtenues à partir de la relation linéaire entre l'énergie libre et la température.....	96
Tableau 27 : Paramètres d'activation du C38 de dans 1M HCl en l'absence et en présence de différentes concentrations en RNVLE.....	98
Tableau 28 : Paramètres électrochimiques du comportement de l'acier C38 dans un milieu HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations en CELE.....	105
Tableau 29 : Paramètres électrochimiques obtenus par l'ajustement des courbes de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations en CELE	109
Tableau 30 : Paramètres de Bode pour l'acier C38 dans une solution de HCl 1 M sans et avec CELE	111

Tableau 31 : Paramètres de spectroscopie d'impédance électrochimique pour l'acier C38 dans 1 M HCl sans et avec 2g/l de CELE à différents temps d'immersion	113
Tableau 32 : Coefficients de corrélation pour toutes les isothermes testées.....	116
Tableau 33 : Paramètres électroniques des constituants de l'extrait (forme protonée) dans la phase aqueuse en utilisant la méthode GGA/BLYP avec la base DNP 3,5	119
Tableau 34 : Énergie d'adsorption (en kcal mol ⁻¹) des composants de l'extrait sous leur forme protonée et des composants de la solution sur la surface de Fe (110) en phase aqueuse.....	121
Tableau 35 : Matrice expérimentale de conception RSM et résultats	124
Tableau 36 : Paramètres d'impédance de la corrosion de l'acier C38 dans le HCl 1M sans et avec CELE, KI et CELE+KI	127
Tableau 37 : Paramètres de Bode de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec CELE, KI et CELE + KI	129
Tableau 38 : Paramètres de polarisation de l'acier C38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence de CELE, KI et, CELE+KI	131
Tableau 39 : Paramètres électriques, I _{Eexp.} et I _{Ecalc.} corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M en présence de concentrations optimales (CELE et I-).....	135

TABLE DES MATIERES

إهداء.....	I
Remerciements	II
Résumé.....	III
Abstract	IV
Liste des publications	V
Liste des abréviations	VI
Liste des figures	VII
Liste des tableaux.....	IX
TABLE DES MATIERES	XI
Introduction générale	1

CHAPITRE I : Synthèse bibliographique

Introduction	5
I. Corrosion et inhibition de la corrosion	7
I.1. Phénomène de la corrosion	7
I.2. Facteurs de la corrosion.....	7
I.3. Types de corrosion	8
II. Prévention de la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs	9
II.1. Caractéristiques des inhibiteurs	10
II.2. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion	10
II.3. Comportement des inhibiteurs dans les milieux acides	11
II.4. Classes des inhibiteurs	13
II.5. Mécanismes d'adsorption	14
II.6. Acier au carbone : un aperçu	16
II.7. Utilisation des plantes pour l'inhibition de la corrosion	17
II.7.1. Utilisation des plantes du Maroc comme inhibiteur de la corrosion.....	18
II.7.1.1. Citrullus Colloconthis	20
II.7.2. Utilisation des plantes du Yémen comme inhibiteur de la corrosion	26
II.7.2.1. Rumex Nervosus Vahl	28

II.7.2.2. Catha Edulis.....	31
Conclusion.....	36

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

Introduction	39
I. Presentation des plantes étudiées et les conditions de stockage et de préparation	39
I.1. Citrullus Coloconthis (C.Coloconthis)	39
I.2. Rumex Nervosus Vhal (R.N.Vhal).....	40
I.3. Catha Edulis (C.Edulis).....	41
II. Préparation des extraits alcooliques des plantes étudiées	42
II.1. Méthode d'extraction	42
II.2. Conditions et protocoles expérimentaux.....	42
II.3. Détermination du rendement.....	43
II.4. Matériau, préparation des échantillons et milieu d'étude	43
II.5. Méthodes électrochimique	44
II.5.1. Montage expérimental.....	44
II.5.2. Techniques électrochimiques	44
II.5.2.1. Méthode stationnaire.....	44
II.5.2.2. Méthode Transitoire.....	46
III. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage	47
III.1. Principe	47
III.2. Composants du MEB	48
III.3. Utilisations du MEB.....	49
Conclusion.....	49

CHAPITRE III : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M par l'extrait éthanolique de la plante Citrullus Coloconthis (COCO)

Introduction	51
I. Effect de la concentration en COCO sur l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M.....	51
I.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert	51
I.2. Courbes de polarisation potentiodynamique	52

I.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	54
I.4. Isothermes d'adsorption.....	59
II. Effet du temps d'immersion sur l'efficacité d'inhibition	61
III. Analyse chromatographie de l'extrait du COCO par GC-SM.....	64
IV. Analyse de la surface métallique via MEB/EDX.....	65
Conclusion.....	66
CHAPITRE IV : Inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M par l'extrait éthanolique du Rumex Nervosus Vahl, Etude électrochimie et thermodynamique	
Introduction	68
I. Etude de l'effet de la concentration	68
I.1. Potentiel en circuit ouvert.....	68
I.2. Courbes de polarisation potentiodynamique.....	69
I.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	72
I.4. Isothermes d'adsorption.....	75
II. Effet du temps d'immersion	78
III. Analyse SEM-EDX	81
IV. Evaluation de l'effet de la température.....	83
IV.1. Potentiel en circuit ouvert	83
IV.2. Courbes de polarisation potentiodynamique	85
IV.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	88
V. Isothermes d'adsorption et paramètres thermodynamique.....	94
VI. Paramètres d'activation de la corrosion.....	97
Conclusion.....	99
CHAPITRE V : Etude de l'inhibitrice de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M par l'extrait éthanolique des feuilles de la Catha Edulis (CELE) L'effet concentration et l'effet synergétique	
Introduction	102
I. Etude de l'effet de la concentration.....	103
I.1. Potentiel en circuit ouvert	103
I.2. Courbes de polarisation potentiodynamique	104
I.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	107

II. Effet du temps d'immersion	111
III. Isothermes d'adsorption	114
IV. Analyse MEB-EDX.....	117
V. Résultats de DFT et Monte Carlo	118
VI. Effet synergique de l'extrait de la Catha Edulis et I- sur la corrosion de l'acier C 38 dans HCl 1M : Application du plan d'expériences	124
VI.1. Potentiel de circuit ouvert (E_{ocp}).....	125
VI.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	126
VI.3. Évaluation de l'effet synergique du CELE et du KI par la polarisation potentiodynamique.....	129
VII. Mécanisme d'adsorption.....	131
VIII. Détermination des conditions optimales et analyse graphique par RSM	133
Conclusion.....	135
Conclusion générale et perspectives.....	137
Références bibliographiques	140

Introduction générale

La corrosion des métaux est un phénomène naturel pouvant causer des dommages importants au niveau des installations industriels, affectant ainsi, leur durabilité [1], [2].

Ce phénomène qualifié de naturel, peut bien être accéléré par la combinaison de plusieurs facteurs notamment de nature du métal, la température, le temps, le milieuetc. [3], [4].

Le coût mondial de la corrosion est estimé à 2,5 billions de dollars américains, ce qui équivaut à 3,4 % du PIB mondial selon les estimations pour l'année 2013. Concernant les données relatives aux pratiques de contrôle de la corrosion disponibles, on estime que des économies comprises entre 15 et 35 % du coût de la corrosion pourraient être réalisées ; c'est-à-dire des sommes entre 375 et 875 milliards de dollars américains par an à l'échelle mondiale peuvent être économisées. Ces coûts n'incluent généralement pas la sécurité individuelle ou les conséquences environnementales [5], [6], [7].

Bien que la corrosion soit un processus naturel, il est possible de la contrôler et de la ralentir, en particulier dans des milieux tels que les acides et autres [8].

De nombreux chercheurs ont présenté des solutions pour contrôler et réduire la vitesse de la corrosion, que ce soit par des techniques, ou par des substances connus sous le nom d'inhibiteurs. Ainsi, les inhibiteurs verts sont considérés comme l'une des meilleures solutions car ils sont durables, non toxiques et peu coûteux [4], [9].

Le Yémen et le Maroc se caractérisent par la diversité de leurs écosystèmes et du climat, ce qui leurs confèrent une couverture végétale diversifiée. La plante *Citrullus Coloconthis* est une plante marocaine qui appartient à la famille des cucurbitacées, elle est disponible et a des utilisations en médecine traditionnelle, [10], [11], [12].

La *Rumex Nervosus* et la *Catha Edulis* sont des plantes yéménites, elles sont connues pour leur utilisation dans la médecine ou comme des additifs alimentaires.

L'objectif de ce travail est d'évaluer le pouvoir inhibiteur des extraits éthanoïques desdites plantes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M. Afin d'y parvenir, nous avons au cours de ce travail réaliser :

- L'étude du pouvoir inhibiteur de la corrosion, de l'acier C38 en milieu HCl 1M, des extraits des plantes étudiées, cette étude a pris en compte plusieurs facteurs : la concentration des extraits, le temps d'immersion et la température ;
- La possibilité d'amélioration de ce pouvoir par l'étude de l'effet de synergie de l'extrait alcoolique du *Catha Edulis*.

Le présent manuscrit est subdivisé en cinq principaux chapitres :

➤ Le premier chapitre est dédié à une revue bibliographique sur le phénomène de la corrosion et, un aperçu sur les plantes étudiées avec un résumé tabulaire de certaines études antérieures.

➤ Le second chapitre aborde la méthodologie expérimentale adoptée dans la présente étude. Les dispositifs expérimentaux utilisés pour l'extraction et pour l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M par les extraits étudiés. Le traitement de données expérimentales a été, également, décrit.

➤ Les résultats obtenus et leurs interprétations ont fait l'objet de trois chapitres :

➤ Le troisième chapitre synthétise les résultats de l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M par l'extrait éthanolique de la plante *Citrullus Colocynthis*. Ouvrant ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus suite à l'étude de l'effet de la concentration et du temps d'immersion. Une caractérisation de l'extrait par GC-MS a été également étudiée, ainsi qu'une caractérisation de la surface par MEB-EDX en l'absence et en la présence de l'inhibiteur

➤ Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus de l'évaluation de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans une solution de HCl 1M par l'extrait alcoolique de feuilles *Rumex Nervosus* : notamment effet de la concentration et du temps d'immersion. Au cours de ce chapitre une étude thermodynamique a été également menée.

➤ Le cinquième chapitre et le dernier, regroupe les résultats liés à l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de l'extrait éthanolique de la plante *Catha Edulis* contre la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M et ce, en prenant en compte l'effet des paramètres suivant : La variation de la concentration et du temps d'immersion. Ce chapitre comporte également des résultats issus des calculs théoriques et ceux liés à l'étude de l'effet de la concentration. L'effet de synergie entre l'extrait étudié et le KI contre la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M a été également mené.

CHAPITRE I :

Synthèse bibliographique

Introduction

La corrosion des métaux est un phénomène coûteux qui trouve son origine dans la découverte des métaux [13], [14], [15]. La corrosion est définie comme la dégradation progressive des propriétés des métaux/matériaux causée par des réactions chimiques ou électrochimiques avec le milieu environnant [16], [17]. Fontana décrit plutôt la corrosion comme le processus inverse de la métallurgie extractive, il se produit parce que les formes métalliques de base sont thermodynamiquement moins stables par rapport à leurs minerais correspondants. Le fait que les métaux subissent la corrosion pourrait être la conséquence naturelle de leur résistance temporaire à l'état métallique. Afin d'arriver à forme métallique à partir de leur état d'origine (minerais), le système a besoin d'un apport énergétique obligatoire, ce qui serait par la suite inversée par le biais de la progression de la corrosion [18], [19], [20].

Lorsque le métal s'unit avec son environnement, le phénomène de la corrosion peut avoir lieu causant ainsi sa dégradation. En général, les métaux se dégradent lorsqu'ils sont en contact avec l'humidité/l'eau (H_2O), les bases ($NaOH$, $CaCO_3$, $NaHCO_3$, etc.), les acides (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , etc.), les sels ($NaCl$), les produits chimiques liquides, les produits de polissage agressifs pour les métaux et les gaz (formaldéhyde, ammoniac et gaz sulfureux [17], [21]. Les non-métaux, comme les surfaces en plastique, peuvent se fissurer ou gonfler, le granit peut s'éroder, le bois peut se fendre ou se décomposer et le ciment Portland peut s'effriter, la notion de "corrosion" ne se limite pas aux sur les métaux [17], [21], [22].

Les études sur la corrosion sont divisées en trois catégories :

- Des études économiques, y compris les pertes directes / indirectes.
- Des études relatives à la sécurité amélioration de la sécurité des instruments/équipements en fonctionnement.
- Des études relatives à la conservation des matériaux / ressources métalliques.

Il est à indiquer que l'ensemble de ces études convergent vers les mêmes constats.

La corrosion peut être provoquée diverses défaillances, notamment dans les bassins de pression, les réservoirs de chaudière, les conteneurs de produits chimiques agressifs et nocifs, les pales de turbines/moteurs, les pièces d'avion, les ponts et les dispositifs d'acheminement automobile. Les pertes dues à la corrosion ne se limitent pas aux métaux, mais influent également sur plusieurs autres composantes l'eau, l'énergie et les efforts manuels déployés pour fabriquer et concevoir les structures métalliques [23], [24].

Des règles appropriées de la prévention contre la corrosion permettent d'éviter divers dommages, et perte économiques et de ressources et de préservier les composantes écologiques [2], [25].

Le problème de la Corrosion est un sujet intéressant de recherche interdisciplinaire car il combine les sciences des matériaux, chimie, la physique, la métallurgie et le génie chimique. La corrosion est causée par l'action chimique et électrochimique de l'environnement sur les métaux et les alliages. La corrosion métallique aqueuse est le type de corrosion le plus courant, dans lequel le matériau est un métal ou un alliage et l'environnement est une solution aqueuse. Les conséquences sont importantes dans de nombreux domaines, notamment dans l'industrie : arrêts de production, remplacement de pièces corrodées, accidents, risques de pollution sont autant d'événements courants aux conséquences parfois graves [20], [26].

Les ingénieurs considèrent la corrosion comme le phénomène de détérioration d'un matériau ou de ses propriétés, cela est dû des réactions chimiques avec l'environnement. Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu. Il détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels utilisent également la corrosion. Par exemple, l'anodisation de l'aluminium est l'oxydation des surfaces métalliques pour former un film d'oxyde décoratif qui les protège contre la corrosion atmosphérique [27].

La corrosion des métaux est un phénomène dans lequel les métaux et les alliages ont tendance à se corroder à nouveau lorsqu'ils sont exposés à des réactifs chimiques et à des substances présentes dans l'atmosphère [16], [19].

Dans le concept de la protection contre la corrosion, les inhibiteurs restent une méthode privilégiée pour protéger les métaux et les alliages dans des environnements agressifs. en raison de la préoccupation croissante pour la protection de l'environnement, les chercheurs s'intéressent de près à l'utilisation de produits naturels comme source d'inhibiteurs de la corrosion des métaux. Si ces produits suscitent un tel intérêt, c'est avant tout en raison de leur accessibilité, de leur faible coût, de leur respect de l'environnement et de leur richesse en composés bioactifs, ce qui justifie leur pouvoir inhibiteur indéniable [28].

I. Corrosion et inhibition de la corrosion

I.1. Phénomène de la corrosion

La corrosion métallique est la tendance des métaux et des alliages à revenir à leur état d'origine d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stable dans le milieu environnant lorsqu'ils sont exposés à des réactifs chimiques ou à des agents atmosphériques . La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut prendre plusieurs formes : uniforme, localisée, etc., et peut être causée par une variété de processus, chacun définissant un type de corrosion spécifique [29].

I.2. Facteurs de la corrosion

Le phénomène de la corrosion est causé par une variété de facteurs qui peuvent être classés en quatre catégories. Le tableau (1) regroupe les dits facteurs par nature.

Tableau 1. Principaux facteurs de la corrosion

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs Métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
	- Composition de l'alliage		
- Concentration en réactif	- Procédés d'élaboration	- Etat de surface	- Vieillessement
- Teneur en oxygène	- Impuretés	- Forme des pièces	- Tensions mécaniques
- pH du milieu	- Traitement thermique	- Emploi d'inhibiteur	- Modification des revêtements
- Température		- Procédés d'assemblage	protecteurs
- Pression	- Traitement mécanique		

Dans ce qui suit, nous expliquons de manière détaillée ces facteurs ainsi que leurs influences.

• Effet de l'acidité

Le pH de l'électrolyte influe la sensibilité du matériau à la corrosion. L'agressivité du milieu est augmentée par une concentration élevée en protons dans la solution, ce qui modifie l'équilibre des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion s'accélère lorsque le pH du milieu baisse [30].

• Effet de l'humidité

Il est vrai que l'humidité est l'un des principaux agents de la corrosion des métaux. La détérioration commence et devient importante lorsque l'humidité dépasse 60 %. Non seulement l'humidité dégrade les métaux, d'autres agents également peuvent être favoriser ce phénomène [31] :

- Température élevée : Plus la température est élevée, plus la vitesse de corrosion s'accroît.
- La proximité de milieu marin : les zones côtières ont une plus forte concentration en sel dans l'environnement, entraînant une détérioration plus importante des métaux.
- Pollution industrielle : Dans ces zones, la teneur en dioxyde de soufre est élevée.

• Effet de la salinité

Les chlorures sont des ions agressifs qui provoquent fréquemment une corrosion localisée. Leur présence en solution a deux effets complémentaires : d'une part, leur concentration provoque une acidification du milieu, et d'autre part, la salinité influence la conductivité du milieu aqueux [3], [21].

• Effet de la température

Les augmentations de température accélèrent généralement la corrosion car elles réduisent les domaines de stabilité des métaux et accélèrent les cinétiques de réactions et des transports. Cependant, selon l'environnement corrosif dans lequel se trouve le matériau, l'importance de son influence varie [32].

I.3. Types de corrosion

La corrosivité d'un métal est liée à sa structure, et à sa composition. La prévention de la corrosion serait plus pratique que son élimination [33]. Compte tenu de l'importance de l'environnement dans la corrosion, ses mécanismes peuvent être aussi divers que les environnements auxquels le matériau sera exposé, ce qui rend difficile à les appréhender. La corrosion est causée par des facteurs tels que la réactivité des métaux, la présence d'impuretés, d'humidité, des gaz tels que le dioxyde de soufre et le dioxyde de carbone, et la présence d'électrolytes tels que les ions hydrogène présents dans des solutions acides [26].

La prévention et le retardement de la corrosion visent à résoudre ces problèmes. Le tableau 2 décrit brièvement les différents types de corrosion qui dépendent de l'environnement entourant le matériau, du type de matériau ou de la réaction chimique [34], [35].

Tableau 2 : Types de la corrosion

Types de la corrosion	Description
1. Corrosion uniforme	Détérioré toute la surface du métal
2. Fissuration par corrosion galvanique	Se produit lorsqu'il y a des différences potentielles entre matériaux
3. Corrosion par piqûres	Se produit en raison d'attaques aléatoires sur des parties particulières de la surface du métal pour former des fosses. La fosse agit comme l'anode, tandis que la partie non endommagée du métal est la cathode
4. Corrosion sous contrainte	C'est une forme complexe de corrosion, qui survient en raison de l'application de contraintes et d'un environnement corrosif
5. Fatigue-corrosion	Une combinaison de contraintes cycliques et de corrosion
6. Corrosion intergranulaire	La corrosion se produit sur ou près joints de grains d'un métal.
7. Corrosion caverneuse	Cette corrosion est due au piégeage de liquide corrosif entre les interstices du métal.
8. Corrosion par érosion	Corrosion liée à la présence d'un flux, elle est due au mouvement de liquides corrosifs à la surface métallique.
10. Corrosion par frottement	Une forme d'érosion-corrosion, qui montre l'effet combiné de la corrosion et du fretting du métal.

II. Prévention de la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs

Les inhibiteurs de la corrosion sont une approche de lutte contre la corrosion des métaux, Son unicité vient du fait que le traitement anticorrosion est appliqué au milieu corrosif plutôt qu'au métal lui-même [28], [34].

Un inhibiteur, selon la norme ISO 8044, est une "substance chimique ajoutée au milieu à une concentration choisie pour son efficacité; cela se traduit par une diminution de la vitesse de corrosion des métaux sans modifier de manière significative la concentration de tout agent corrosif contenu dans agressif milieu [36].

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. La "National Association of Corrosion Engainées (NACE)" a adopté ce qui suit : "Un inhibiteur est une substance qui, lorsqu'elle est ajoutée à faible concentration à un environnement, retarde la corrosion" [37].

II.1. Caractéristiques des inhibiteurs

En général, un inhibiteur doit [38] :

- Réduire la vitesse de corrosion du métal sans affecter ses propriétés physico-chimique ou mécanique.
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu.
- Etre stable aux températures d'utilisation.
- Etre efficace à faible concentration.
- Etre compatible avec les normes de la non-toxicité.
- Etre d'un prix abordable.

II.2. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de la corrosion n'ont pas un mode d'action unique. Différents mécanismes d'action peuvent régir le comportement d'un même composé. Ils sont imposés par l'environnement corrosif et le métal à protéger. Quel que soit le mécanisme par lequel l'inhibiteur de corrosion agit, quelques considérations s'appliquent à tous les inhibiteurs de la corrosion [39], [40] :

- La corrosion étant essentiellement un processus électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut intervenir qu'à l'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption d'espèces sur des surfaces en phase solide et transfert de charges électroniques).
- L'inhibiteur de corrosion ayant peu de chances d'intervenir dans le processus de transport des espèces électro actives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est fréquemment recherché à proximité immédiate de la surface métallique (en contact avec le métal)

❖ L'action d'un inhibiteur de la corrosion peut être décrite comme :

- La formation d'une barrière entre le métal et l'environnement corrosif.
- Le renforcement d'une barrière préexistante, généralement liée à une couche d'oxyde ou d'hydroxyde, que se forme naturellement.
- La formation d'une barrière résultant de l'interaction de l'inhibiteur de la corrosion avec une ou plusieurs espèces de l'environnement corrosif ; ce mécanisme est également propre aux milieux alcalins ou neutres.

II.3. Comportement des inhibiteurs dans les milieux acides

De nombreuses surfaces métalliques peuvent être considérées comme exemptes de toute couche protectrice dans ce type d'environnement (oxyde, hydroxyde) [41]. Cependant, il convient de rappeler qu'il peut être recouvert d'hydrogène atomique adsorbé de manière plus ou moins homogène, entraînant au cours du temps la formation couches de produits de la corrosion insolubles dans le milieu acide. Les mécanismes décrits ci-dessus négligent fréquemment toute couche superficielle préexistante [42]. Les molécules de type organique sont les inhibiteurs les plus couramment utilisés en milieu acide. Ces inhibiteurs fonctionnent en s'adsorbant à la surface des métaux avant d'intervenir dans les processus de réaction de corrosion pour les ralentir.

Des liaisons électrostatiques ou chimiques peuvent se former entre les espèces adsorbées et la surface métallique, avec la possibilité de développer des complexes de coordination du mélange avec la surface [43].

❖ Liaison électrostatique

Les propriétés d'une telle liaison sont définies par la charge de la surface et de l'inhibiteur, comme suit :

• Charge de la surface :

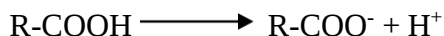
Elle est directement liée au potentiel de charge nulle du métal (EZC) : à ce potentiel, le métal n'a pas de double couche ionique à sa surface, sa charge est nulle, et l'attraction coulombienne n'existe pas. La charge portée par un métal, qu'elle soit positive ou négative, devient de plus en plus importante au fur et à mesure que l'on s'éloigne d'EZC [44].

La compréhension de l'EZC doit donc permettre de prédire à la fois la nature des ions adsorbables, en fonction de leur charge, et la force de liaison inhibiteur-surface, qui doit être,

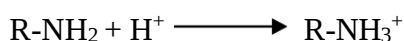
dans certaines limites, dépendante de la grandeur $E_{\text{corr-EZC}}$, où E_{corr} est le potentiel de la corrosion (à l'abandon) du métal considéré en l'absence d'inhibiteur [45].

• Charge de l'inhibiteur

Dans le milieu corrosif, l'inhibiteur peut exister sous forme moléculaire ou ionique. La forme ionique peut résulter de la dissociation des molécules [46], [47]:



Ou de la protonation :



L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarité (moment polaire), une molécule non polaire étant incapable de s'adsorber électrostatiquement. L'adsorption des ions (généralement des anions) à la surface métallique modifie sa charge et peut faciliter l'adsorption d'ions inhibiteurs (généralement des cations). Ce mécanisme explique certains phénomènes synergiques observés lors de l'utilisation simultanée de plusieurs inhibiteurs. Ainsi, l'adsorption des ions Cl^- facilite l'adsorption des ammoniums quaternaires. La "quasi-réversibilité" de l'adsorption électrostatique est une propriété importante. Un inhibiteur qui agit de cette manière peut toujours être désorbé même avec l'augmentant de la température, en lavant vigoureusement la surface, etc [48].

• Liaison chimique

Cette liaison se produit via un centre actif de la molécule inhibitrice. Ce centre jouera le rôle de donneur d'électrons pour un atome métallique de la surface par exemple (paire d'électrons libres sur l'atome d'azote) [30]. La densité électronique autour du centre, peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif (exemple ; l'atome d'azote), considérant ainsi les liaisons covalentes entre les atomes donneurs et les atomes métalliques. Les amines cycliques sont généralement de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques et ce, pour la même raison. Dans les molécules des inhibiteurs les atomes N, S, P et O sont les principaux centres actifs [49],[50].

• Effet de la structure de la molécule

De nombreuses études ont été menées sur la relation entre la nature des constituants des composés organiques et l'efficacité inhibitrice des molécules obtenues, avec des résultats mitigés. Malgré cela, certaines corrélations entre les propriétés physiques des molécules et le pouvoir inhibiteur ont été découvertes [51] :

- L'efficacité inhibitrice d'une substance organique peut être liée aux constantes de Hammett et de Taft, qui sont utilisées en chimie organique en solution.
- Une molécule organique peut être dotée d'un facteur d'hydrophobicité, qui contribue à l'effet inhibiteur [52], [53].
- Enfin, la force d'interaction entre le centre actif de la molécule inhibitrice et les atomes (ou ions) de la surface a été calculée en utilisant le concept de Pearson pour les interactions moléculaires : concept HSAB (acides et bases durs et mous) de base (B) et d'acides (A) durs (D) ou mous (M). Selon le degré d'oxydation, le métal se comportera comme l'un des réactifs (AB, BM, AD ou AM) et aura des interactions plus fortes avec les ions conjugués (AMBM ou ADBD) [50], [54].

• Effet de la charge de la surface

Contrairement à ce qui a été dit dans le cas des espèces organiques chargées électriquement, l'efficacité d'adsorption des molécules organiques neutres tend à être maximale au voisinage du potentiel de charge nulle [55]:

- La mouillabilité de la surface est minimale à ce potentiel [56].
- Lorsque la double couche ionique existe, les molécules organiques inhibitrices sont déplacées par les molécules d'eau du solvant, de constant diélectrique élevé, attirées par le champ électrique [57].

• Complexes en surface

Les complexes de surface sont constitués de composés organiques bi- ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), dont les centres actifs (azote, phosphore, oxygène...) sont adsorbés avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface [58].

II.4. Classes des inhibiteurs

Les inhibiteurs de la corrosion peuvent être classés de différentes manières. Ils sont généralement classés selon leur domaine d'application, la formulation du produit (inhibiteur organique, inhibiteur inorganique), la nature de la réaction électrochimique (inhibiteur cathodique, anodique ou mixte) ou le mécanisme réactionnel (adsorption et/ou formation de film) [40], [59]. La figure (1) regroupe les données relatives à cette classification.

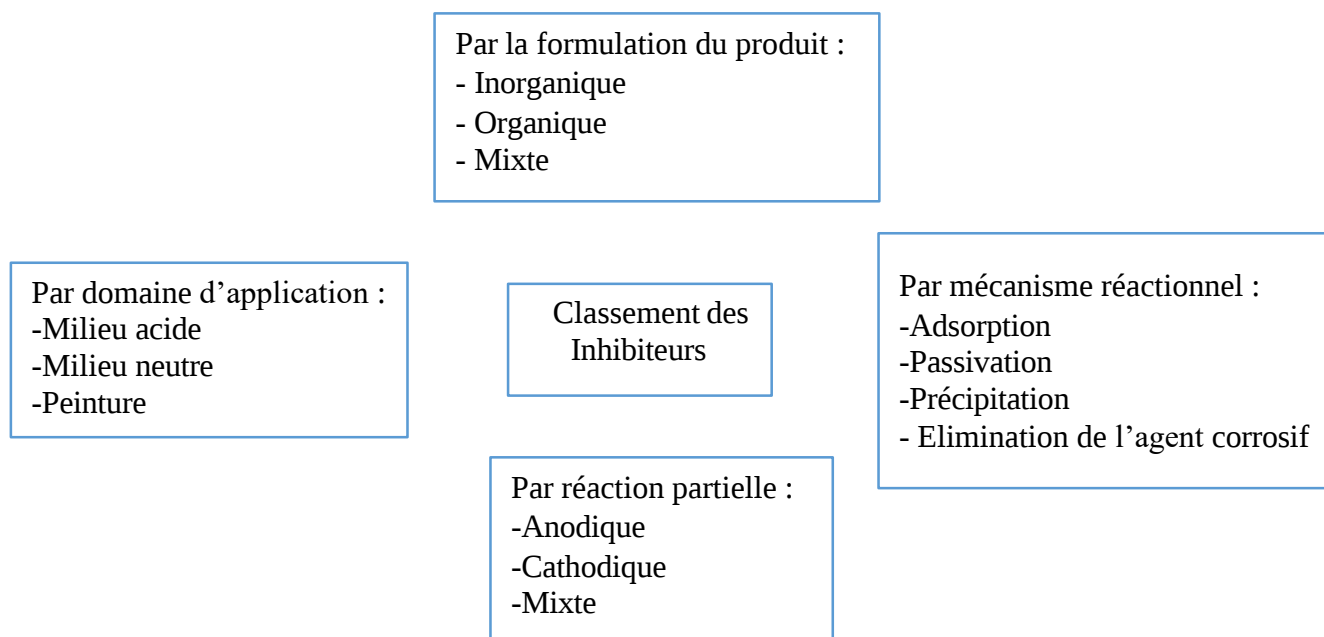


Figure 1: Classement des inhibiteurs de corrosion [59].

II.5. Mécanismes d'adsorption

Dans une solution acide, l'adsorption à la surface métallique est généralement la première étape de l'action d'un inhibiteur [60].

Les inhibiteurs adsorbés fonctionnent sur la base de l'effet de blocage géométrique de leurs composés, ce qui réduit la zone de réaction à la surface du métal. Ils peuvent également agir en modifiant les barrières énergétiques moyennes pour l'activation des réactions anodiques et cathodiques via l'effet électro-catalytique de leurs composés ou produits de réaction. En effet, les interactions mutuelles de toutes les substances présentes à l'interface se traduisent par l'adsorption d'ions ou de molécules à aux surfaces métalliques immergées dans une solution. Celles-ci comprennent les interactions électrostatiques et chimiques de surface avec l'adsorbat, ainsi que les interactions adsorbat-adsorbant et adsorbate-solvant [61], [62].

• Type d'adsorption

L'adsorption physique et la chimisorption sont les deux principaux types d'interaction qui décrivent l'adsorption de composés organiques. La nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte influencent ces deux types d'adsorption [35].

• Physisorption

Les forces de Van der Waals ou forces électrostatiques entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface métallique chargée électriquement provoquent une

adsorption physique. La position du potentiel de corrosion du métal par rapport à son potentiel de charge nulle détermine la charge du métal (E_0). L'adsorption des cations est favorisée lorsque le potentiel de corrosion de ce métal est inférieur à E_0 ; à l'inverse, les anions sont adsorbés lorsque le potentiel de corrosion de ce métal est dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 [63] .

L'adsorption est plus compliqués dans les produits naturels, comme les huiles essentielles ou les extraits de plantes, car les composés qui composent ces produits ne sont pas complètement ionisés, et contiennent plutôt des atomes hétérogènes qui forment des centres d'attraction. Ils fournissent des surfaces chargées qui s'attirent à la surface du métal et forment un film ou une couche protectrice. Il sert soit à le protéger des ions corrosifs, soit à préparer des surfaces d'adsorption pour ces ions corrosifs dans la solution comestible [64].

• Chimisorption

L'adsorption chimique est souvent rare dans le cas de l'utilisation de produits naturels comme inhibiteurs de la corrosion, et cela en raison de ce qui a été expliqué dans la section précédente. Ce type de mécanisme par lequel le phénomène d'inhibition est expliqué comprend l'échange de paires d'électrons entre la surface du métal et les centres actifs des composants chimiques des extraits botaniques [65].

L'adsorption chimique est caractérisée par une grande énergie d'activation, et donc la tendance à former ce type d'adsorption augmente lorsque les électrons sont moins liés à l'atome donneur.

La présence d'électrons libres, tels que ceux que l'on trouve dans les anions, les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou les systèmes d'électrons associés à des doubles, triples liaisons ou cycles aromatiques, favorise le transfert électronique. Parce qu'une molécule organique peut s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement ou négativement, la présence d'une liaison insaturée peut être très bénéfique pour ses effets inhibiteurs en milieu acide [66].

Dans ce contexte, l'isotherme de Langmuir est souvent utilisée pour modéliser l'adsorption de molécules inhibitrice dans des domaines tels que la chimie, la physique des surfaces et la science des matériaux. L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par équation suivant [67]:

$$\frac{C_{inh}}{\theta_r} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Eq. 1}$$

Où C est la concentration de l'inhibiteur, θ_r est le taux de recouvrement, K_{ads} est la constante d'adsorption, et K_{ads} est la constante d'équilibre de Langmuir, qui dépend de la température et des paramètres du système.

D'un autre côté, l'énergie libre standard d'adsorption est cruciale pour comprendre le mécanisme d'adsorption ; et il a été obtenu par K_{ads} en utilisant l'équation suivante [68] :

$$\Delta G^\circ_{ads} = -2.303 RT \log(55.5 K_{ads}) \quad \text{Eq. 2}$$

Où R est la constante uniforme des gaz, T représente la température absolue et 55,5 définit la concentration d'eau dans la solution (mol/L).

L'isotherme de Langmuir contient plusieurs hypothèses clés. Pour commencer, elle suppose que les molécules adsorbées sont uniformément réparties sur la surface et qu'il n'y a aucune interaction entre elles. De plus, elle suppose que les molécules adsorbées ne réagissent pas chimiquement avec la surface et qu'il n'y a pas de changement significatif dans le volume ou la structure de la surface tout au long du processus d'adsorption. L'isotherme de Langmuir peut être utilisée pour déterminer des paramètres critiques tels que la capacité d'adsorption maximale et la constante d'équilibre[69].

II.6. Acier au carbone : un aperçu

L'acier au carbone est un matériau d'ingénierie et de construction bien précieux, compte tenu de sa vaste gamme d'application, en raison de sa bonne résistance mécanique et de son prix relativement bas. L'acier au carbone ordinaire est utilisé dans une grande variété d'applications et est utile dans une variété de techniques économiques de formage des métaux (en particulier le pressage). Ces matériaux combinent la facilité de production avec une résistance adéquate, ainsi que d'excellentes caractéristiques de finition de surface. Malgré les propriétés mentionnées précédemment, l'acier au carbone, comme la plupart des métaux, est sensible à la corrosion et a tendance à revenir à son état naturel [2],[17].

L'exposition à des milieux corrosifs, tels que des milieux acides ou alcalins, crée une solution électrolytique qui forme un circuit électrique où le métal est le pôle de l'anode et le mouvement des ions et des électrons augmente en augmentant la température et en les immergeant continuellement dans ce type de solution [70].

Le lavage à l'acide, souvent utilisé dans les opérations de décalaminage et de décapage dans les applications industrielles, implique principalement l'utilisation d'acides agressifs tels

que HCl, ce type de milieu peut provoquer une corrosion des structures métalliques, et en fait une charge matérielle et financière [71].

La figure 2 représente le diagramme de Pourbaix du système fer-eau, qui décrit la stabilité de l'acier en milieu aqueux. Les potentiels en fonction du pH sont représentés sur ce diagramme [72].

Trois régions distinctes peuvent être vues dans ce diagramme, à savoir celles de la corrosion, de la passivation et de l'immunité. La corrosion représente la dissolution du métal dans la solution, ce qui entraîne la formation de sels ou d'hydroxydes (solubles). Dans la zone de passivation, le métal est protégé par une isolation mécanique via un film de surface. La zone exempte de corrosion est représentée par la région d'immunité [73].

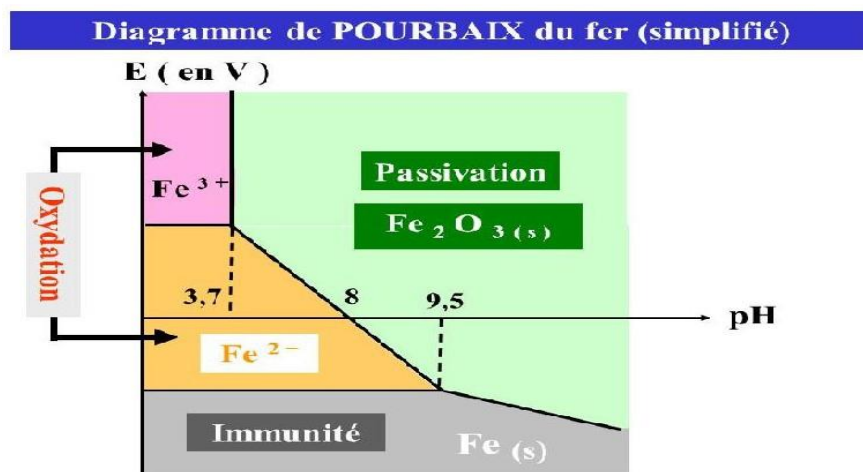


Figure 2: Diagramme de Pourbaix d'équilibre d'E-pH du système fer-eau [73]

II.7. Utilisation des plantes pour l'inhibition de la corrosion

La corrosion est plus qu'un phénomène naturel inévitable ; la chimie de la corrosion évolue à un rythme rapide et chaque processus chimique est considéré de manière très critique de point de vue de la sécurité, de l'impact environnemental et de l'économie. L'une des méthodes de lutte contre la corrosion consiste à utiliser des inhibiteurs qui réduisent les taux de corrosion au niveau souhaité avec un impact minimal sur l'environnement. Le domaine des inhibiteurs de la corrosion est en plein changement du point de vue de la compatibilité environnementale. Les agences environnementales de divers pays ont imposé des règles et des réglementations strictes pour l'utilisation et le rejet inhibiteurs [74].

La nouvelle recherche s'est concentrée sur l'utilisation de produits naturels tels que les plantes les déchets naturels comme solution au problème de la toxicité et du coût [75], et non seulement cela, mais a également donné aux produits végétaux une grande efficacité dans le processus d'inhibition, comme le montre le tableau 3.

Tableau 3: Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl

Inhibiteur	Type d'inhibiteur	Milieu corrosif	Acier	EImax (%)	Ref
Extrait méthanolique brut d'artemisia pal ens (Astéracée)	Mixte	HCl (1M)	Acier doux	96	[76]
Extrait de poivre noir et de sa pipérine isolée	Mixte	HCl (1M)	C38	95.8	[70]
Extrait de feuilles d'osmanthus fragan	Mixte	HCl(1M)	Acier au carbone	96,8	[77]
Extrait d'alcaloïdes de Retama monosperma (L.) Boiss	Mixte	HCl (1M)	Acier au carbone	94.42	[78]
Extrait de Mangue, orange, passion, anacardier	Mixte	HCl(1M)	Acier au carbone	95	[79]
Extrait de feuilles d'olives	Mixte	HCl(2M)	Acier au carbone	96	[80]

II.7.1. Utilisation des plantes du Maroc comme inhibiteur de la corrosion

L'environnement du Maroc est diversifié, reflétant les caractéristiques géographiques du pays, en particulier sa situation dans le sud de la Méditerranée, à une latitude subtropicale aux portes du désert [81]. Il est diversifié en termes de végétation et de plantes. Elles sont une source naturelle de certains médicaments traditionnels utilisés pour traiter de nombreuses maladies. Les extraits de plantes sont chimiquement riches en familles de composés chimiques tels que les alcaloïdes, les flavonoïdes, les polyphénols, etc [82].

L'utilisation de produits naturels tels que les extraits de plantes pour protéger les métaux contre la corrosion est un sujet important, et de nombreuses études ont été publiées sur l'utilisation des extraits de diverses plantes marocaines, qui sont répertoriées dans le tableau ci-dessous (Tableau 4).

Tableau 4: Plantes Marocaines utilisées comme inhibiteur de la corrosion

Plante	Partie utilisée	Métal	Milieu	Technique expérimentale	Année	Méthode d'extraction	Efficacité d'inhibition	Refesrnce
Retama monosperma (L.) Boiss.	Graines	C35E	HCl (1M)	Electrochemical	2015	Maceration par Methanol apresles etapespour extracteles alkaloids	94,42 à 400 mgL ⁻¹	[78]
Dwarf palm	Feuilles	L'acier doux	NaCl 3%	Electrochemical	2014	Soxhulit par Methanol	45,2à 0,5g/L	[83]
Salvia officinalis L.	Feuilles	le fer	H ₂ SO ₄ (0.5 M)	Electrochemical	2019	-Hydrodistillation - Macération Hydroalcoolique	70,58 49,70 à 4g/L	[84]
Black Pepper	Graines	C38	1.0 M HCl	Gravimétrique	2010	Maceration à chaud par l'eau	95,8 à 2g/L	[70]
Salvadora Persica	Les brindilles séchées	Ni–Cr dental alloys	the artificial saliva of Fuskuyama	Electrochemical	2021	Soxhlet par ethanol	84 à 1000 ppm	[85]

II.7.1.1. *Citrullus Colocynthis* :

Dans ce qui suit, nous donnerons un ensemble de données bibliographiques sur la *Citrullus Colocynthis*, dont son extrait éthanoïque serait utilisé comme inhibiteur de la corrosion.

➤ Les synonymes de la plante [86] :

- Arabe : حنظل, حدج
- Barebère : Taberka ,Tefersite, Tadjellet.
- Français : coloquinte, Chicotin.
- Anglais : colocynth, bitter Apple, Bitter gourd.
- Allemand: bitterzitzulle. Bitterapfel
- Inde: tunmba ou gartoomba
- Italien : coloquintida popone amaro coloquinte

➤ Taxonomie

Selon la classification APG IV, le *Citrullus Colocynthis* (L.) Schrad est classé comme suit [87] :

- Division: Angiosperms
- Branch of the True Dicotyledons
- Rosidae branch
- Fabidae branch
- Order: Cucurbitales
- Family: Cucurbitaceae
- Genus: *Citrullus*
- Species: *colocynthis*

Le *Citrullus colocynthis* appartient à la famille des Cucurbitacée, qui s'appelle en arabe Al-Handal, il s'agit d'une plante qui apparaît à première vue comme un melon d'eau. Le melon amer (*Citrullus colocynthis*) pousse pendant les saisons d'automne. Il n'est pas irrigué en abondance. Il pousse sur les pentes des montagnes et sur les bords des vallées [88].

Il a été démontré récemment que le melon amer est utilisé pour traiter la constipation chronique et aiguë. Le fruit est gros, de forme sphérique, semblable à une orange en forme et en taille, de couleur verdâtre avec des stries jaunes. Sa couleur vire au jaune à maturité et le fruit ne s'ouvre que s'il est écrasé. Il contient de nombreuses graines comprimées de forme ovale, de couleur brun jaunâtre [89].

Le fruit a une pulpe très amère et spongieuse. Il pousse naturellement dans diverses régions du Royaume du Maroc, notamment au sud du Sahara marocain, dans d'autres pays arabes du Golfe, et dans les pays du bassin méditerranéen. Il est connu sous plusieurs noms, comme amertume, shri, sadi, Hadj, amertume des déserts, pomme amère, courge ou courge sauvage [90].

Le melon amer est utilisé depuis des centaines d'années. Les anciens Égyptiens utilisaient les fruits du melon amer pour traiter les cas de constipation, de fièvre et d'hydropisie comme boisson, ainsi que pour expulser les vers des intestins et soulager les douleurs visibles. Il comprenait un spray local pour les abcès du sein et des doigts, et pour traiter les brûlures comme une pommade, ainsi que contre les démangeaisons comme une poudre à pulvériser, pour rincer la langue, pour la gonorrhée comme une injection, et pour l'avortement avec une injection vaginale. Le melon amer était également utilisé pour traiter les maux de tête, le foie, l'anus, les urines sanglantes, les infections de la vessie, les vomissements, l'anémie, les infections osseuses et les tumeurs, l'huile de graines était également utilisée pour traiter quelques maladies [90], [91].

❖ Description botanique

Les feuilles poussent alternativement sur de longs pétioles. La chape foliaire mesure environ 5 à 10 centimètres de long et comporte 3 à 7 lobes. Le lobe moyen peut parfois avoir une forme ovale (Figure 3) [91].



Figure 3: Plante de la *Citrullus Coloconthis*

Les feuilles sont de forme triangulaire et présentent de nombreuses fissures. Les feuilles sont poilues et rugueuses, et elles ont des sinus ouverts. La face supérieure des feuilles est de couleur vert vif, tandis que la face inférieure est de couleur plus claire (Figure 3) [92].

Chaque plante de pommier produit de 15 à 30 fruits globuleux mesurant de 7 à 10 centimètres de diamètre. Le fruit a une peau verte avec des rayures jaunes et peut avoir des fruits jaunes. Les fruits mûrs ont une écorce fine et dure, tandis que les fruits ont une pulpe blanche molle qui est comprimée et remplie de graines ovales. Les graines sont d'environ 6mm

de diamètre lisses comprimées et de forme ovoïde ils sont situés sur le placenta, les graines sont d'une couleur claire jaune orange à brune foncée [92].

Cette plante a une grande racine vivace qui envoie vers des tiges longues minces anguleuses durs rugueuses, sa tige est de 0,5 à 1,5 m couchée ramifiée et hirsute [91], [93].

❖ Distribution géographique

La *Citrullus colocynthis* est une plante du désert qui a une longue histoire en tant que plante médicinale précieuse et source d'huile. Depuis environ 4000 avant JC, ses petites graines ont été trouvées dans plusieurs sites égyptiens, libyens et du Proche-Orient [94].

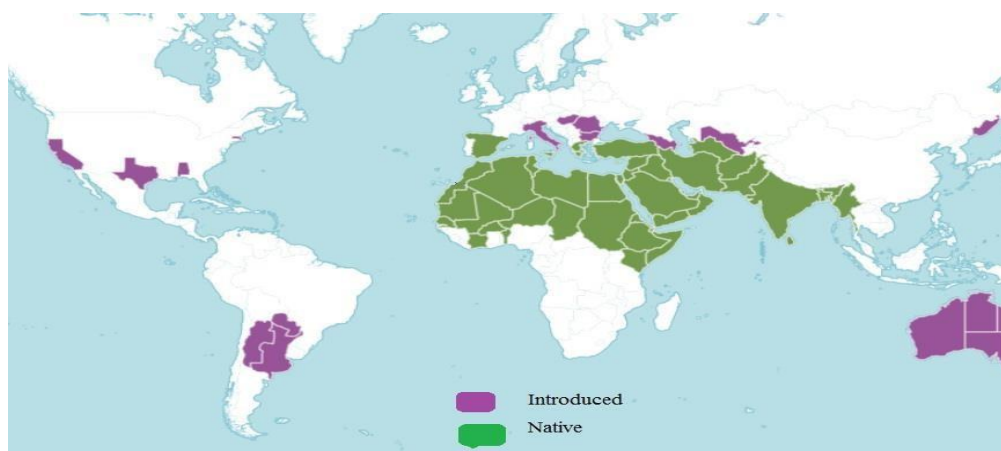


Figure 4 : Distribution de *Citrullus Colocynthis* dans le monde [94]

Ce type de plante est répandu dans de nombreux pays (Figure 4), par exemple le Maroc, le Yémen, l'Afghanistan, l'Algérie, l'Assam, le Bangladesh, le Bénin, le Burkina, les îles Canaries, le Cap-Vert, le Tchad, Chypre, Djibouti, l'Égypte, l'Érythrée, l'Éthiopie, la Grèce, le Golfe. États-Unis, Inde, Iran, Irak, Côte d'Ivoire, Kenya, Koweït, Liban-Syrie, Libye, Mali, Mauritanie, Myanmar, Niger, Oman, Pakistan, Palestine, Arabie Saoudite, Sénégal, Sicile, Sinaï, Socotra, Somalie, Espagne, Sri Lanka, Soudan, Tunisie, Turquie, Turkménistan, Sahara Occidental [95].

Au Maroc, ce type de plante est répandu dans les zones désertiques, Il peut être trouvé dans une variété d'endroits, allant du nord-ouest (Tanger) aux zones désertiques du sud-est de (Rashidiya) et des plaines de l'Atlas [96], [97] .

❖ Analyse des composants chimiques

La *Citrullus Colocynthis* est le principal composant de la pulpe du fruit de la plante de melon amer (le composant amer jusqu'à 14 pour cent). La *Citrullus Colocynthis* (résine), la pectine et le mucilage sont tous présents. L'huile fixe (17 %) et l'albumine sont également présentes dans les graines (6 %). De plus, la teneur en huile des graines varie de 17 à 19 %.

Le melon amer, contient également de l'acide linoléique dans des proportions de 67 à 73 %, de l'acide oléique dans des proportions de 10 à 16 %, de l'acide stéarique dans des proportions de 5 à 8 % et de l'acide palmitique dans des proportions de 9 %, 12% pour cent. Les graines ont également une forte concentration d'arginine et de tryptophane. Les acides aminés soufrés ont été également trouvés dans le melon amer.

Le tableau 5 contient quelques études qui se sont concentrées sur les composants chimiques de l'extrait de cette plante :

Tableau 5 : Quelques études des composants chimiques de *Citrullus Coloconthis*

N°	partie utilisée	Type d'extrait	Méthode d'identification	Maine constituants	Ref
1	Rains	Extrait Ethanolique	GC-MS	Tétrachoroethelen 95,1% Chlorure de méthylène 83,6% Acide n-hexadécanoïque 55,3% Hexanol 53,6% Trans- α -cyanocinnamate d'éthyle 63,4%	[87]
2	Graines	Huile	GC-MS	Linoléique (70,7 %), Oléique (10,9 %), palmitique (8,3 %)	[98]
3	Graines	Extrait	GC-MS GC-FID.	Acide linoléique (75%), acide palmitique (8%), acide stéarique (5%), acide oléique (9%).	[99]

❖ Utilisations traditionnelles

Aujourd'hui, dans certains pays, cette plante malgré sa toxicité à des doses importantes, est largement utilisée dans la médecine traditionnelle.

Le *Citrullus Coloconthis* a toujours été utilisé comme purgatif, comme en témoignent des traces dans les écrits égyptiens, notamment le papyrus Ebert de 1600 av. J.-C., qui mentionne le *Citrullus Coloconthis*. Il a été également inclus dans les pharmacopées française et anglaise en 1949 et 1963, respectivement.

L'utilisation traditionnelle de produits amers pour traiter l'hyperglycémie a accordé sa réputation d'antidiabétique.

Cependant, ces applications "traditionnelles" peuvent entraîner des intoxications. La distinction entre effets bénéfiques et effets toxiques n'est pas toujours claire [100].

Dans l'une des études, qui comprend une étude analytique des Plantes toxiques à usage médicinal du pourtour méditerranéen, la plante de melon amer a été décrite comme provoquant une toxicité pour le système digestif, la raison de sa toxicité est due à sa teneur en triterpènes tétra cycliques, Cucurbitacines et (Cucurbitacées) Glycosides.

Certaines études ont également confirmé le bon côté des extraits de melon amer et sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 6: Activité biologique des extraites de la *Citrullus Coloconthis*

N°	Part utilisée	Méthode d'extraction	Espèces de bactéries	Concentration	Résultats	Ref
1	Feuilles et fruits	Macération par l'eau distillée et éthanol	Souches <i>Staphylococcus aureus</i>	extrait aqueux	Diamètre de la zone d'inhibition	[101]
				5 2,5 extrait éthanolique	6 mm 0 mm 12 mm 12mm	
2	Toutes les parties de la plante	Macération par eau distillée et acétone diluée au 4/3	Gram (+) cocci Gram(-) bacille Levure	0,10 – 6,50 mg/ml	Tous les organes végétaux ont montré une activité antibactérienne contre toutes les souches testées. Les bacilles à Gram négatif étaient plus sensibles que les bacilles à Gram positif.	[88]
3	Grains	Extraction hydroalcoolique	Gram (+) - <i>Staphylococcus aureus</i> <i>Streptococcus pyogenes pneumoniae</i> Gram(-) - <i>Hafnia alvei</i> - <i>S. saprophyti</i> - <i>Acinetobacter baumannii</i> - <i>enterococcus faecalis</i> - <i>proteus mirabilis</i> - <i>serratiamarc</i>	12,5 - 400 ppm	CMI/MBC - <i>Staphylococcus aureus</i> 50/100 - <i>Streptococcus pyogenes</i> 50/100 - - <i>Streptococcus pneumoniae</i> 50/50 E,CE,CF, AM - <i>Hafnia alvei</i> 100/100 - <i>S. saprophyte</i> 100/200 - <i>Acinetobacter. baumannii</i> 50/100 - <i>Enterococcus faecalis</i> 50/100 - <i>Proteus mirabilis</i> 50/50 - <i>Serratiamarcescens</i> 100/200	[102]

II.7.2. Utilisation des plantes du Yémen comme inhibiteur de la corrosion

Le Yémen se caractérise par la diversité de son territoire qui se répartit entre les montagnes, les vallées, les plaines et le désert, ce qui le caractérise par sa diversité biologique et environnementale justifiée par la présence de nombreuses plantes [103] .

La population yéménite est étroitement liée aux plantes, car elles les utilisent pour diverses applications : nourriture, vêtements, et comme des médicaments tels que *Alathrob (Rumex Nervosus)*, *Lobant al Dakar (Boswellia Serrata)*, et elles sont également utilisées comme des amuses bouches, comme l'arbre à Qat (*Catha edulis*) pour les hommes, et la gomme arabique pour les femmes [104].

Alors que les Yéménites consomment des plantes, en particulier l'arbre de Qat, une grande partie des déchets de ses feuilles sont jetés, ce qui pourrait être utilisé pour réaliser des projets de valorisation tels que l'extraction de ses composants chimiques, que l'on retrouve dans de nombreux produits industriels ou encore la réalisation de tests pour s'assurer de ses propriétés médicinales et thérapeutiques [105].

Un certain nombre d'articles ont été publiés sur l'utilisation de certaines plantes yéménites comme inhibiteurs de la corrosion des métaux, ce qui peut être répertorié dans le tableau 7.

Les plantes étudiées dans ce travail sont la *Catha Edulis* et la *Rumex Nervosus* qui sont originaires de la région d'IBB du Yémen et ont une variété d'utilisations traditionnelles. Dans les sections suivantes, nous passerons en revue chaque plante en détail, en se concentrant sur leurs domaines d'utilisation, et les méthodes d'extraction des composés chimiques présents dans ces plantes.

Tableau 7 : Exemples de plantes yéménites utilisées comme inhibiteurs de corrosion

Plante	Partie utilisée	Metal	Milieu	Technique expérimentale	Année	Méthode d'extraction	Efficacité d'inhibition	Ref
-Henna	Feuilles	-C37 -Al	-HCl -NaOH	-Perte de poids	2000	Maceration par 0.1 M HCl, 0.1 M NaOH, et 0.1 M NaCl	- 96 % - 99,8%	[106]
-Anis	Partie aérienne	dental amalgam alloy	artificial saliva media	- Courbes de polarisation -Perte de poids	2011	Soxhulit par n-Hexane	-93,52 -100	[107]
-Tarchonanthus camphorates -Pulicaria Jaubertii -Plectranthus montanus Benth	Partie aérienne	C38 steel	1M HCl	- Courbes de polarisation - Perte de poids	2018	Hydrodistillation	-96 - 94,8 - 95,7 -94,5 - 93,2 - 91,0	[2]
-Pimpinella Anisum	Grains	Acier doux	1.0 M HCl	-Courbes de polarisation - Perte de poids	2018	Soxhlet par : - water distillée -Hexane -Ethanol	-66,7 -78,5 -76,4	[71]
-Tribulus Terrestris	Feuilles et graines	Acier doux	1M HCl	- Courbes de polarisation -Perte de poids	2021	Maceration par -Ethanol -Hexane -water	-94,70 -98,81 -91,62 -69,83 -91,39 - 77,83	[108]

II.7.2.1. *Rumex Nervosus* Vahl

La *Rumex Nervosus* possède également d'autres noms à savoir: *Acetosa ellenbeckii* ; *Acetosa nervosa* (Vahl) ; *Rumex alismifolius* ; *Rumex ellenbeckii* [127] , au Yémen exactement à la ville d'IBB, il s'appelle Al-Athrab.

La *Rumex Nervosus* appartient à une famille Polygonaceae, elle tire son nom du mot latin pour fléchette, se référant à la forme de ses feuilles [128]. De plus, le genre *Rumex* contient plus de 200 espèces que l'on trouve dans les régions tempérées du monde, en particulier dans les régions nordiques.

Le nom *Rumex nervosus Vahl* a été mentionné dans de nombreuses études étudiant ses aspects biologiques et ses composants chimiques. Ces études confirment l'efficacité de son extrait alcoolique et aqueux et de ses huiles essentielles comme antibactérien et antifongique, car ils la contiennent des composés biologiquement actifs [129].

Jusqu'à présent, aucune étude n'a mentionné ou révélé un effet toxique relatif à l'utilisation de ladite plante.

Dans différents pays, les espèces de *Rumex* ont traditionnellement été utilisées comme antibactérien, anti-inflammatoire, anti tumoral, anti-dermatite, diurétique, tonique, laxatif, astringent dans le saignement des hémorroïdes, antirhumatismal, hépatoprotecteur, analgésique, antipyrétique, purgatif et vermifuge [127] .

Le genre *Rumex* a attiré l'attention de nombreux chercheurs en raison de ses phytoconstituants et de ses propriétés médicinales. Les extraits de ces plantes possèdent diverses activités pharmacologiques, notamment des propriétés anti-inflammatoires, antioxydantes, antitumorales, antibactériennes, antivirales et antifongiques [130].

❖ Distribution géographique

Cette espèce présente des caractéristiques particulières et son aire de répartition naturelle est l'Afrique tropicale, et la péninsule arabique.

Comme il ressort de la carte de sa distribution, cette plante est confinée à la péninsule arabique, y compris le Yémen, Oman, le Royaume d'Arabie Saoudite et certains pays du Moyen-Orient. Elle est également existante dans les pays d'Afrique tropicale (Figure 5) [131].



Figure 5 : Distribution de *Rumex Nervosus Vahl* [131].

Elle est cultivé au Yémen sur un large éventail de montagnes et de plaines, en particulier dans les régions de l'ouest et du centre, notamment Ibb, Taiz, Dhamar, Sana'a et Al Mahwit [132].

❖ Description de la plante

Les fleurs de la plante *Rumex Nervosus* sont groupées, dont la couleur est un mélange de rose et du rouge, tandis que d'autres sont roses à blanches ou roses à vertes, sa hauteur atteint un mètre, ses feuilles sont brillantes et elles sont comestibles. Les fleurs de la souche se rassemblent dans les têtes des branches et les feuilles charnues (Figure 6). Les graminées de la souche sont les parties utilisées et se présentent en grappes, tandis que les arbres de la souche vivent en groupes souvent adjacents les uns aux autres. L'herbe de la souche pousse, dans les montagnes et les vallées de Yafa', et dans les régions du Royaume et du Yémen [133].

Cette plante est considérée comme un arbre vivace et le bétail peut s'en nourrir. Il est possible de profiter de cette herbe en utilisant ses bâtons comme bois de chauffage, les abeilles se nourrissent des fleurs de la souche, et un miel de couleur foncée est récolté, même si le miel de la souche n'est pas célèbre, mais il est considéré comme l'un des bons types de miel [129].

❖ Analyse des composants chimiques

Un criblage phytochimique préliminaire a révélé la présence d'hydrates de carbone et/ou de glycosides, de stérols et/ou de triterpènes, de tanins catéchols, d'aglycones flavonoïdes et de glycosides flavonoïdes dans tous les organes étudiés, alors que les saponines n'étaient présentes que dans les feuilles et les tiges [134].

L'analyse CLHP des composés phénoliques a permis d'identifier et de quantifier vingt-quatre composés phénoliques (10 flavonoïdes, 12 acides phénoliques, catéchol et 14 pyrogallol), les principaux flavonoïdes étant l'hésperidine et la quercétin, et les principaux acides phénoliques étant l'acide gallique et le p- l'acide hydroxy benzoïque [135] .

Une étude de la teneur en minéraux a révélé que le potassium, le calcium, le phosphore, le fer et le magnésium sont abondants dans les parties aériennes de *Rumex Nervosus Vahl*, indiquant que la plante est une bonne source de ces minéraux. Le tableau 8 résume quelques études sur la plante *Rumex* [127], [136].



Figure 6 : Plante *Rumex nervosus*

Tableau 8 : Principes actifs contenus dans la plante *Rumex Nervosus*.

N°	Partie utilisée	Solvant utilise	Méthode de extraction	Résultats	Ref
1	Feuilles	Aceton , water , ethanol	Macération , 4 semaines à temperature ambient	<i>Rumex nervosus</i> est riche en métabolites secondaires comme les alcaloïdes, les flavonoïdes, les tanins, les stéroïdes, les glycosides cardiaques	[134]
2	Toutes les parties aériennes	Hydroalcoholic	Macération	<i>Rumex</i> se caractérise par l'accumulation d'antraquinones, de naphthalène-1,8-diols, de flavonoïdes et de stilbénoides.	[127]
3	Feuilles	Méthanol	Macération	L'analyse CG/SM révèle la présence d'acide palmitoléique (28,35 %) et d'acide palmitique (25,37 %) sous forme d'ester méthylique en tant que composants majoritaires.	[137]
4	Toutes les parties	Aqueous ,ethanol et butanol	Macération	<i>Rumex nervosus</i> (RN) contient de nombreux flavonoïdes, antraquinones, et l'acide gallique.	[138]

Via une méthode phytochimique ou la CPG-SM, les chercheurs ont généralement conclu que l'analyse chimique de l'extrait de plante *Rumex Nervosus* est riche en alcaloïdes, flavonoïdes et composés, anthraquinoniques, d'acide palmitoléique et d'acide palmitique comme le montre le tableau 9.

❖ Utilisations traditionnelles en médecine populaire

Rumex Nervosus est l'un des traitements les plus connus utilisés dans le passé pour le traitement de diverses maladies [139]. Ci-après bienfaits de ladite plante :

- La plante de *Rumex* permet à briser les calculs rénaux et de lubrifier les intestins, car elle traite la constipation.
- Elle prévient les nausées et les vomissements, car elle convient en cas de vertiges lors de voyages ou à bord de navires et de bateaux.
- Cette plante réduit la jaunisse chez les enfants et les adultes.
- Elle traite les maladies de la rate et réduit l'étendue des tumeurs de la rate.
- Elle débarrasse le corps des toxines, purifie le sang et active le foie.
- Elle traite les maladies intestinales et chroniques et est utile en cas de constipation, elle agit également pour expulser les vers.
- Traite certaines maladies de la peau telles que la variole et la rougeole.
- Ses graines sont trempées et utilisées pour traiter les morsures de scorpion et de serpent.
- La plante est utilisée dans les fractures d'attelle et comme pansement pour les plaies.
- Le moignon peut être utilisé comme cure-dent pour nettoyer les dents, car c'est un analgésique qui peut traiter les infections des gencives.
- Il agit comme un engrais du sol puisqu'il contient des éléments utiles et importants pour la croissance des arbres et la prévention de l'érosion du sol.

Malgré ses usages multiples en la médecine traditionnelle, cette plante n'éprouve pas de nombreuse étude scientifique.

II.7.2.2. *Catha Edulis*

Les synonymes de nom de la *Catha Edulis* sont: *forskalii*, *Catha glauca*, *Celestrus* (sic) *edulis*, *Methyscophyllum glaucum* [109].

Le Qat est le nom généralement utilisé pour la *Catha Edulis*, un arbuste dicotylédone à feuilles persistantes de la famille des Celastraceae également orthographié qat, kat, chat ou

ghat; Les Amharas l'appellent "ça" et les Gallas "Jimma" ; au Kenya, le Qat est connu sous le nom de « miraa » ; Qat est probablement la translittération la plus correcte du mot arabe قات [109].

Le Qat (*Catha edulis*) appartient à la famille des Celastraceae qui contient 60 à 70 genres et 850 à 900 espèces. C'est une plante indigène à l'Éthiopie et au Yémen comme pays d'origine. On le trouve également dans de nombreux autres pays d'Afrique orientale et australe [110].

La plante de Qat était considérée comme une « nourriture divine » par les anciens Égyptiens, censée être capable de libérer la divinité chez les humains. Les Égyptiens utilisaient la plante non seulement comme un stimulant mais aussi comme un outil métamorphique qui pouvait les faire transcender en « apothéose » et les rendre divins, a décrit le médecin arabe Abu Al-Rihan Bin Ahmed Al-Baironi (973-1051 après JC). La première utilisation médicinale du Qat dans son livre 'Pharmacy and Therapeutic Art' [111]. Najeeb Al-Deen Al Samargandi, a décrit le Qat pour le traitement de la dépression dans le livre "The Complex Drugs" écrit en 1237 après JC [112].

❖ Distribution géographique

Les principales zones de culture et de production de Qat se trouvent en Éthiopie, en particulier dans le district de Harar, et au Yémen [113]. Il est également cultivé, dans une moindre mesure, sur les pentes du mont Kenya et pousse à l'état sauvage dans de nombreuses régions montagneuses de l'Afrique de l'Est, notamment en Afrique du Sud, en Ouganda, en Tanzanie, au Rwanda et au Zimbabwe (certaines de ces régions les pays sont désignés par leurs anciens noms dans les rapports originaux) (Figure 5). Des rapports sporadiques font état de la culture de Qat au Turkestan, en Afghanistan et dans le nord du Hedjaz [114].

Le Qat pousse à une altitude de 1670 à 2590 mètres (5500 à 8500 pieds) s'adaptant à une gamme de conditions pédologiques et climatiques. Il est cultivé sur des terrasses construites à flanc de coteaux où les arbres poussent en rangées entrecoupées de temps en temps avec d'autres cultures [115]. L'arbre à Qat est rarement affecté par les maladies et peut vivre jusqu'à 75 à 100 ans s'il est bien entretenu [110].

Au Yémen, le Qat est souvent nommé en relation avec les zones où il est cultivé, comme dans les exemples suivants : Nehmi , Hori , Harazi , Sauti , Serafi , Rada'ee , Ghorbani , Matari , Shar'abi , Baladi , Harami , Sharafi , Wadi Dahr , Adnani et Ofashi [116]

❖ Description de la plante

La première description scientifique du Qat en tant que *Catha Edulis* était dans Flora-Aegyptiaco-Arabia par le botaniste suédois Peter Forskal, décédé en Arabie en 1768.



Figure 7 : Distribution de *Catha Edulis* [115]

La plupart des travaux publiés mentionnent le Qat comme le seul représentant du genre *Catha* cependant, ce genre contient un autre membre, *Catha Spinoza*, qui ne se trouve qu'au Yémen où il existe à l'état sauvage et à des altitudes plus basses. Le Qat fait référence aux jeunes feuilles et pousses de la plante *Catha Edulis* (une espèce de la famille des Celastraceae), un arbre ou un arbuste à feuilles persistantes à fleurs originaire des régions de l'Afrique orientale et du sud de l'Arabie. Les feuilles ont une odeur aromatique. Le goût est astringent et légèrement sucré. La plante est sans pépins et rustique, poussant dans une variété de climats et de sols. Le Qat peut être cultivé à haute altitude en cas de sécheresse où d'autres cultures ne peuvent pas y être [114].

Les cultivars locaux de Qat ont été décrits en fonction de leur emplacement, de leurs habitudes de croissance et de leur apparence physique, telles que la couleur des feuilles, la taille de la tige et la puissance de l'effet. Depuis longtemps, on sait que différents types de Qat ont des degrés divers d'action pharmacologique. Les agriculteurs yéménites ont identifié quatre cultivars basés sur la couleur des pousses et des brindilles en croissance comme 'Abyadh', violacé, 'Aswad', cramoisi et 'Ahmar', un intermédiaire entre 'Azraq' et 'Aswad', rougeâtre [110].



Figure 8 : Plante de Qat [<https://www.elyamnelaraby.com/56607>]

La *Catha Edulis* est une plante polymorphe dont les feuilles s'arrangent sur les branches dans une direction alternative ou opposée (Figure 8). Le limbe de la feuille est charnu et prend plusieurs formes allant d'ovale-lancéolé à elliptique, et les bords sont dentelés [117]. Les caractéristiques morphologiques des feuilles, n'ont pas encore été complètement étudiées puisque *Catha Edulis* englobe une grande diversité de cultivars phénotypiques et génotypiques. À ce jour, quatre phénotypes (rouge, blanc, noir et bleu) et 40 génotypes ont été identifiés au Yémen [118]. Selon la région géographique où chaque cultivar pousse et même le contenu phytochimique des feuilles dépend de l'environnement dans lequel ces cultivars sont cultivés.

❖ Analyse des composés chimiques

En raison de sa grande importance, plusieurs recherches pharmacologiques et chimiques ont été menées sur l'isolement et l'identification des constituants actifs du Qat.

Initialement, les effets stimulants du Qat étaient attribués à la cathine, un constituant de type phénylalkylamines connu sous le nom de (p)-norpseudoéphédrine. Des recherches ultérieures ont cependant fourni des preuves préliminaires de la présence d'une autre phénylalkylamines plus active dans les feuilles fraîches de la plante, peut-être un précurseur labile de la cathine. D'autres travaux ont révélé que la cathinone est abondante dans les jeunes feuilles et rapidement convertie dans les feuilles adultes en cathine et, dans une moindre mesure, en noréphédrine : une autre phénylalkylamines présente dans le Qat. La cathinone et la cathine sont structurellement apparentées à l'amphétamine [119],[120]. Certaines des études qui ont été faites sur les extraits de Qat sont résumées dans le tableau 9 :

Tableau 9 : Composition et quelques caractéristiques de divers extraits de la plante *Catha Edulis*

N°	Partie utilisée	Solvant utilisé	Méthod	Résultats	Ref
1	Echantillon frais de feuilles	Méthanol	Macération 24h	Cathinone S et R dans toutes les parties de la plante fraîche	[121]
2	Feuilles de plantes fraîches et jeunes poussées	Méthanol	Macération 24h au bain-marie	Propriétés contre les bactéries Gram-positives mais pas Gram-négatives, propriétés anti-Acanthamoeba mais pas antifongiques	[122]
3	Petites pousses branches et feuilles fraîches	Chloroform/diethyl ether 1:3 v/v	Macération avec agitateur à température ambiante	La concentration plus élevée inhibe le comportement sexuel masculin, mais la plus faible augmentation du comportement	[123]
5	Feuilles	Chloroforme/éther diéthylique 1:3 v/v	Macération à température ambiante	Le Qat comme l'amphétamine et l'ibuprofène peuvent soulager la douleur	[120]
6	Feuilles fraîches	Eau	Hydrodistillation à l'aide d'un appareil de type Clevenger	Soixante-dix-sept composés différents ont été identifiés, les huiles essentielles de Qat ont une activité antioxydante.	[124]
7	Poudre de feuilles séchées	Ét2anol	Soxhlet 6 à 8h	Les investigations GC-MS ont confirmé la présence de cathine et de cathinone en grande quantité dans les jeunes feuilles par rapport aux feuilles matures	[125]
8	Parties aérées	Méthode de digestion	Méthode de digestion	Le Qat est toxique en raison d'un certain nombre de composants chimiques dangereux ainsi que d'ions de métaux lourds toxiques hautement concentrés, ce qui s'ajoute à sa capacité à propager de terribles maladies.	[126]

❖ Usages de *Catha Edulis*

La feuille et la tige sont à la fois utilisées à des fins récréatives et médicinales. Les populations en Afrique de l'Est et dans les pays arabes mâchent les feuilles et la tige comme drogue récréative pour améliorer l'humeur (comme euphorisant). La feuille de Qat est utilisée pour traiter la dépression, la fatigue, l'obésité, les ulcères d'estomac et l'infertilité masculine. Il est également utilisé pour diminuer le besoin de nourriture et de sommeil, augmenter l'agressivité et diminuer les désirs sexuels. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) classe le Qat comme une drogue qui provoque une "dépendance", ou un désir persistant de l'utiliser. En Somalie, l'utilisation civile et militaire du Qat a été accusée d'alimenter la guerre civile, d'épuiser l'économie du pays et de saper les efforts de secours internationaux. Le Qat contient des stimulants de type amphétamine [110], [120]

Conclusion

Au cours de ce premier chapitre, nous avons mis l'accent sur les divers aspects qui seront entamés au cours de ce travail, notamment, la corrosion et ses effets, ses modes d'action et les facteurs favorisant sa propagation. Il a été également important de souligner l'importance de l'utilisation des aciers et leurs mises en contact avec des milieux considérés comme agressifs, comme les milieux acides, causant ainsi le déclenchement et/ou l'accélération du phénomène de la corrosion.

Pour y remédier, au cours de ce chapitre, nous avons accordé une importance à l'utilisation des inhibiteurs et à leurs modes d'action. Il a été également cruciale de prendre en considération l'impact environnemental engendré par l'utilisation des inhibiteurs, d'où une orientation vers l'utilisation d'inhibiteurs respectueux pour l'environnement. L'adoption des extraits des plantes ou de déchets peut être considérée comme une excellente pour l'inhibition de la corrosion.

Alternative permettant de bénéficier d'un bon nombre d'avantages qu'offre l'utilisation de ses composés (Economiques, environnementales,etc)

Les extraits de plantes sont riches en composés chimiques, qui se caractérisent par la présence d'atomes hétérogènes dans leur composition chimique, qui travaillent pour former des liaisons avec des surfaces ou avec des ions dans leurs solutions.

Notre étude s'articule autour du pouvoir inhibiteur de l'extrait éthanolique de trois plantes Marocaine et yéménites, *Citrullus Coloconthis*, *Rumex* et *Catha*, qui fait l'objet d'une étude pour la première fois, que ce soit au niveau national ou mondial. Des méthodes électrochimiques ont été utilisées pour obtenir les traitements grâce auxquels l'efficacité stabilisante a été calculée pour eux. Dans le chapitre suivant, une étude détaillée des méthodes utilisées pour obtenir les résultats et qui disponible dans le chapitre trois.

CHAPITRE II :

Matériels et méthodes

Introduction

Dans le présente chapitre, nous allons présenter de maniéré détaillée, l'ensemble des modes et méthodes opératoire utilisée.

Il comporte des données sur les conditions de stockage et de préparation des plantes eu vue d'effectuer les extractions ainsi que les différentes techniques électrochimiques et de caractérisation de surface utilisées.

I. Présentation des plantes étudiées et les conditions de stockage et de préparation

I.1. *Citrullus Coloconthis* (C.Coloconthis)

La plante de Hadja (*C. Coloconthis*) fait partie des plantes à exploiter, notamment ses fruits et ce, pour les raisons suivantes :

- Elle est naturellement disponible dans différentes régions du Royaume ;
- Ses composants chimiques sont importants ;
- Son utilisation pour l'inhibition de la corrosion n'a pas encore été investiguée ;

Notre étude s'est concentrée sur le fruit (Figure 9), la peau - la pulpe - et les graines.



Figure 9 : Fruit et graines de la *C.Coloconthis*.

La plante Hadja utilisée dans cette étude a été récoltée en été, plus précisément au mois de juin. Dans la région de Larache du Maroc. Elle a été identifié par les propriétaires de la zone d'où elle a été collecté et par référence à l'une des études précédentes menées sur la même plante de la même région ont été menées [96], [140].

Avant de commencer le travail expérimental, afin de prendre des précautions de sécurité au laboratoire, est quelques informations ont été collectées sur le *C.Coloconthis* en termes de

toxicité et de ses composants organiques et minéraux, ces informations nous ont permis également de choisir le solvant organique le plus approprié pour extraire la plupart des composants actifs contenus dans l'espace végétale.

Des études sur la toxicité de ce type de plante, ont permis de déterminer ce qui suit [141], [142], [143] :

- Chez les lapins, Une DL50, de 600 mg/Kg d'extrait hydro éthanolique de fruit, est rapportée ;
- Le mouton est particulièrement sensible ; expérimentalement, les signes de toxicité apparaissent après ingestion de 1 g/Kg de fruits ou 0,25 g/Kg de feuilles ;
- 5 g/Kg de fruits tuent les animaux en 2 à 3 jours ;

Par conséquent lors de la manipulation de ladite plante, les précautions nécessaires ont été prises, en particulier lors du broyage des graines et lors du stockage.

Les graines de fruits ont été soigneusement triées, séchées pendant une semaine à 40 degrés dans une étuve, puis broyées pour obtenir une poudre fine, prête à être utilisée, pour une extraction à l'aide de solvants organiques.

I.2. Rumex Nervosus Vhal (R.N.Vhal)

La plante de R.N.Vhal est répandue en Yémen, en particulier dans les chaînes de montagnes, les plaines et les vallées adjacentes. La plus célèbre de ces zones est la région Montagne de Baadan, située à Ibb et connue sous le nom de "Brigade verte" en raison de sa verdure et de ses pluies presque quotidiennes.

Des échantillons de feuilles de R.N.Vhal (Figure 10) ont été prélevés dans le village de Haqlat Jabal Baadan à la fin de l'été 2019, plus précisément au mois d'août, et séchés à l'abri du soleil et dans des conditions appropriées pour préserver les principes actifs de la plante. Après séchage, elles ont été broyées et conservées à l'abri d'humidité.



Figure 10: Feuilles de R.N.Vhal

I.3. Catha Edulis (C.Edulis)

La *C.Edulis* (qat) est l'une des plantes répandues au Yémen, elle est cultivée dans les chaînes de montagnes s'étendant du nord au centre. Sana'a, Hajjah, Taiz, Ibb, Al Bayda et Al Dhale' sont les villes les plus importantes qui sont connues par sa culture. Le qat persisté à la sécheresse et génère des revenus pour la famille yéménite, cependant le Qat a des effets négatifs à travers sa domination de plus en plus importante par rapport à la culture du café. Il est à indiquer que le Yémen est classée au premier rang dans la culture du café à l'échelle mondial [105], [144].

Bien que le Qat ait été classé dans la liste des substances interdites en raison des hallucinations qu'elle peut produire chez ses consommateurs, aucune loi n'a été promulgué au Yémen jusqu'à présent criminalisant sa consommation ou sa culture [145], [146], [147].

Les échantillons de feuilles de *C.Edulis* ont été prélevés dans le village de Haqlat Jabal Baadan à la fin de l'été 2019 (Figure 11), plus précisément au mois d'août, et séchés à l'abri du soleil et dans des conditions appropriées pour préserver les principes actifs de la plante.

La poudre obtenue a été conservée à l'abri de l'humidité avant son acheminement vers le laboratoire.

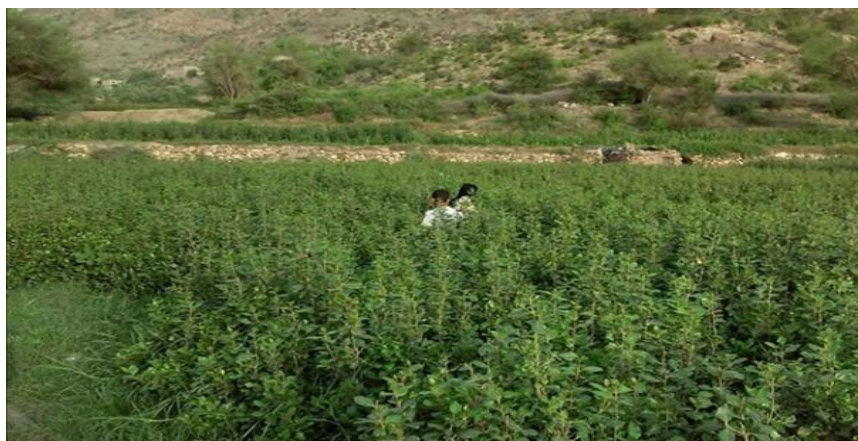


Figure 11 : Champ agricole d'où les échantillons de qat ont été prélevés

II. Préparation des extraits alcooliques des plantes étudiées

II.1. Méthode d'extraction

La macération est la méthode d'extraction a été utilisée pour obtenir l'extrait alcoolique des trois plantes étudiées. En fait, l'extraction par macération est également connue sous le nom d'extraction conventionnelle, dans la littérature, elle est fréquemment utilisée comme extraction standard et de référence fondamentale pour l'extraction solide-liquide [148], [149]. Il convient de noter que cette méthode d'extraction présente des avantages intéressants. Il conserve la structure des composés chimiques contenus dans les plantes, utilise très peu de solvant organique et est extrêmement rentable. De plus, c'est une méthode très simple qui nécessite peu de matériel permet une extraction de masse d'échantillon plus importante que la plupart des autres méthodes [150].

II.2. Conditions et protocoles expérimentaux

Les échantillons des trois plantes ont été placés dans une étuve à 36 C° pour préserver la composition chimique leurs principes actifs [151]. L'éthanol a été choisi comme solvant organique pour l'extraction des plantes étudiées. L'éthanol est considéré comme un solvant sûr et non toxique. Sa polarité est suffisante pour obtenir un rendement élevé en extraits.

La préparation des trois extraits via la macération a été fait selon les étapes suivantes [150] :

- Immersion directe des substances solides dans le solvant d'extraction. Une prise d'essai de 50 g de chaque plante a été mis, dans un volume de 100 mL;
- La macération a duré pendant 2 jours ;
- A la fin du procédé, les résidus solides doivent être récupérés par filtration ;

Afin d'illustrer ce processus, la figure 12 schématise le processus suivie :



Figure 12 : Protocole expérimental de la préparation de l'extrait alcoolique par macération à froid.

II.3. Détermination du rendement

Le rendement en extraits éthanolique est le pourcentage de la masse extraite par rapport à la masse de l'échantillon de départ. L'équation suivante permet de le déterminer[152] :

$$R = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Éq. 3}$$

Où R est le pourcentage de rendement d'extraction, m_f est la masse de l'extrait après évaporation du solvant en g, et m_i est la masse sèche de l'échantillon avant extraction en g. Les rendements d'extraction obtenus pour les trois plantes :

- 15% pour l'extrait alcoolique du C.Coloconthis ;
- 16% pour l'extrait alcoolique du R. N. Vhal ;
- 19% pour l'extrait alcoolique du C.Edulis.

II.4. Matériau, préparation des échantillons et milieu d'étude

Les métaux ferreux sont énormément utilisés à l'échelle industrielle, avec des applications allant de la construction aux boîtes de conserve. Ces matériaux sont soumis à de nombreuses contraintes externes agressives, ce qui les rend sujets à plusieurs phénomènes, entre autres à la corrosion. Le matériau étudié dans ce travail est un acier au carbone non allié de type (C38) de nature fine avec des plages d'analyse relativement étroites [19], [153], [154].

Le tableau 10 montre la composition en pourcentage massiques du matériau étudié :

Tableau 10: Composition massique de l'acier C38

C %	Si %	Mn %	Cr %	S %	Ti %	Co %	Cu %	Fe %
0,370	0,230	0,680	0,077	0,016	0,011	0,009	0,160	98,388

Avant chaque expérience, l'électrode de travail (acier C38) a été polie à l'aide d'une succession de papier émeri SiC (grade 120, 400 et 1000), trempée dans de l'eau distillée et dégraissée à l'éthanol sous ultrasons. Le HCl 1 M (milieu corrosif) a été préparé en diluant une solution de HCl à 37 % de qualité analytique avec de l'eau distillée.

II.5. Méthodes électrochimique

Dans le but d'étudier l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par des extraits de trois plantes (C.Coloconthis, R.Nervosus , C.Edulis), les méthodes électrochimiques les plus fiables ont été utilisées. Les méthodes peuvent être classées en deux types selon les paramètres que nous obtenons. Les deux types seront présentés avec les paramètres les plus importants associés à chaque méthode, chacune séparément [155].

II.5.1. Montage expérimental

❖ Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est configurée comme indiqué ci-dessous [1] :

- Une électrode de travail : un échantillon de 1 cm² de l'acier C38 ;
- Une électrode de référence au calomel saturé (SCE) Hg / Hg₂Cl₂ /KCl, celle-ci a un potentiel de + 0,241 V ;
- Une électrode auxiliaire en platine (contre-électrode) ;
- L'électrolyte est une solution de 1M HCl.

La cellule électrochimique utilisée était en verre résistant à la chaleur afin que nous puissions effectuer des analyses à une température élevée de 60 C°.

❖ Potentiostat-SP-150

L'appareil "SP-150" a été utilisé pour réaliser les tests électrochimiques. en vue d'assurer l'acquisition et le traitement des données il est piloté par le logiciel Ec-Lab via un ordinateur [14], [17].

II.5.2. Techniques électrochimiques

Il existe deux types de méthodes électrochimiques utilisées pour étudier le phénomène de corrosion : méthodes stationnaires et méthode transitoires, que nous présenterons brièvement dans cette section [156].

II.5.2.1. Méthode stationnaire

❖ Suivi du potentiel en circuit ouvert

La seule mesure qui n'affecte pas l'état du système étudié est la méthode simple de suivi du potentiel en fonction du temps d'immersion. Le potentiel de circuit ouvert, qui est déterminé par une électrode de référence positionnée dans l'électrolyte à proximité de l'électrode de travail, est le potentiel établi entre l'électrode de travail (la surface métallique à étudier) et l'environnement. La nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte peut être déduite en partie en surveillant le potentiel de circuit ouvert (corrosion, passivation, etc...) [157].

Avant toute mesure électrochimique, et en milieu corrosif, sans et avec des concentrations d'inhibiteurs, il faut laisser les échantillons étudiés (dans notre cas, il s'agit de l'acier C38) se corroder librement et automatiquement jusqu'à atteindre un état stable. Ce processus nous donne le potentiel de corrosion libre des échantillons de métal à toutes les concentrations étudiées. Les potentiels de corrosion libre peuvent être des indicateurs initiaux d'un effet inhibiteur de l'ajout de concentrations de l'inhibiteur, où les valeurs de E_{corr} tendent vers des valeurs positives [2]. Le potentiel de corrosion libre de l'acier C38 évolue en présence de différentes concentrations de l'un des inhibiteurs étudiés de l'ordre de -0,42 à -0,47 V.

❖ Polarisation potentiodynamique

L'une des principales méthodes électrochimiques utilisées pour comprendre comment un matériau réagira à la corrosion dans un électrolyte particulier est la technique de polarisation potentiodynamique. Cette méthode est rapide, précise et reproductible. Elle est réalisée en appliquant un potentiel à l'électrode de travail et en la balayant sur la plage de potentiel souhaitée, comme son nom l'indique. Le terme "polarisation" est utilisé lorsque la réaction induit une déviation/polarisation à ± 250 mV de son potentiel de corrosion, E_{corr} , qui causera des changements dans le métal. La valeur du courant de corrosion, i_{corr} , est obtenue en extrapolant les lignes de Tafel vers le potentiel de corrosion [158].

Il est possible de prédire la formation du film d'inhibiteur et de mesurer la vitesse de corrosion grâce aux courbes stationnaires courant-tension. En effet, l'invariance du courant sur une large gamme de surtensions appliquées permet d'identifier la présence du film formé à l'interface métal/solution [159].

Cependant, du fait que des mécanismes complexes impliquent souvent plusieurs étapes réactionnelles et ont des cinétiques caractéristiques distinctes, ces techniques stationnaires sont

encore insuffisantes pour les caractériser (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation de méthodes transitoires est alors importante [160].

II.5.2.2. Méthode Transitoire

❖ La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique "EIS", est une technique non destructive pour étudier les propriétés électriques interfaciales. Elle permet de différencier les différents phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique. Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel (ΔE) en fonction de la fréquence (f) [153], [161].

La mesure d'impédance est faite de la composante imaginaire (résistance) et de la composante réelle (capacité et inductance). Le résultat d'une telle mesure est le tracé de Nyquist ou le tracé de Bodes, qui représentent tous deux le même résultat dans une perspective différente : la corrélation de l'impédance imaginaire à l'impédance réelle (Nyquist) ou la corrélation de l'amplitude de l'impédance à la fréquence logarithmique et angle de phase (Bodes) [162].

La forme du tracé de Nyquist peut être intégrée dans des circuits équivalents pour décrire plus en détail le mécanisme de la réaction. Le condensateur (C_{dc}), la résistance de la solution (R_s) et la résistance de transfert de charge (R_{tc}) ont été utilisés pour construire un circuit équivalent qui correspond le mieux à la forme du tracé de Nyquist obtenu à partir de l'analyse du système électrolyte/métal étudié. La figure 13 , illustre un exemple de diagramme de Nyquist et de ses composantes [1].

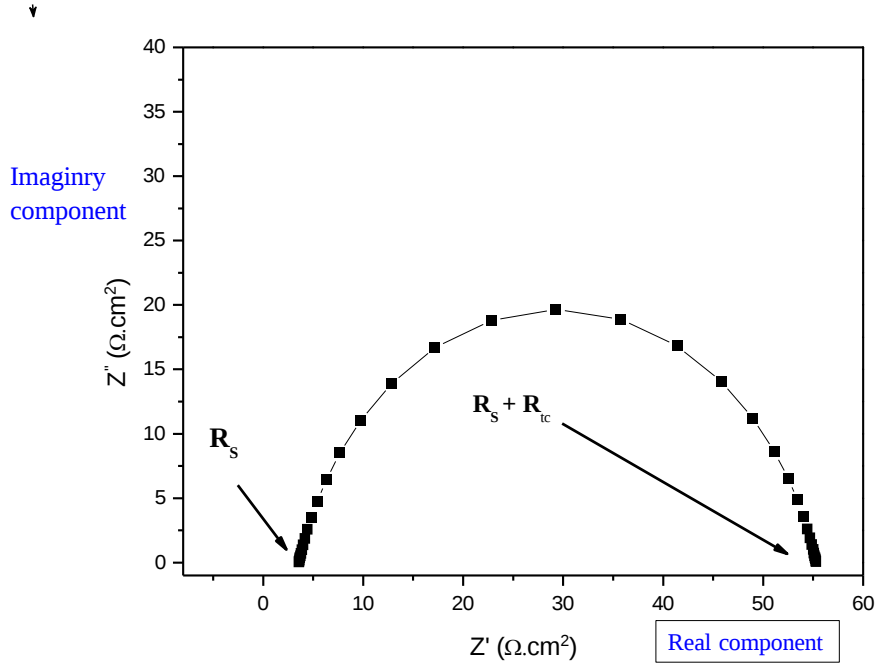


Figure 13 : Exemple d'un diagramme de Nyquist

L'élément à phase constante (EPC) décrit le comportement de la double couche électrique lorsque l'impédance de la double couche ne se comporte pas comme le condensateur idéal. L'impédance du CPE peut être décrite par l'équation suivante [163], [164], [165]:

$$Z_{CPE} = Y_o^{-1}(j\omega)^{-n} \quad \text{Éq. 4}$$

Où Y_o est le coefficient CPE, ω est la fréquence angulaire, j est un nombre imaginaire et n est l'exposant CPE lié au déphasage. Un tracé de Bode est généralement composé de deux tracés : le tracé de l'amplitude de Bode (amplitude de l'impédance par rapport à la fréquence log) et le tracé de la phase de Bode (angle de phase par rapport à la fréquence log) [162].

III. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage

III.1. Principe

Un faisceau concentré d'électrons à haute énergie est utilisé par le microscope électronique à balayage (MEB) pour produire une gamme de signaux à la surface d'échantillons solides [166]. En plus de la morphologie externe de l'échantillon (texture), de la composition chimique, de la structure cristalline et de l'orientation de ses matériaux constitutifs, les signaux résultant des interactions électron-échantillon fournissent également des informations sur l'échantillon. Le plus souvent [167], une partie de la surface de l'échantillon est choisie pour la

collecte de données, et une image bidimensionnelle est créée pour montrer les variations spatiales de ces propriétés. Les méthodes MEB conventionnelles peuvent être utilisées pour l'acquisition d'images des zones d'une largeur d'environ 1 cm à 5 microns en mode balayage (grossissement allant de 20X à environ 30 000X, résolution spatiale de 50 à 100 nm). Le MEB peut également effectuer des analyses sur des emplacements ponctuels spécifiques sur l'échantillon ; cette méthode est particulièrement utile pour déterminer les compositions chimiques (via EDS), la structure cristalline et les orientations cristallines (en utilisant EBSD) [168]. La conception et la fonction du MEB sont très similaires à celles de l'EPMA, et il existe un chevauchement significatif des capacités entre les deux instruments [166].

III.2. Composants du MEB

Les composantes essentielles de tous les MEB incluent les éléments suivants (figure 14) [53], [170] :

- Source d'électrons ("Pistolet") ;
- Lentilles électroniques ;
- Étape d'échantillonnage ;
- Détecteurs pour tous les signaux d'intérêt ;
- Dispositifs d'affichage/de sortie de données ;

Exigences en matière d'infrastructure :

- Source de courant ;
- Système de vide ;
- Système de refroidissement ;
- Sol sans vibrations ;
- Pièce exempte de champs magnétiques et électriques ambiants.

Les MEB ont toujours au moins un détecteur (généralement un détecteur d'électrons secondaire) et la plupart ont des détecteurs supplémentaires. Les capacités spécifiques d'un instrument particulier dépendent essentiellement des détecteurs qu'il prend en charge [171] .

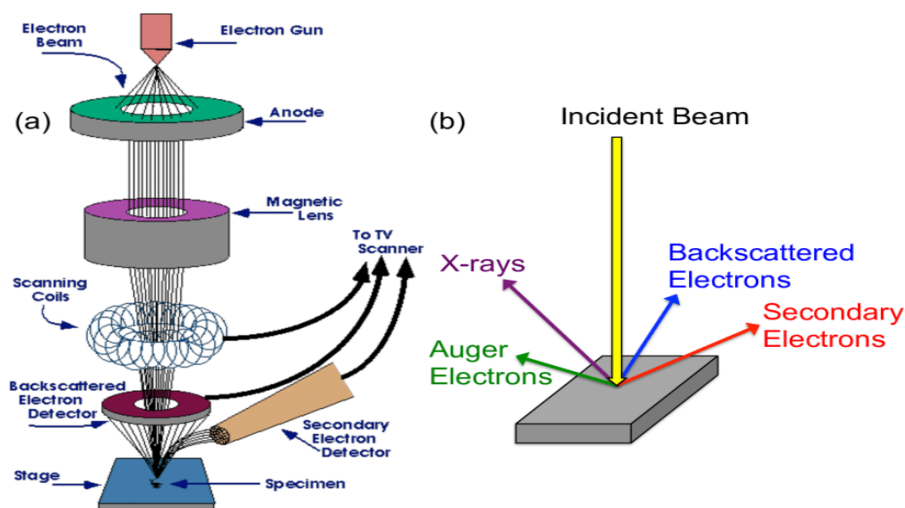


Figure 14 : Composants et principe de microscopie électronique à balayage [171]

III.3. Utilisations du MEB

Le MEB est utilisé pour l'imagerie et l'analyse des petites caractéristiques des surfaces solides. La préparation des échantillons est relativement facile, car la plupart des échantillons MEB n'ont besoin que d'être conducteurs. La combinaison d'un grossissement plus élevé, d'une plus grande profondeur de champ, d'une plus grande résolution et d'une facilité d'observation des échantillons fait du MEB l'un des instruments les plus largement utilisés [172], [173], [174].

Le MEB fournit des grossissements jusqu'à $\times 300\,000$ et a une résolution spatiale élevée de moins de 2 nm (mesurée par des particules d'or sur du carbone). L'analyse de la composition d'un matériau peut également être obtenue en surveillant les rayons X produits par les interactions électron-échantillon. La caractérisation des particules fines en termes de taille, de forme et de distribution, ainsi que des analyses statistiques de ces paramètres, peuvent être effectuées [171].

Un microscope électronique à balayage (EFI-Quant 650) a été utilisé pour caractériser les morphologies des surfaces des échantillons d'acier C38 après immersion dans une solution de 1M HCl pendant 24 heures avec et sans la présence de l'extrait du C. Coloconthis, et après 6 heures avec et sans la présence des extraits du C. Edulis et du R Nerveux [169].

Conclusion

Ce deuxième chapitre présente les différentes méthodes de préparation et d'extraction des plantes étudiées. En plus, il décrit les méthodes et des dispositifs utilisés pour suivre et surveiller le comportement des échantillons de l'acier C38 dans le milieu corrosive (1M HCl)

en fonction de la concentration, de la température et du temps d'immersion et ce, afin d'obtenir les efficacités inhibitrices des extraits étudiés. Ce chapitre comprenait également une brève explication de la méthode d'analyse de la surface et du dispositif utilisé, sans et avec des extraits étudiés. La globalité des résultats obtenus sont présentés dans les trois chapitres qui suivent.

CHAPITRE III :
Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38
en milieu HCl 1M par l'extrait éthanolique de la
plante Citrullus Coloconthis (COCO)

Introduction

Dans ce chapitre, le comportement électrochimique de l'acier dans un milieu acide HCl 1M en l'absence et en présence de l'extrait éthanolique de la plante *Citrullus Coloconthis* a été étudié. Pour cela, nous avons eu recours à des mesures électrochimiques stationnaires et transitoires, ainsi que des analyses de surface par MEB pour identifier les produits de corrosion et visualiser la morphologie de la surface de l'acier. Cette étude a pris en compte l'évaluation de l'effet de la concentration et du temps d'immersion. Le rendement de l'extraction de l'extrait éthanolique des graines du *Citrullus Coloconthis* était de l'ordre de 15 %.

I. Effect de la concentration en COCO sur l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M

I.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Avant chaque essai électrochimique, le système doit être stabilisé pour obtenir le potentiel à l'état d'équilibre et sa progression en fonction du temps. Sur la Figure 15, le potentiel adopte une tendance de stabilisation rapide avec la variation de la concentration en l'extrait, les valeurs des potentiels se satisfaisant à des grandeurs de $-0,42$ V/ECS et $-0,47$ V/ECS après un temps de 30 min, l'évolution du potentiel en fonction du temps en la présence des différentes en concentrations en l'inhibiteur indique le caractère mixte de l'inhibiteur [9].

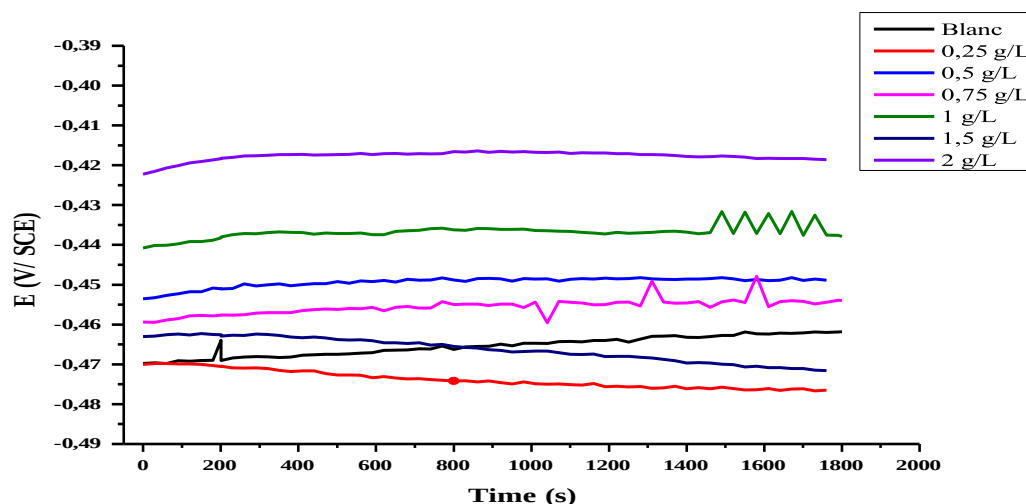


Figure 15 : Évolution temporelle du potentiel en circuit ouvert à différentes concentrations

La figure 15 montre qu'il n'y a pas de corrélation entre le changement de potentiel et la concentration en l'inhibiteur [175].

I.2. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation ont été tracées en vue de caractériser les propriétés électrochimiques et l'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans un 1M HCl sans et avec différentes concentrations en l'extrait de COCO. La Figure 16 illustre les courbes obtenues et l'Éq.5 a été utilisée pour calculer l'efficacité d'inhibition de la corrosion IE (%) [73].

$$IE(\%) = \left(1 - \frac{i_{inh}}{i_{corr}}\right).100 \quad \text{Eq. 5}$$

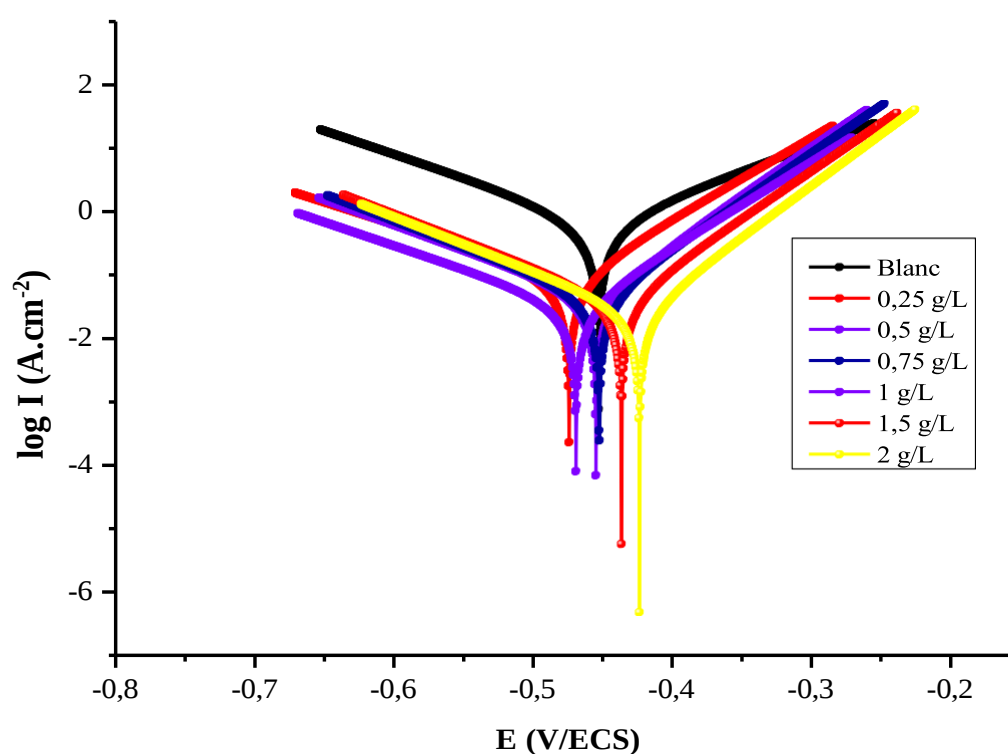


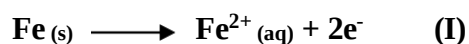
Figure 16 : Courbes de polarisation de l'acier C38 dans un milieu HCl 1M avec et sans ajout de différentes concentrations d'extrait de COCO.

Comme indiqué dans la figure, les courbes $\log I = f(E)$ en l'absence et présence de l'extrait COCO ont une forme similaire. Les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice à diverses concentrations sont présentés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Paramètres électrochimiques de l'acier C38 dans HCl 1M contenant différentes concentrations d'extrait de COCO

Concentration (g/L)	I _{corr} (μA.cm ⁻²)	-E _{corr} (mV/SCE)	β _a (mV)	- β _c (mV)	EI (%)
Blanc	482,5	452,9	126,3	136,0	-
0,25	82,3	474,3	78,1	143,2	82,9
0,5	42,3	447,6	67,2	126,0	91,2
0,75	41,1	451,4	67,1	115,3	91,5
1	37,7	436,6	66,7	118,8	92,2
1,5	30,7	469,2	74,2	134,9	93,6
2	24,7	423,6	61,8	116,3	94,9

Selon une première analyse des courbes, la présence de l'inhibiteur modifie les réactions anodiques et cathodiques. Les courants anodiques et cathodiques diminuent avec la concentration. La réaction ci-dessous exprime la corrosion du métal (anode) [176], [177]:



La réduction cathodique est la réduction des ions hydrogène, dans la solution en dihydrogène, comme indiqué ci-dessous [178]:



La composante linéaire des courbes cathodiques (ligne de Tafel) dans notre cas indique que le processus de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier est un mécanisme [179] d'activation pur. Bien que l'inhibiteur réduise la densité du courant, une petite variation des pentes cathodiques de Tafel suggère que le processus de réduction des protons à la surface de l'acier est non affecté et se produit selon un mécanisme d'activation pur [180]. L'inhibiteur semble s'adsorbés à la surface de l'acier d'abord, puis fonctionne en bloquant les sites actifs de la surface métallique.

Plusieurs études menées sur l'inhibition de la corrosion ont démontré le même comportement, citant l'inhibiteur à base de Schiff [181], de thiadiazole [182], de tryptamine [183], et Geissospermum [184]. De la même manière, l'introduction d'inhibiteurs dans le champ anodique réduit la densité de courant anodique.

Par ailleurs, en cas de surtension anodique sévère, nous assistons à la présence de deux sections linéaires pour toutes les concentrations examinées (Figure 19). La densité de courant anodique augmente rapidement lorsque le potentiel de désorption E_d (potentiels supérieurs à –

0,300 V/SCE) est dépassée [185], [186]. Ce comportement a été remarqué pour l'acier dans l'acide chlorhydrique. Le courant anodique monte rapidement après ce potentiel en raison de la désorption de l'inhibiteur de la surface métallique. La désorption de l'inhibiteur de la surface du métal ne favorise pas la corrosion car les densités des courants anodiques sont inférieures à celle du blanc. Cela empêche toujours la corrosion, démontrant ainsi que l'adsorption de l'inhibiteur et sa désorption sont influencées par le potentiel électrochimique [187], [188], [189].

I.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique qui a été fréquemment utilisée pour étudier les mécanismes d'inhibition [75]. Elle fournit des informations sur le comportement résistif et capacitif, ce qui permet d'estimer l'efficacité des substances en tant qu'inhibiteurs probables de la corrosion des métaux [51], [190], [191].

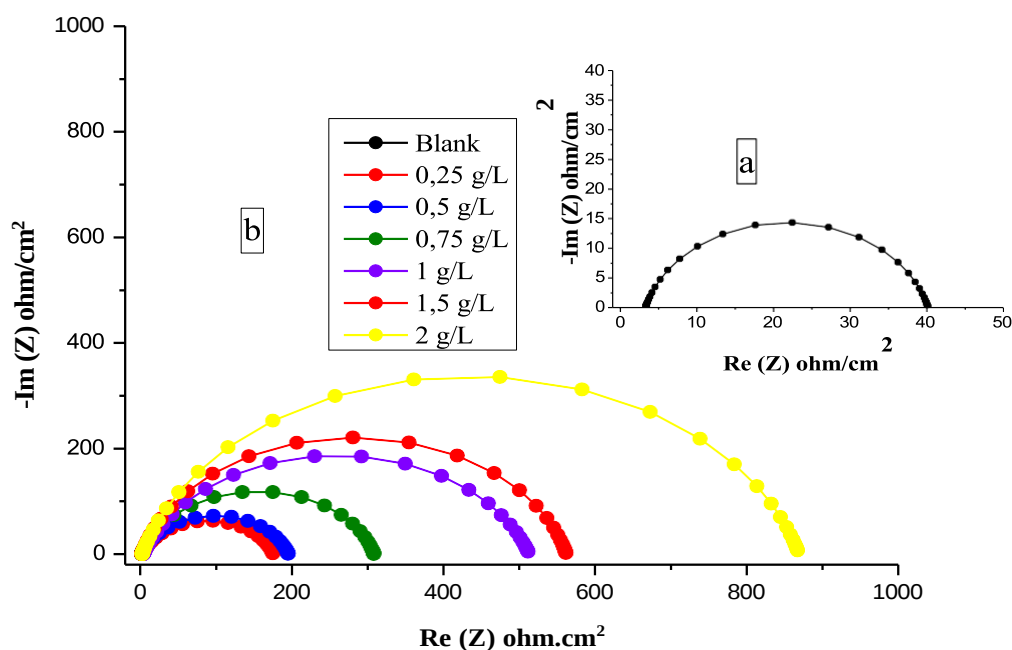


Figure 17 : Courbes de Nyquist C38 dans 1 M HCl (a) et en présence de différentes concentrations en l'extrait de COCO (b)

Les diagrammes de Nyquist et de Bode générés à partir des essais de l'EIS pour l'acier C38 dans une solution de HCl 1 M en l'absence et présence de différentes concentrations en l'extrait de COCO sont indiqués dans les figures 17 et 19, respectivement. La figure 17 montre que toutes courbes de Nyquist, avec et sans inhibiteur, sont en demi-cercle imparfait. La

dispersion de fréquence d'impédance inter faciale provoque des demi-cercles imparfaits dans les diagrammes d'impédance [192]. Cette similarité des diagrammes entre le blanc et eaux en présence de l'inhibiteur indique que l'extrait de COCO n'affecte pas le milieu corrosif. Les boucles capacitatives se dilatent lorsque la concentration en extrait de COCO augmente. Les caractéristiques électrochimiques des courbes de Nyquist ont été obtenues à l'aide du circuit électrique équivalent illustré dans la Figure 18. Un coefficient χ^2 de valeurs entre 10^{-3} à 10^{-2} a été obtenu, justifiant ainsi une très bonne corrélation entre les résultats théorique et expérimentales [17],[193]. Le circuit utilisé comprend R_1 représentant la résistance de la solution, R_2 est la résistance de transfert de charge et Q_2 est l'élément de constante de phase constituant la capacité de la double couche à l'interface métal/solution.

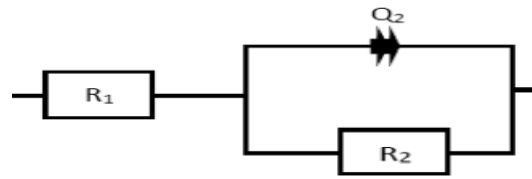


Figure 18 : Circuit électrique équivalent de l'interface C38/solution en l'absence et la présence de l'extrait de COCO

Pour tenir compte du comportement non-idéal induit par l'inhomogénéité de surface, la rugosité, la porosité, et l'adsorption des molécules à la surface de l'acier C38, "Q" a été utilisé au lieu de une capacité de double couche (C_{dl}) [14] (Eq. 6).

$$C_{dl} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{e} S \quad \text{Eq. 6}$$

Où (e) représente l'épaisseur de la couche interfaciale, (S) est la surface de l'électrode, (ϵ_0) est la permittivité du vide, et ϵ est la constante diélectrique.

Le tableau 12 regroupe les résultats du traitement des courbes de Nyquist à l'aide du circuit électrique représenté à la Figure 18.

Tableau 12. Paramètres électriques déterminés par l'ajustement des tracés de Nyquist d'acier C38 dans de l'acide chlorhydrique 1 M en l'absence et en présence de l'extrait de COCO

Concentration	R_s	Q_2	n	R_{tc}	EI
(g/L)	($\Omega.cm^2$)	(F/cm^2)		($\Omega.cm^2$)	(%)
Blanc	$2,9 \pm 0,4$	$0,35 e^{-3} \pm 81,7 e^{-6}$	0,83	$36,8 \pm 0,7$	-
0,25	$4,6 \pm 0,3$	$0,17 e^{-3} \pm 6,02 e^{-6}$	0,80	$172,9 \pm 0,5$	78,7
0,5	$4,5 \pm 0,3$	$0,15 e^{-3} \pm 5,2e^{-6}$	0,82	$190,5 \pm 0,6$	80,7
0,75	$2,8 \pm 0,3$	$0,10 e^{-3} \pm 1,9e^{-6}$	0,84	$306,2 \pm 0,5$	88,0
1	$5,1 \pm 0,2$	$98,8 e^{-6} \pm 1,2 e^{-6}$	0,80	$502,0 \pm 0,6$	92,7
1,5	$3,2 \pm 0,2$	$90,2 e^{-6} \pm 0,85 e^{-6}$	0,82	$558,9 \pm 0,5$	93,4
2	$3,6 \pm 0,3$	$0,10 e^{-3} \pm 0,6 e^{-6}$	0,83	$869,5 \pm 0,6$	95,8

D'après ce tableau, l'extrait de COCO semble n'avoir qu'une légère influence sur la résistance électrolytique (R_s), démontrant que l'inhibiteur utilisé a satisfait l'exigence de ne pas affecter les qualités physico-chimiques de la solution [153] .

L'ajout de l'extrait de COCO, d'autre part, augmente la résistance de transfert de charge, montrant que l'extrait a un effet inhibiteur de la corrosion de l'acier C38. Selon le modèle de Helmholtz (Eq. 6), une baisse de Q_2 indique une diminution de la constante diélectrique, et donc une augmentation dans l'épaisseur de la double couche, ce qui peut être dû à l'adsorption d'un film protecteur de l'inhibiteur à la surface de l'acier C38. Nous pouvons également observer que lorsque la concentration augmente, l'efficacité de l'inhibition augmente pour atteindre une valeur de 95,8% en présence de 2g/L de l'extrait. Les diagrammes de Bode obtenus sont représentés dans la figure 19 [191]

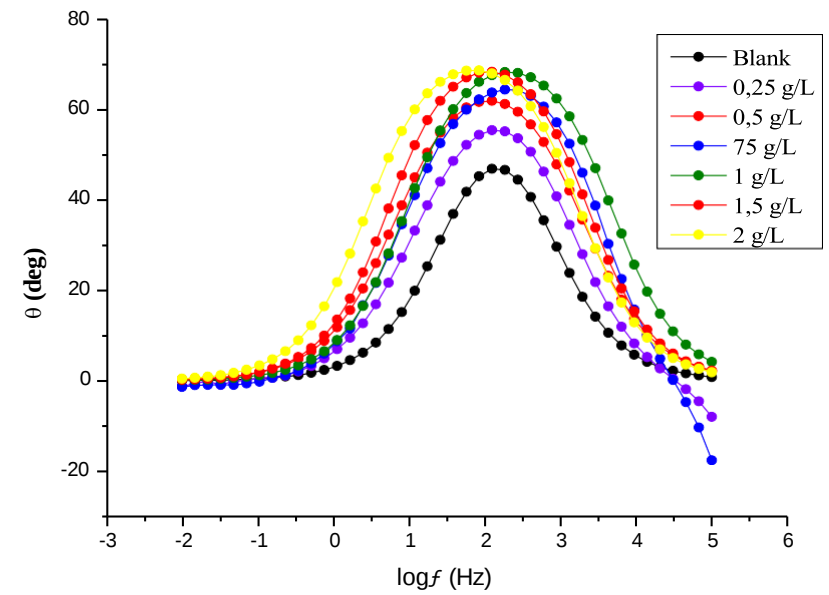
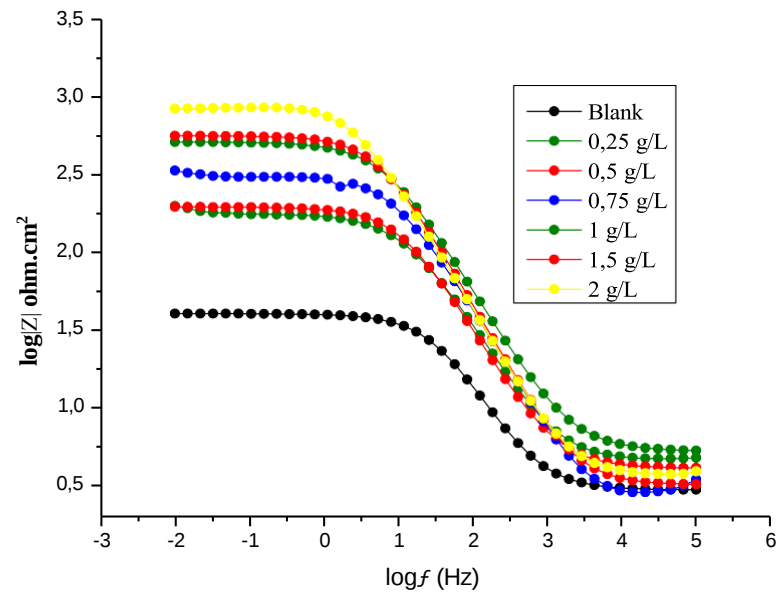


Figure 19 : Diagrammes de Bode obtenus en l'absence et en présence de l'extrait de COCO

D'après la Figure 19, la même forme a été trouvée pour tous les tracés de Bode indiquant que l'ajout de l'inhibiteur n'avait aucune influence sur le mécanisme de la corrosion. Cette forme indique, également, la présence d'une seule constante de temps pour toutes les concentrations. En outre, nous pouvons clairement voir que l'angle de phase maximum augmente avec la concentration de l'extrait, ce qui pourrait être attribué à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier [194].

Par ailleurs, la forme de ces graphiques fait apparaître trois segments distincts, dont le premier est situé à des fréquences élevées (10^{-3} Hz), ce qui signifie qu'à la fois que l'angle de phase et le $\log |Z|$ ont tendance à être proches de zéro, ceci peut être attribué au comportement résistif dû à la résistance de l'électrolyte. Dans la deuxième partie, l'angle de phase augmente au fur et à mesure que la concentration d'extrait de COCO augmente, montrant ainsi que les molécules d'inhibiteur s'adsorbent plus à la surface de l'acier C38 [176]. De plus, les valeurs d'angle de phase (tableau 13) sont inférieures à 90° , avec des valeurs de corrélation de pente linéaire différentes de -1 indiquant l'écart par rapport au comportement capacitif pur [142], [194], [195].

Au niveau de la troisième section située aux basses fréquences la fonction de fréquence, $\log |Z|$ s'approche de la stabilité, ce qui suggère une augmentation de la résistivité de l'électrode. Le tableau 13 résume tous les paramètres électrochimiques déterminés à partir des diagrammes de Bode.

Tableau 13: Paramètres issus des diagrammes de Bode pour l'acier en solution HCl 1M en l'absence et en présence d'extrait de COCO

Solution	$\Theta_{\max}$ (deg)	Freq_{max} (Hz)	Pente
Blanc	68,2	2,3	-0,8
0,25	55,4	2,1	-0,6
0,5	61,8	1,9	-0,7
0,75	64,3	2,3	-0,7
1	68,2	2,1	-0,7
1,5	68,5	1,9	-0,6
2	46,8	2,1	-0,5

I.4. Isothermes d'adsorption

Un inhibiteur s'adsorbe à la surface de l'électrode dans les solutions aqueuses par quasi-substitution du composant organique dans la solution par les molécules d'eau [196], [197]. L'étude des isothermes d'adsorption a été utilisée pour évaluer le taux de recouvrement de la surface et sa relation avec la concentration en l'extrait (C_{inh}) et ce, en testant différents modèles (Frumkin, Temkin et Langmuir) la figure 20 regroupe les résultats obtenus. Le degré de recouvrement de la surface métallique est donné par (θ_r), obtenu à partir des mesures de polarisation par l'Éq. 5 [198], ses valeurs sont présentées dans le tableau 14.

$$\theta_r = \frac{IE}{100} \quad \text{Éq. 7}$$

Tableau 14 : Taux de recouvrement de la surface en fonction de la concentration croissante en l'extrait de COCO.

C_{inh}	θ_r
0,25 g/L	0,83
0,5 g/L	0,91
0,75 g/L	0,91
1 g/L	0,92
1,5 g/L	0,93
2 g/L	0,95

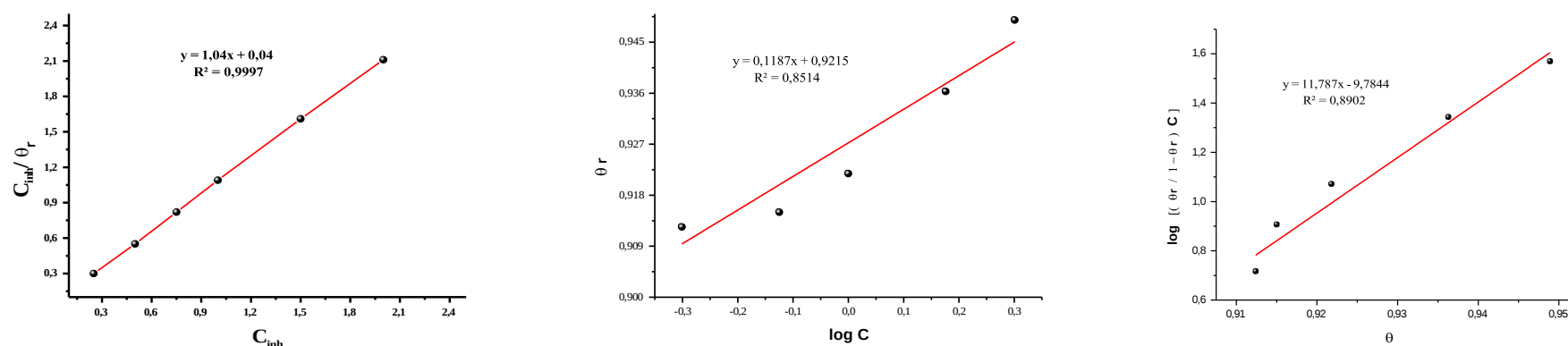


Figure 20 : Isothermes d'adsorption de Langmuir (A), Temkin (B) et Frumkin (C) avec inhibiteur

Les coefficients de corrélation des différents modèles examinés sont présentés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Coefficients de corrélation pour les isothermes d'adsorption de Temkin, Frumkin et Langmuir.

Isotherm	Temkin	Frumkin	Langmuir
R^2	0,8514	0,8902	0,9997

D'après la figure 20 et le tableau 15, une meilleure corrélation a été obtenue par l'isotherme de Langmuir avec un coefficient de $R^2 = 0,9997$. Ceci suggère que l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier C38 obéit à l'isotherme de Langmuir représenté par l'équation suivante [66] :

$$\frac{C_{inh}}{\theta r} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Éq. 8}$$

Le modèle de Langmuir suppose que l'inhibiteur s'adsorbe sous forme d'une monocouche à une surface de solide et que chacune des molécules inhibitrices occupe un site actif sans différencier entre un site cathodique ou anodique [199]. La constante d'équilibre a été obtenu à partir de l'ordonnée à l'origine, elle est de l'ordre de $K_{ads} = 25 \text{ L/g}$, selon l'éq. (8).

Il existe une relation entre l'énergie libre ΔG°_{ads} et le coefficient d'adsorption K_{ads} qui peut être représentée comme suit (Eq 9) [26]:

$$\Delta G^\circ_{ads} = -2.303 RT \log(55.5 K_{ads}) \quad \text{Éq. 9}$$

Où R représente la constante molaire des gaz, T la température absolue et 55,5 la concentration molaire de l'eau en mol^{-1} . Selon cette équation, ΔG°_{ads} est approximativement de $(-17 \text{ KJ.mol}^{-1})$. La valeur négative de l'énergie libre indique que l'adsorption des molécules d'extrait à la surface de l'acier C38 est spontanée. La valeur négative de l'énergie libre indique que l'adsorption des molécules d'extrait à la surface de l'acier C38 est spontanée. En outre, la valeur absolue de ΔG°_{ads} est inférieure à (20 KJ/mol-1) , ce qui indique que les molécules de COCO s'adsorbent sur l'acier C8 par le biais du mécanisme de physisorption, qui est caractérisé par des interactions électrostatiques [68].

II. Effet du temps d'immersion sur l'efficacité d'inhibition

La durée d'immersion est une mesure utilisée pour s'assurer de la conservation des caractéristiques et d'évaluer à long terme la stabilité à l'interface solution-métal [184]. La durabilité du film protecteur formé à la surface métallique peut être évaluée en mesurant le changement de la résistance de transfert de charge après différents temps d'immersion dans le milieu corrosif [192].

La figure 21 regroupe les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier C38 en milieu HCl 1M obtenus après immersion pendant (2, 4, 6, 18, 24 et 72 heures) en l'absence et

en présence de 2 g/L d'extrait de COCO. Les circuits électriques équivalents utilisés pour acquérir des données numériques utilisables sont illustrés à la Figure 21.

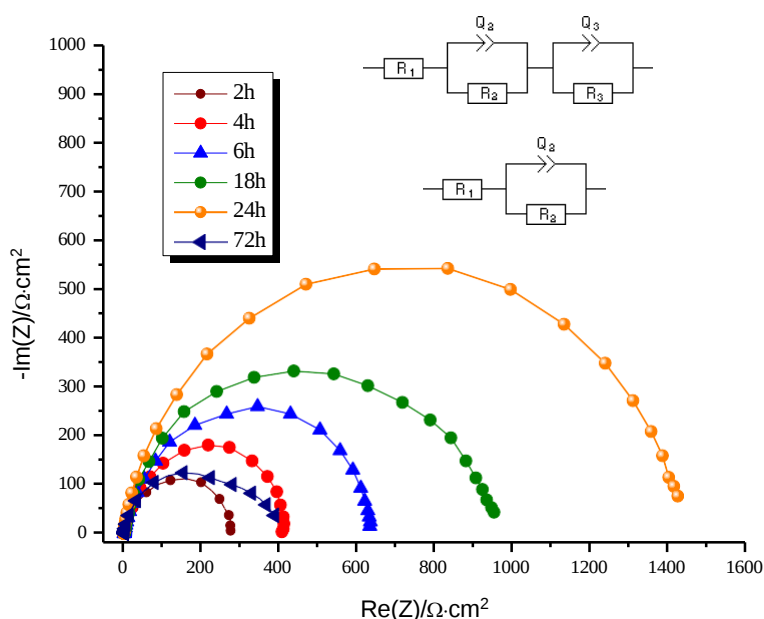


Figure 21 : Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 à différents temps d'immersion : a) Blanc et b) avec extrait

La modélisation du processus à l'interface (acier C38-Solution), via les CEE susmentionné (Figure 21), a permis d'extraire les paramètres électrochimiques. L'ajustement a donné une très bonne corrélation traduite par un coefficient de corrélation χ^2 de l'ordre de 10^{-3} . Dans les deux modèles, R_1 représente la résistance de solution, R_2 est la résistance de couche protectrice, R_3 est la résistance de la réaction faradique, et Q_1 , Q_2 et Q_3 sont les éléments de constantes de phase qui caractérisent la capacité de double couche à l'interface acier C38/solution. Tous les paramètres collectés, après traitement des courbes [160], sont regroupés dans le tableau 16.

Tableau 16 : Paramètres électrochimique obtenus par SIE e l'efficacité inhibitrice (IE%) du C38 dans HCl 1 M avec 2 g/L d'extrait de COCO à différents temps d'immersion

Temps d'immersion	R ₁ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R ₂ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R ₃ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	10 ⁴ Q ₂ (F.cm ⁻²)	n ₂	10 ⁴ Q ₃ (F.cm ⁻²)	n ₃	R _{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	EI%
Blanc									
2 H	11,16	116,2	—	2,727	0,8	—	—	116,2	—
4 H	10,96	222,5	—	2,214	0,8	—	—	222,5	—
6 H	10,3	283,3	—	2,146	0,8	—	—	283,3	—
18 H	7,662	310,4	—	1,413	0,9	—	—	310,4	—
24 H	4,01	168	6,104	2,278	0,8	155,4	0,8	174,1	—
72 H	7,11	26,66	19,24	1,186	0,9	118,1	0,7	45,9	—
2g/L de l'extrait du COCO									
2 H	4,67	158,1	-	2,2	0,8	-	-	158,1	22,2
4 H	5,92	468,3	-	2,1	0,8	-	-	468,3	51,4
6 H	0,61	642,6	-	0,9	0,9	-	-	642,6	55,1
18 H	6,59	920,2	-	0,6	0,8	-	-	920,2	61,2
24 H	4,63	1410	-	0,5	0,9	-	-	1410	88,0
72 H	5,75	165	237,2	1,1	0,9	1,476	0,9	402,2	88,6

Selon le tableau 16, les valeurs de la résistance au transfert de charge, de la solution inhibée, augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur maximale de 1410 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ après 24 h d'immersion. L'adsorption de l'extrait de COCO à la surface de l'acier C38 et le déplacement des molécules d'eau par les ions acides (Cl^-) favorise cette adsorption [200]. Nous constatons également une baisse des valeurs des Q_1 et Q_2 par rapport au blanc aux mêmes durées d'immersion, ce qui est due à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche formée à la surface du métal et ce, suite à l'adsorption des molécules inhibitrices.

III. Analyse chromatographie de l'extrait du COCO par GC-SM

L'extrait du COCO a été analysé par GC-SM, le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 22.

D'après les résultats obtenus, l'extrait contient différentes molécules actives telles que : Nérolidol, Verticiol, Thunbergol, Marsectohexol, Acétate de n-octyle, Diéthyle phtalate, Linoléate d'éthyle et autres composants.

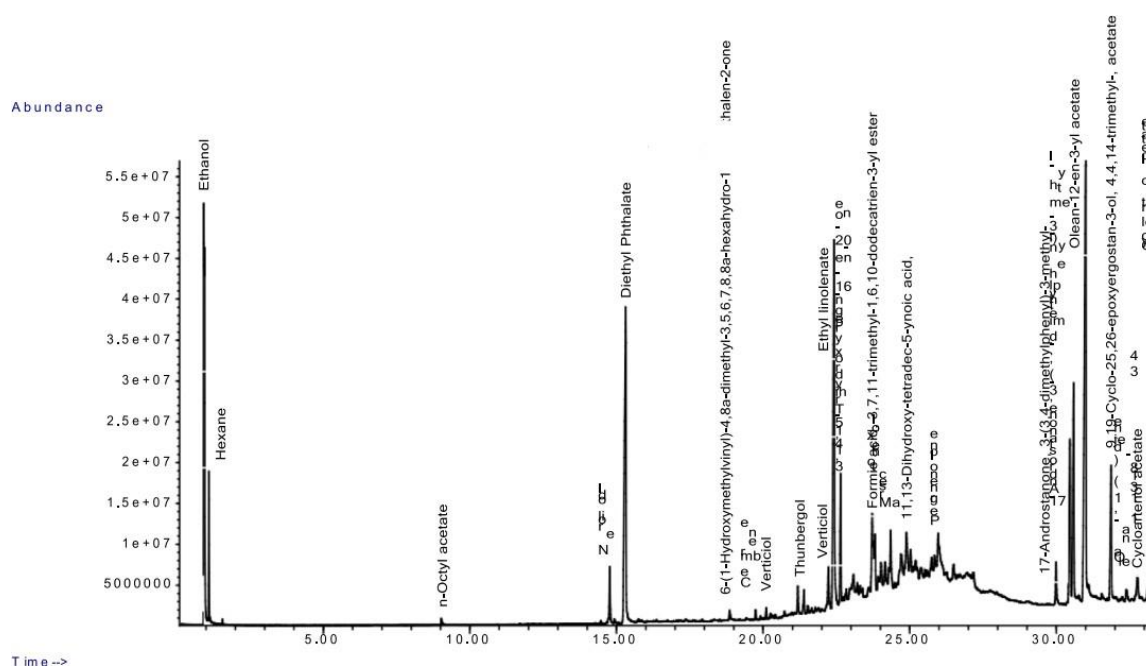


Figure 22 : Chromatogramme obtenu de l'analyse par GC/MS de l'extrait éthanolique de COCO

Selon les études antérieures, l'efficacité de l'inhibiteur pourrait être liée à la présence d'Acétate de n-octyle, de Nérolidol, Linoléate d'éthyle dans l'extrait étudié [201]. Il convient également de signaler que l'effet inhibiteur peut aussi être attribué à une action synergique entre les différentes molécules présentes dans l'extrait [202].

IV. Analyse de la surface métallique via MEB/EDX

Les images MEB de l'acier C38 après 24 h en 1 M HCl sans et avec extrait de COCO sont présentées dans la figure 23 (a) et (b), respectivement. La morphologie (a) montre que la surface de l'acier C38 a été considérablement affectée par l'acide chlorhydrique. La surface était avec la présence de et peu de piqûres après l'immersion dans une solution acide contenant 2 g/L de l'extrait de COCO, ceci peut confirmer l'adsorption d'une couche protectrice à la surface de l'acier C38.

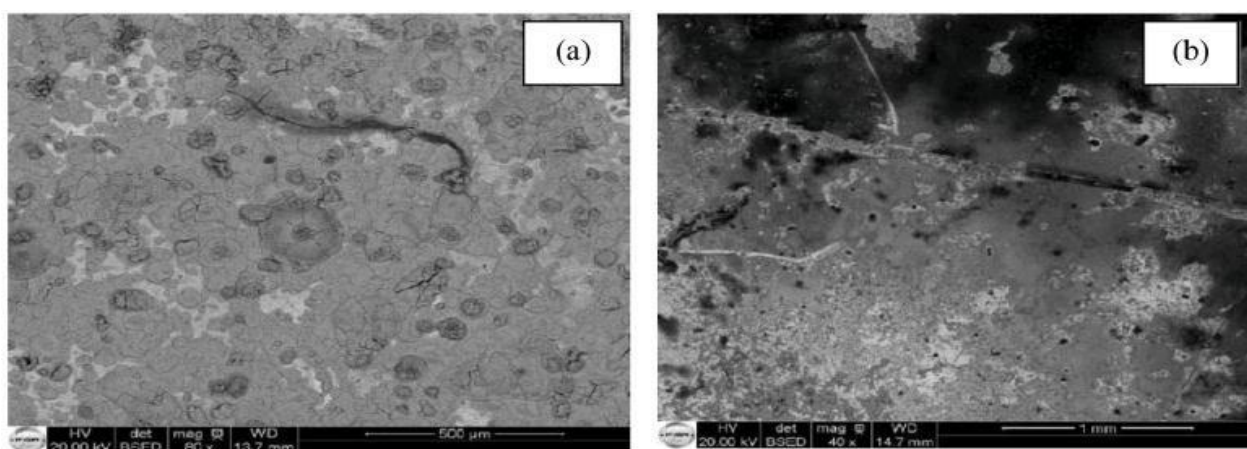


Figure 23 : Images MEB de C38 dans solution acide sans (a) et avec 2 g/L d'inhibiteur de COCO (b)

L'analyse EDX a été utilisée pour étudier la composition à la surface de l'acier C38 sans (a) et avec inhibiteur (b). Les analyse EDX (Fig. 24 a) confirment une dissolution des composants de l'acier C38 (présence de fer et carbone) [190].

En comparant (a) et (b) de la Figure 23, une diminution significative du fer a été remarquée indiquant ainsi que la surface métallique est protégée de dommages supplémentaires. La diminution des pics des Cl et O est liée au développement d'un complexe avec le fer dû à la dégradation du métal (FeClOH) [53], [158]. En raison des molécules organiques adsorbées à la surface, le pic de carbone a augmenté en la présence de l'extrait de COCO [203].

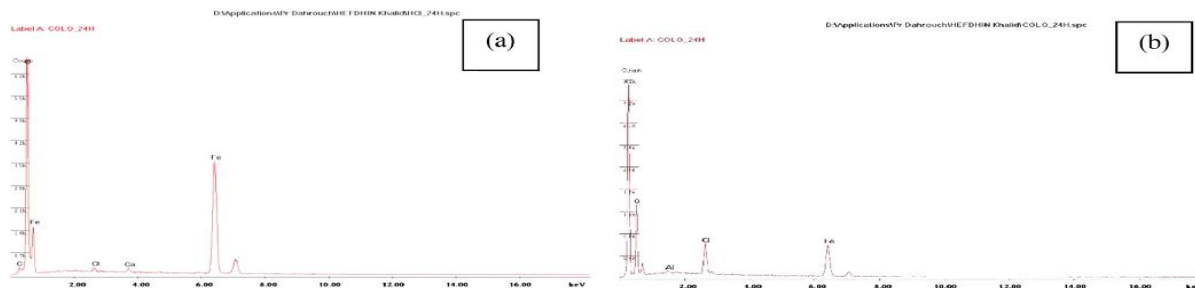


Figure 24 : Spectres EDX de C38 en solution acide sans (a) et avec (b) 2 g/L de COCO (b)

Conclusion

Le but de ce travail est d'étudier le pouvoir inhibiteur de l'extrait de graines de *C. Coloconthis* dans un milieu HCl 1 M. Pour se faire, l'effet de la concentration et du temps d'immersion ont été évaluées à travers l'utilisation de diverses technique électrochimiques et de caractérisation de surface. Les résultats obtenus montrent que :

- La variation de la concentration produit une augmentation de l'efficacité inhibitrice, cette dernière atteint une valeur de 94,9 % à 2 g/L ;
- L'extrait étudié agit comme un inhibiteur de type mixte et son pouvoir inhibiteur peut être lié à ses constituants phytochimiques qui ont des caractéristiques inhibitrices de la corrosion ;
- L'adsorption des molécules actives se fait selon l'isotherme de Langmuir ;
- L'étude en fonction du temps d'immersion montre que le pouvoir inhibiteur de l'extrait est stable reste relativement (88 % après 24 h d'immersion). Ceci peut être expliqué par la création d'une couche barrière à la surface du métal ce constat a été également validé par la microscopie électrochimique à balayage combinée à l'EDX.

CHAPITRE IV :
Inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu
HCl 1M par l'extrait éthanolique du Rumex
Nervosus Vahl,
Etude électrochimie et thermodynamique

Introduction

Dans ce chapitre, le comportement électrochimique de l'acier C38 dans un milieu acide HCl 1M en l'absence et en présence de l'extrait éthanolique de la plante *Rumex Nervosus* a été étudié. Pour cela, nous avons eu recours à des mesures électrochimiques stationnaires et transitoires, ainsi que l'analyse de surface par MEB pour visualiser la morphologie de la surface de l'acier. La démarche expérimentale adoptée a pris en considération l'influence de plusieurs paramètres sur la caractéristique étudiée, tels que la concentration et le temps d'immersion. Le rendement d'extraction de l'extrait éthanolique des feuilles de *Rumex Nervosus* est de 16 %.

La température est l'un des facteurs induisant la mobilité des ions et des molécules dans différents milieux, ce qui entraîne une augmentation de la vitesse des réactions chimiques. En considérant que la corrosion est une réaction électrochimique, l'augmentation de la température favorisée le processus de la corrosion, il est donc important d'étudier l'effet de ce facteur sur l'efficacité d'inhibition de l'extrait et la d'élimination des paramètres thermodynamiques et des paramètres électrochimiques permettant une meilleure compréhension des processus de corrosion. Plusieurs études ont été menées sur ce sujet, avec certaines indications que les extraits étudiés perdent leur capacité inhibitrice avec l'augmentation de la température. Par conséquent, nous avons présenté dans ce chapitre une étude électrochimique visant à évaluer le comportement de l'acier C38 dans un milieu d'acide chlorhydrique avec et sans différentes concentrations d'extrait de *Rumex* et à des températures de 30 °C, 40 °C, 50 °C et 60 °C.

I. Etude de l'effet de la concentration

I.1. Potentiel en circuit ouvert

La figure 25 présente l'évolution de l'OCP en fonction du temps pour l'acier C8 dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations de RNVLE à température ambiante.

Par rapport au blanc, l'ajout de l'extrait conduit à un déplacement potentiel vers des valeurs moins négatives, qui peut être associé à la formation d'un film protecteur à la surface métallique. De plus, l'OCP a atteint un état d'équilibre rapidement après (environ 10 minutes) et cela est vrai pour toutes les solutions testées. Un OCP stable indique que le film formé à la surface est stable et sert à la protéger [204].

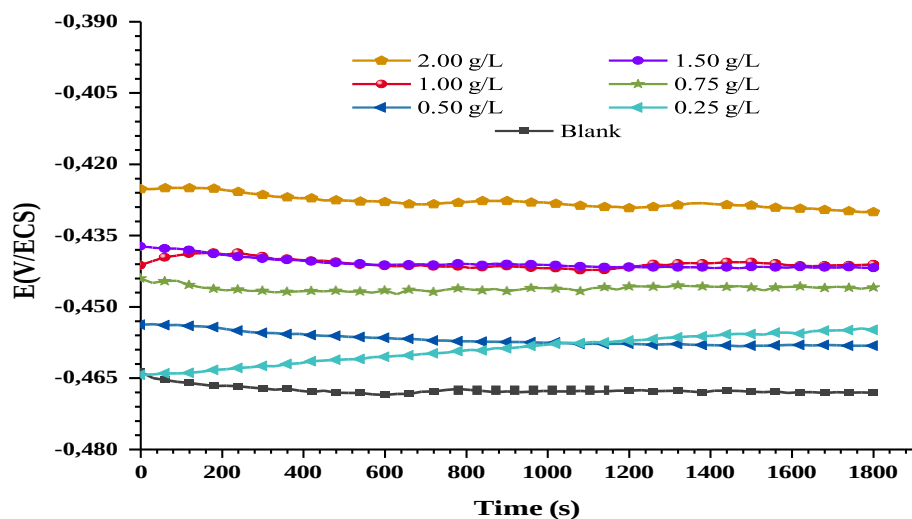


Figure 25 : Évolution de l' E_{OCP} pour l'acier C38 dans 1 M HCl en fonction du temps en l'absence et la présence de différentes concentrations en RNVLE

I.2. Courbes de polarization potentiodynamique

Les courbes de polarisation en l'absence et en présence de différentes concentrations de RNVLE en milieu HCl 1M à température ambiante sont présentées à la figure 26. Selon cette figure, la forme des courbes $\log I = f(E)$ en fonction de la concentration en RNVLE est approximativement la même.

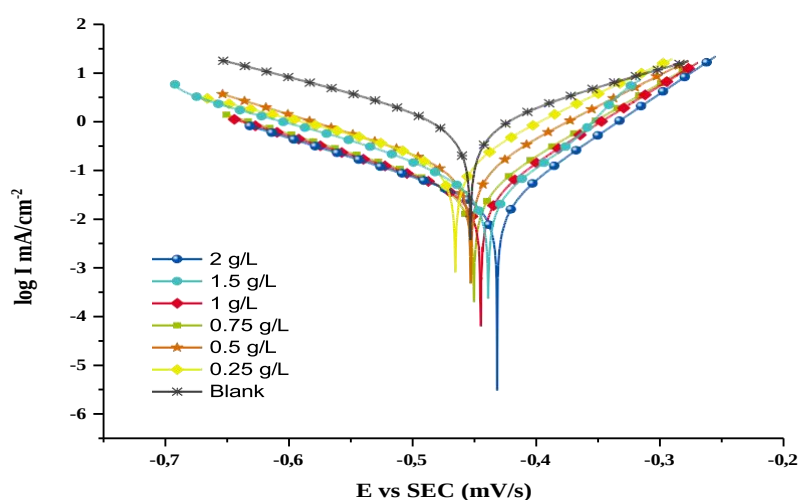


Figure 26 : Courbes de polarisation de l'acier C38 dans un milieu HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations en RNVLE.

Après l'ajout de RNVLE, les courbes cathodiques et anodiques ont été décalées vers des densités de courant plus faibles, ce qui signifie également une diminution de l'oxydation anodique du métal et de la réduction cathodique des taux d'ions H^+ . Ceci peut être dû à une augmentation de la section de surface métallique bloquée par adsorption des molécules RNVLE [198].

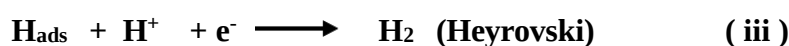
Dans la partie cathodique, l'ajout de RNVLE entraîne une diminution significative du courant cathodique partiel. La réaction cathodique est la réduction du cation hydrogène. Nous supposons que cela nécessite deux étapes réactionnelles successives. La première est la réaction de décharge (ou réaction de Volmer) [14] :



Les avis divergent sur la deuxième étape qui pourrait être soit purement chimique [205]:

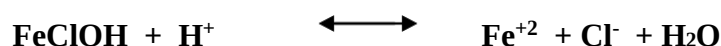
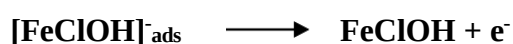


Soit électrochimique :

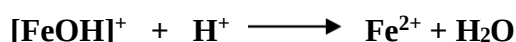


Dans notre cas, les courbes cathodiques sont présentées sous forme de lignes de Tafel indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier C38 se produit selon un mécanisme d'activation pure [161],[162]. L'ajout de RNVLE à l'environnement corrosif entraîne une légère modification des pentes des lignes de Tafel (β_c) (tableau 17), ce qui signifie que l'ajout de l'extrait n'a pas affecté le processus de réduction.

L'effet de RNVLE dans le domaine anodique est reconnu sous forme de deux parties linéaires. L'activité de RNVLE provoque une réduction modeste des courants dans un domaine de potentiel relativement limité en la région des faibles potentiels de polarisation (première partie). Selon le mécanisme proposé par Chin et Noble, les ions Cl^- gouvernent la vitesse de dissolution de l'acier [208], [209].



Ensuite, après -0,35 mV, RNVLE n'a pratiquement aucun effet sur les courbes anodiques et les courants partiels anodiques augmentent rapidement dans la deuxième région des potentiels de polarisation élevés. La désorption des molécules RNVLE adsorbées à la surface de l'électrode illustre ce phénomène. La vitesse de dissolution est accélérée par les ions OH⁻ dans ce cas, selon le mécanisme ci-dessous [177] :



Les paramètres électrochimiques les densités de courant de corrosion (I_{corr}), les potentiels de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (β_a et β_c) et les efficacités d'inhibition E (%) pour différentes concentrations de RNVLE dans le milieu HCl (1M) sont rapportés dans tableau 17.

Tableau 17: Paramètres électrochimiques de l'acier C38 dans des solutions HCl 1M en l'absence et en la présence de différentes concentrations de RNVLE

Concentration	I_{corr}	$-E_{\text{corr}}$	β_a	$-\beta_c$	EI
(g/L)	($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	(mV/ECS)	(mV)	(mV)	(%)
Blanc	482,5	453,1	141,1	158,8	-
0,25	165,9	465,4	85,0	159,6	65,6
0,5	102,9	452,9	78,7	129,3	78,7
0,75	64,9	439,1	68,6	193,8	86,5
1	38,2	450,3	68,2	128,4	92,1
1,5	31,3	444,7	64,6	128,1	93,5
2	21,9	431,5	58,9	127,0	95,5

D'après le tableau 17, nous notons que les pentes des lignes de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a) ont légèrement changé avec l'ajout d'inhibiteur, confirmant que l'ajout de RNVLE n'affecte pas les mécanismes des réactions anodiques et cathodiques [26]. Les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent avec l'augmentation de la concentration en RNVLE

l'efficacité inhibitrice EI (%) augmente en fonction de cette dernière. Une valeur d'EI d'environ 95,5 % a été atteinte après l'ajout de 2 g/L de l'extrait. De plus, il a été rapporté que si le déplacement de la valeur E_{corr} , en ajoutant l'inhibiteur par rapport au blanc, est inférieur à 85 mV (tableau 17), l'inhibiteur peut être classé comme un inhibiteur de type mixte [165],[166]. En conséquence, le RNVLE peut être classé comme inhibiteur de type mixte pour la corrosion de l'acier C8 dans 1M HCl. Cela implique que l'effet inhibiteur de l'extrait est probablement le résultat de son adsorption à la surface métallique et inhibe le processus de corrosion en réduisant la dissolution anodique du métal et la réduction de H^+ . Cela est probablement dû à l'adsorption d'une couche protectrice, qui sert de barrière, empêchant les ions agressifs d'atteindre la surface métallique [13].

I.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour évaluer le comportement d'adsorption de l'extrait de feuilles de *Rumex Nervosus Vahl* (RNVLE) à la surface de l'acier C38 dans 1 M HCl. Les tracés de Nyquist et de Bode sont illustrés dans les figures 27 et 28, respectivement.

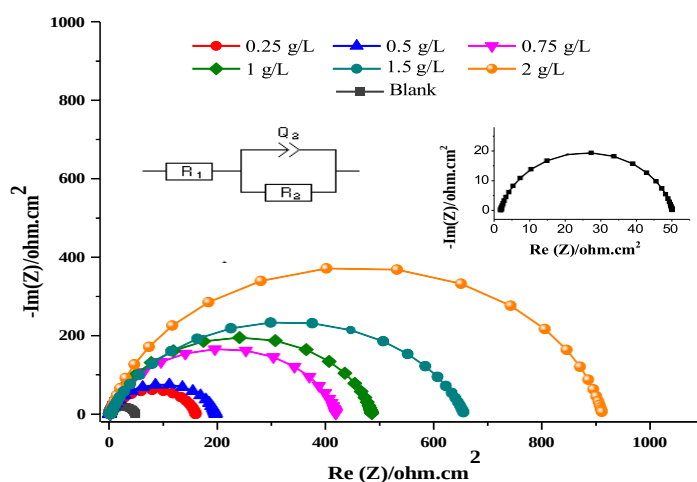


Figure 27 : Tracés de Nyquist de C38 dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations en RNVLE.

Les tracés de Nyquist ont révélé des demi-cercles imparfaits avec des diamètres croissants au fur et à mesure que la concentration en l'inhibiteur augmente. L'augmentation de la taille des demi-cercles de Nyquist indique la présence ce d'une couche adsorbée de molécules d'inhibiteur à la surface de l'acier C38, entraînant ainsi une augmentation de la résistance de l'électrode de travail [26]. La forme semi-circulaire des tracés de Nyquist est

typique des électrodes solides, et elle est fréquemment liée à diverses activités/processus de la surface tels que l'inhomogénéité, la rugosité de la surface, le transfert de masse, etc [193].

Le tracé de l'angle de phase de Bode a révélé une seule constante de temps (maximum) pour chaque demi-cercle de Nyquist, indiquant que la dissolution de l'acier C38 dans 1 M HCl est régulée par un mécanisme de transfert de charge en l'absence et en présence de l'inhibiteur.

Les profils EIS ont été ajustés par le circuit électrique équivalent simple (EEC) comme illustré à la figure 27, où R_1 est la résistance de la solution, R_2 est la résistance de transfert de charge et Q_2 est l'élément de constante la phase représentant la capacité de la double couche à l'interface métal/solution. Un bon ajustement a été obtenu traduit par un (χ^2) d'environ 10^{-3} pour tous les échantillons testés.

Généralement, il y a un déphasage entre “Q” et “capacité pure”, la raison pour laquelle l'ajustement des tracés EIS a été effectué en utilisant un élément à phase constante (CPE) au lieu d'un condensateur C [212].

Les paramètres électrochimiques obtenus à partir de l'ajustement des courbes EIS sont tabulés dans le tableau 18.

Tableau 18: Paramètres électriques obtenus à partir des courbes de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations en RNVLE

Concentrations	R_s	R_{ct}	n	f_{max}	C_{dl}	EI
(g/l)	(Ω/cm^2)	(Ω/cm^2)		(Hz)	($\mu F.cm^{-2}$)	(%)
Blank	3,0	36,6	0,8	25,9	167,7	-
0,25	3,2	161,9	0,8	11,8	83,1	77,4
0,50	2,5	195,0	0,9	11,8	71,6	81,2
0,75	4,1	422,0	0,8	5,4	70,0	91,3
1,00	3,7	489,6	0,9	5,4	60,0	92,5
1,50	2,8	630,6	0,9	5,4	58,7	94,2
2,00	4,2	918,3	0,9	3,7	47,6	96,0

La capacité de double couche est également répertoriée dans le tableau 18 et a été calculée selon l'éq 10 [194]:

$$C_{dl} = 1/2\pi f_{max} R_{tc} \quad \text{Éq. 10}$$

Où $f_{\max}$ est la fréquence à laquelle l'impédance imaginaire du tracé de Nyquist est maximale.

Les résultats du tableau 18 montrent que les valeurs R_{ct} augmentent avec la concentration en inhibiteur, ce qui implique que les molécules d'inhibiteur ont été adsorbées à la surface de l'acier C38 et ont formé un film protecteur qui devient de plus en plus résistant en fonction de la concentration en l'inhibiteur, ce qui protège l'acier C38 contre la corrosion en milieu 1M HCl. Avec une augmentation de la concentration en l'inhibiteur, le pourcentage d'inhibition augmente également [213].

De plus, en présence de l'inhibiteur, les valeurs de C_{dc} sont typiquement inférieures à celles en l'absence de l'inhibiteur. C_{dc} diminue davantage lorsque la concentration en l'inhibiteur augmente [17].

En conséquence, l'augmentation de C_{dc} lorsque la concentration diminue pourrait être attribuée à une diminution de la constante diélectrique du milieu et/ou à une augmentation de l'épaisseur de la couche protectrice créée à la surface de l'acier C38 par les molécules inhibitrices adsorbées.

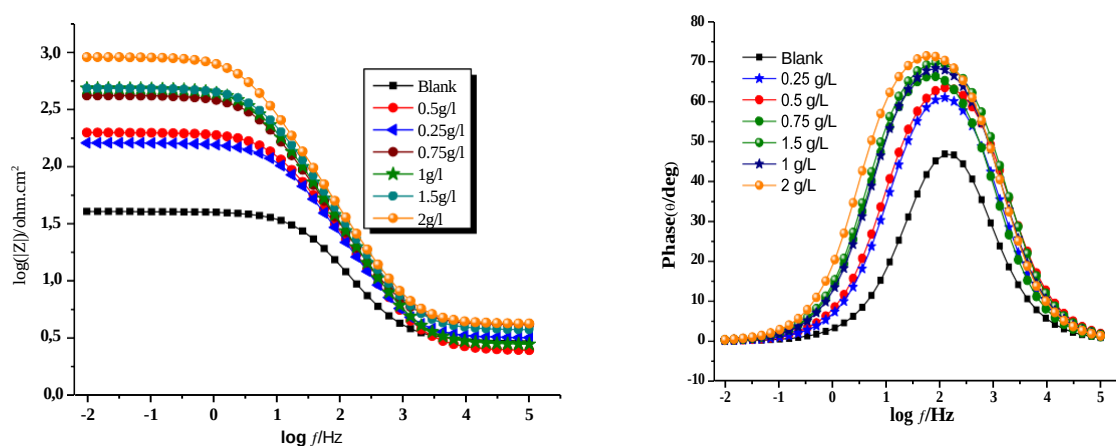


Figure 28 : Tracés des diagrammes Bode pour l'acier C38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes en extrait RNVLE.

Selon les diagrammes, seule une constante de temps a été observée (Figure 28). Le fait que toutes les courbes de Bode aient la même forme suggère que l'ajout de l'inhibiteur n'a eu aucun effet sur le mécanisme de la corrosion, indiquant ainsi que la corrosion de l'acier C38 dans une solution de HCl 1M est largement contrôlée par un processus de transfert de charge[214], [215]. Il y a trois parties qui sont être distinguées; dans le segment de fréquence

supérieure, les deux $\log |Z|$ et l'angle de phase ont tendance à être minuscules et proches de zéro ; ceci peut être lié au comportement résistif et à la résistance de l'électrolyte [216].

L'angle de phase augmente en fonction de la concentration en l'inhibiteur dans la section centrale, ce qui montre que de molécules d'inhibiteur s'adsorbent davantage à la surface de l'acier C38. De plus, toutes les valeurs d'angle de phase (Tableau 19) sont inférieures à 90° , ceci peut être associé à un comportement capacitif non idéal [213].

Tableau 19 : Paramètres issues des diagrammes de Bode pour C38 dans une solution HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations en l'extrait en RNVLE

Concentration (g/L)	$\Theta_{\max}$ (deg)	Freq _{max} (Hz)	Pente
Blanc	46,9	2,1	-0,1
0,25	63,5	2,1	-0,2
0,5	57,7	2,4	-0,2
0,75	66,3	1,7	-0,2
1	69,7	1,9	-0,3
1,5	68,3	1,9	-0,2
2	71,4	1,9	-0,3

Une liaison linéaire entre $\log |Z|$ et $\log (\text{freq})$ a été observée avec une pente inférieure à (1). Enfin, dans la zone des basses fréquences, le $\log |Z|$ devient quasiment constant en fonction de la fréquence, accompagnée d'une augmentation de la résistance de l'électrode [217].

I.4. Isothermes d'adsorption

L'adsorption est principalement contrôlée par la charge et le type de la surface métallique, par les propriétés électroniques de cette surface métallique, par l'adsorption du solvant et d'autres espèces ioniques, par la température du processus de corrosion et le potentiel électrochimique à l'interface métal/solution [193].

L'adsorption d'un inhibiteur implique la formation de deux types d'interactions responsables de la liaison de l'inhibiteur à une surface métallique. La première, l'adsorption physique, est une faible interaction non dirigée causée par l'attraction électrostatique entre les ions organiques de l'inhibiteur ou les dipôles et la surface métallique chargée électriquement. La seconde, l'adsorption chimique, se produit lorsque l'interaction entre l'adsorbant et la surface est guidée par des forces dirigées. Lors de l'adsorption chimique, les adsorbats partagent ou

transfèrent la charge aux atomes de la surface métalliques afin de créer une sorte de connexion coordonnée. L'adsorption chimique a une plus grande énergie libre d'adsorption et d'énergie d'activation que l'adsorption physique et est donc généralement irréversible.

Les isothermes d'adsorption sont couramment utilisées pour expliquer le processus d'adsorption. Langmuir [218], El-Awady [219], Frumkin [219], Temkin [219], Flory-Huggins [220] et Freundlich [68], sont les plus utilisés pour expliquer le processus d'adsorption.

Les modèles susmentionnés peuvent être décrits par les équations suivantes :

$$\text{Langumir : } \frac{C_{inh}}{\theta_r} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Éq. 11}$$

$$\text{El-Awady : } \ln \frac{\theta_r}{1-\theta_r} = y \ln c + \ln k \quad \text{Éq. 12}$$

$$\text{Temkin : } \exp^{-2\alpha\theta_r} = KC \quad \text{Éq.13}$$

$$\text{Flory-Huggins: } \ln \frac{\theta_r}{C} = x \ln(1 - \theta_r) + \ln(x K_{ads}) \quad \text{Éq.14}$$

$$\text{Frumkin : } \ln \left[\frac{\theta_r}{(1-\theta_r)C} \right] = \ln K + 2\alpha\theta_r \quad \text{Éq.15}$$

$$\text{Frundlish : } \log \theta_r = n \log C_{inh} + \log K_{ads} \quad \text{Éq. 16}$$

Où C est la concentration, θ_r est le taux de recouvrement, K_{ads} est la constante d'adsorption.

Dans ce cadre, les données d'impédance électrochimique ont été utilisées afin de vérifier l'adéquation du type isotherme. Les résultats de tous les ajustements sont présentés à la figure 29.

En notant et en appariant les valeurs du coefficient de corrélation R^2 (tableau 20) des différentes isothermes d'adsorption, nous constatons que la valeur de R^2 de l'isotherme de Langmuir est très proche de (1).

Tableau 20 : Coefficients de corrélation (R^2) pour différentes isothermes d'adsorption testées

Isotherme	Langumir	EL-Awady	Temkin	Frundlich	Flory-Huggins	Frumkin
R^2	0,99	0,88	0,89	0,89	0,64	0,71

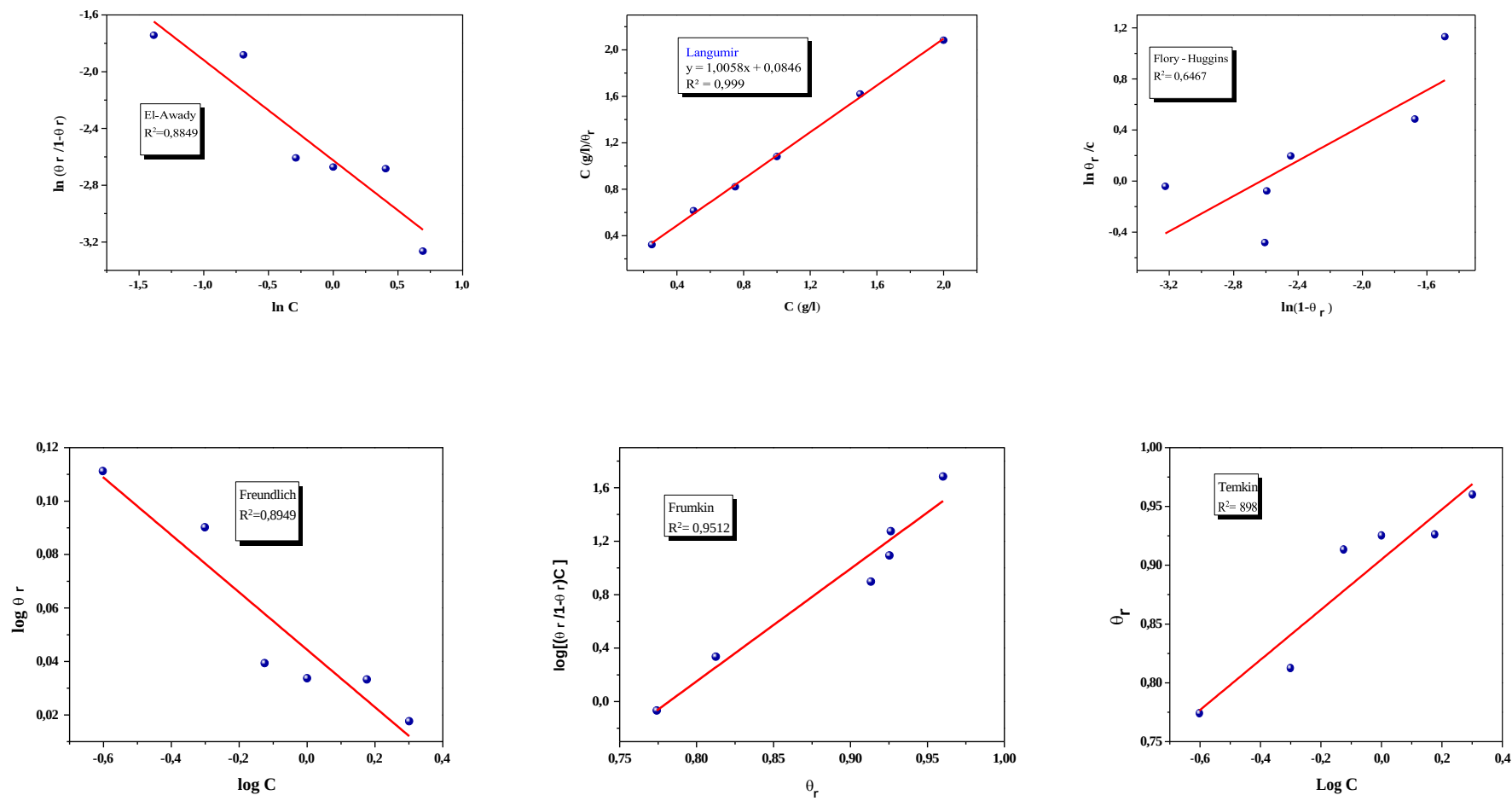


Figure 29 : Différentes isothermes d'adsorption testées pour l'acier C38 en milieu HCl 1M en l'absence et en présence de l'inhibiteur

D'après la figure 29 et le tableau 20, l'isotherme de Langmuir s'est avéré être le meilleur modèle, avec un coefficient de corrélation R² proche de l'unité, permettant la description de l'adsorption de l'extrait à la surface de l'acier C38. Le coefficient d'adsorption (K_{ads}) est lié à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG⁰_{ads}) et représenté par l'équation (17) [221].

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp \frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT} \quad \text{Éq.17}$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue et 55,5 est la concentration de l'eau en solution (mol/L).

D'après cette équation, la ΔG⁰_{ads} vaut environ -16,1 KJ.mol⁻¹. La valeur négative de ΔG⁰_{ads} suggère que l'adsorption des molécules de l'extrait à la surface de l'acier C38 est spontanée. De plus, la valeur absolue de ΔG⁰_{ads} s'est avérée inférieure à 20KJ/mol, ce qui signifie que les molécules de RNVLE s'adsorbent à la surface de l'acier C38 suivant un mécanisme de physisorption qui se caractérise par des interactions électrostatiques [15],[178].

II. Effet du temps d'immersion

La stabilité de la couche protectrice à la surface du métal est l'un des facteurs les plus importants pris en considération lors de l'évaluation de l'efficacité de l'inhibiteur, pour cela l'impédance électrochimique a été utilisée [223]. La figure 30 montre les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus, qui illustre l'évolution de la résistance de transfert de charge de l'acier C38 à différents temps d'immersion (1 h, 6 h, 12 h, 18 h, 24 h et 48 h) dans HCl 1M sans et avec 2g.L⁻¹ de RNVLE.

Les diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus ont été bien modélisés à l'aide du circuit électrique équivalent présenté à la figure 31 (a), à l'exception des courbes à 48h, pour le blanc et en présence de l'inhibiteur, où une deuxième constante de temps a été ajoutée au circuit équivalent utilisé, figure 30, pour s'adapter aux données expérimentales. Les diagrammes expérimentaux et simulés présentant une bonne corrélation, avec un coefficient χ² d'environ 10⁻³, validant ainsi ce modèle. Le tableau 21 liste les paramètres électrochimiques des temps à partir de ces ajustements obtenus.

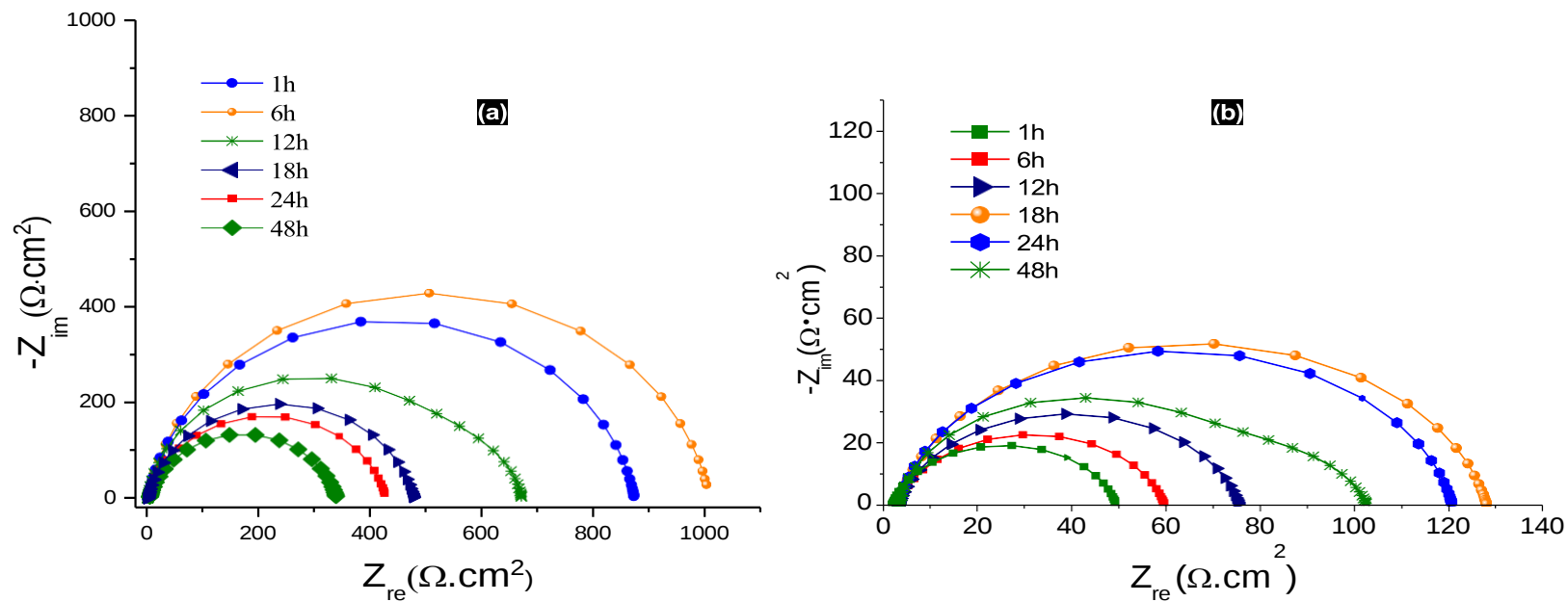


Figure 30 : Courbes de Nyquist pour l'acier C38 dans 1M HCl sans (a) et avec (b) 2 g/L RNVLE à différents temps d'immersion

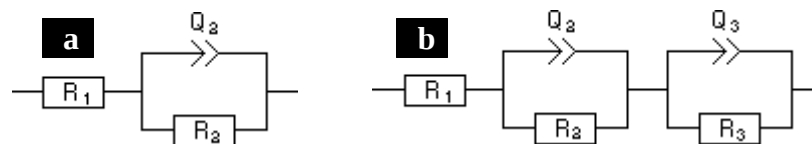


Figure 31 : Circuits électriques équivalents utilisés pour ajuster les données expérimentales

Dans ces modèles, R_1 représente la résistance de la solution, qui est mise en série avec la résistance due au film formé sur la surface de l'acier C38 (R_2). R_3 est la résistance de la réaction faradique. Les éléments à phase constante Q_2 et Q_3 reflètent la capacité de la double couche à l'interface acier C38/solution.

Tableau 21 : Paramètres de la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'acier C38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence de 2g/L de RNVLE à différents temps d'immersion.

Temps d'imme- rsion(h)	R ₁	R ₂	R ₃	Q ₂	Q ₃		R _{ct}	IE	
	(Ω.Cm ²)	(Ω.Cm ²)	(Ω.Cm ²)	(F.cm ⁻²)	n2	(F.cm ⁻²)	n3	(Ω.Cm ²)	(%)
Blanc									
1	2,1	47,6	—	331,9	0,8	—	—	47,6	—
6	3,2	58,4		336,7	0,8	—	—	58,4	
12	3,1	121,6	—	398,0	0,9	—	—	121,6	—
18	3,2	127,3	—	328,7	0,9	—	—	127,3	—
24	3,3	78,3	—	337,3	0,9			78,3	—
48	3,4	30,79	72,28	299,5	0,8	231,0	0,9	103,1	
RNVLE									
1	3,8	870	-	79,4	0,9	-	-	870	94,5
6	3,7	1004	-	54,7	0,8	-	-	1004	94,2
12	3,7	158,1	510,1	79,3	0,8	45,0	0,9	668,2	81,8
18	3,3	475,6	-	135,0	0,8	-	-	475,6	73,2
24	4,5	425,5	-	130,0	0,9	-	-	425,5	81,6
48	6,7	334,6	-	172,0	0,9	-	-	334,6	69,2

Comme le montre le tableau 21, les valeurs de résistance au transfert de charge ont augmenté jusqu'à 6 heures, ce qui est très probablement dû à l'adsorption des molécules d'inhibiteur à la surface métallique. Après 6 heures d'immersion, il y a eu une diminution des valeurs des résistances au transfert de charge, ce qui peut s'expliquer par la désorption des molécules inhibitrices liées à la surface métallique en raison de l'augmentation de la rugosité de surface lors de l'exposition [43][16], [224]. Aussi, nous notons que l'efficacité varie entre 94% et 69%, ce qui confirme, que l'extrait peut être considéré comme un excellent inhibiteur jusqu'à 6 heures et, après ce temps, il est considéré comme un inhibiteur d'une efficacité inférieure, bien qu'il ait encore suffisamment d'effet inhibiteur de corrosion pour l'acier C38 en solution acide HCl 1M [225].

III. Analyse SEM-EDX

Cette analyse consiste à analyser la morphologie de la surface de l'acier C38 dans du HCl 1M en l'absence et en présence avec 2g/L en l'extrait après 6h d'immersion et ce, afin de mieux comprendre les changements de la surface de l'acier C38 en l'absence et en présence de l'inhibiteur. La figure 32 regroupe les résultats obtenus.

Les morphologies de la figure 32 (a, b, c, d) indiquent qu'en l'absence de RNVLE, la corrosion se produit sur toute la surface de l'acier C38 et la solution devient plus agressive. Tandis que les morphologies (Figure 32 e, f, g, h) montrent que la présence du RNVLE dans la solution d'acide chlorhydrique a favorisé la création d'une couche recouvrant la quasi-totalité de la surface métallique et une corrosion moins importante [35].

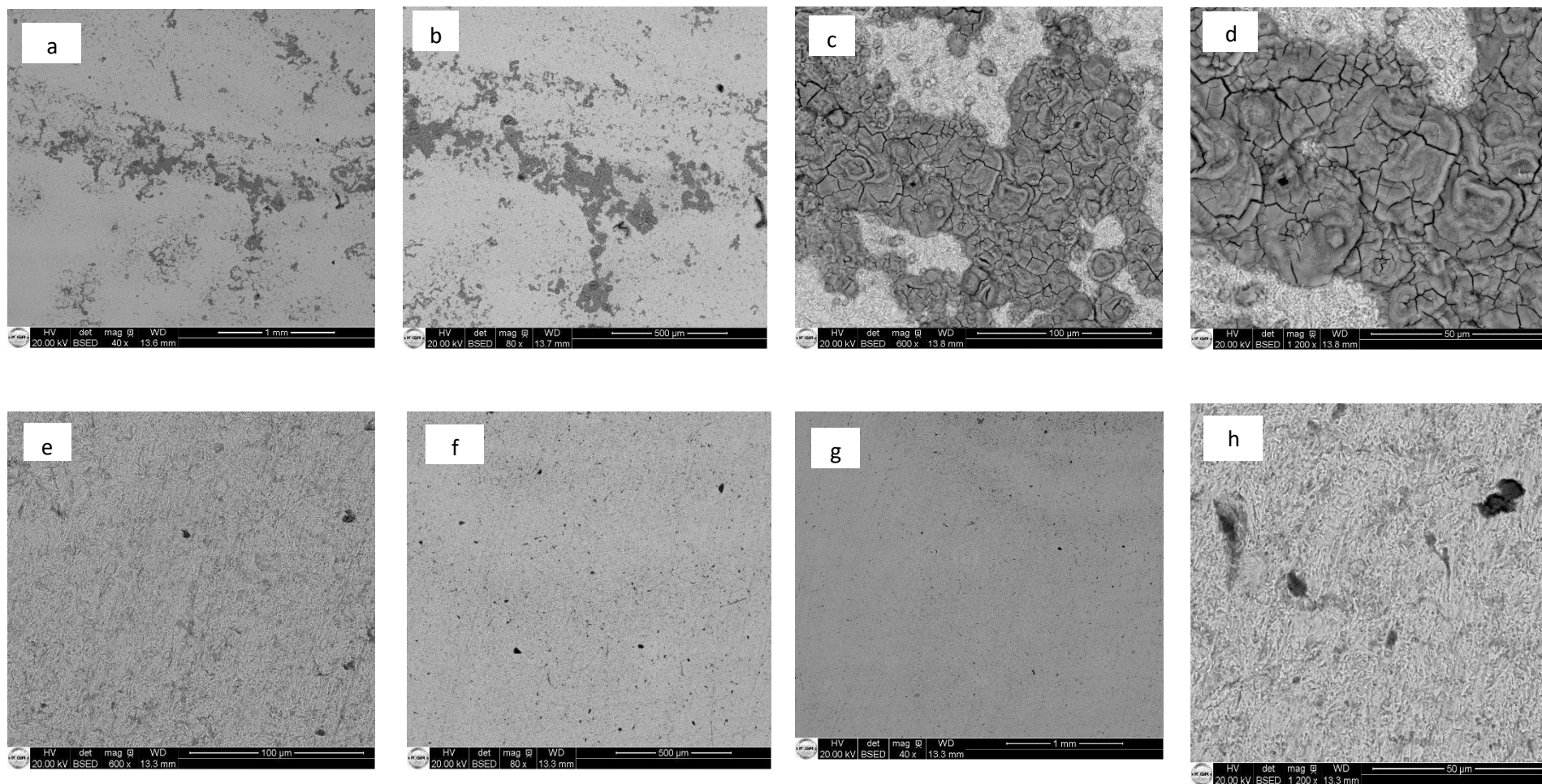


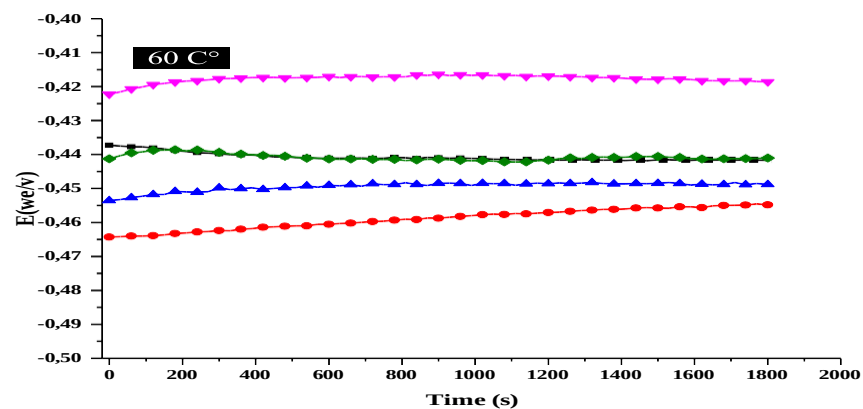
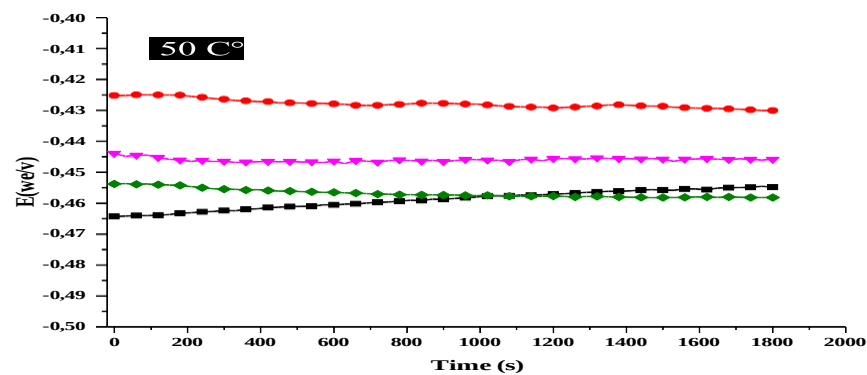
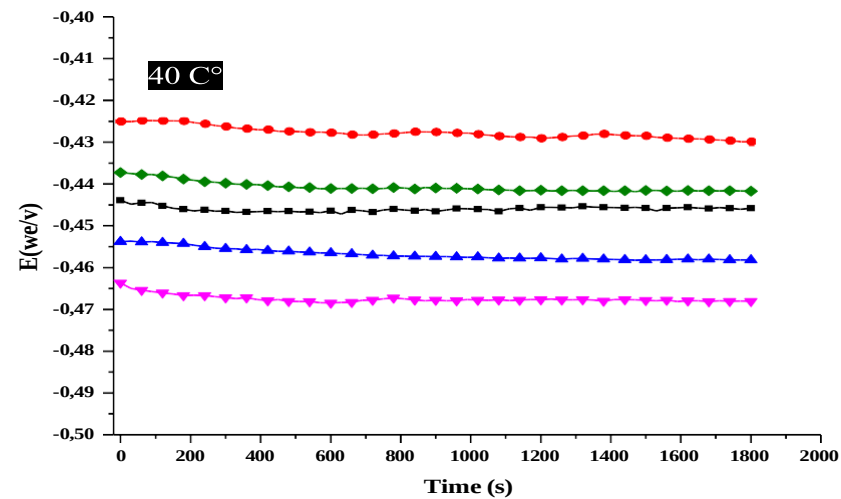
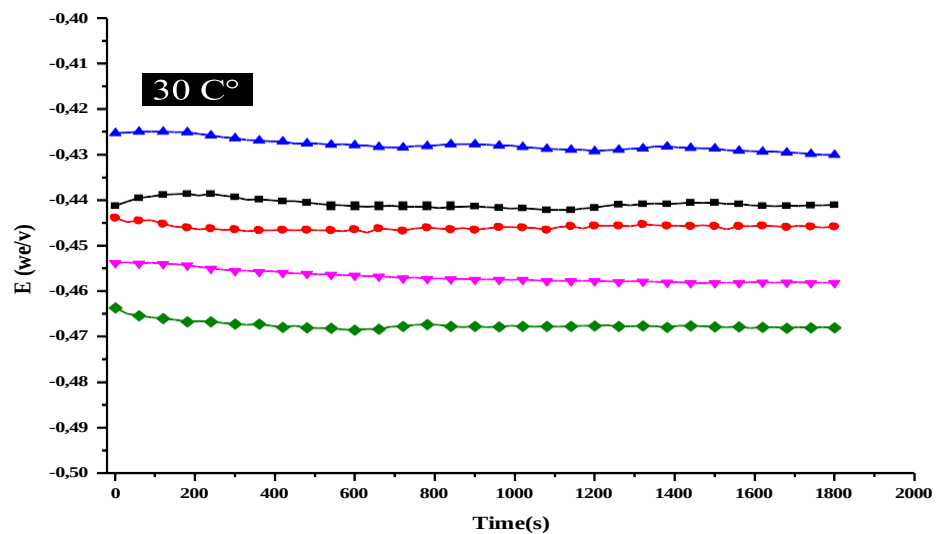
Figure 32: Morphologies de l'acier C38 après immersion 6 h dans HCl 1M sans (a-d) et avec RNVLE (e-h).

IV. Evaluation de l'effet de la température

IV.1. Potentiel en circuit ouvert

D'après la littérature, la stabilité de l'OCP, avant chaque mesure de polarisation ou d'impédance, est d'une importance particulière [226] . De plus, l'évolution de l'OCP en fonction du temps fournit des informations importantes sur les domaines de corrosion, l'inhibition complète ou partielle, et sur les concentrations d'inhibiteurs [26], [227].

A toutes les températures étudiées, l'OCP progresse vers des valeurs stables, ceci est valable pour toutes les concentrations d'extraits étudiés [220]. Un état stable de l'évolution de l'OCP a été rapidement atteint après 30 min. Un comportement similaire a déjà été rapporté dans la littérature. Comme on peut l'observer sur la figure 33, il n'y a pas de corrélation entre l'évolution de l'OCP et la concentration en l'extrait. Ce type de comportement peut être dû au caractère mixte de l'inhibiteur étudié. Nous pouvons également remarquer qu'il existe une légère corrélation entre l'élévation de la température et le développement de l' E_{OCP} .



—■— blank —●— 0.5 g/L —▲— 1g/L —▼— 1.5g/L —◆— 2g/L

Figure 33 : Evolution de l'OCP en fonction du temps et de la température 30–60

IV.2. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes polarisation de potentiodynamique ont été réalisées pour évaluer l'effet de la température sur l'action d'inhibition du RNVLE sur la corrosion de l'acier C38 [226]. Les tests ont été effectués à différentes températures (30 à 60 °C) dans du HCl 1 M sans et avec différentes concentrations en RNVLE. Selon la figure 34, la présence de l'inhibiteur de RNVLE inhibe à la fois les réactions anodiques et cathodiques. Cela atteste que le RNVLE inhibe la corrosion de l'acier C38 en contrôlant à la fois les réactions anodiques et cathodiques (inhibiteurs de type mixte) [220],[14].

Le tableau 22 regroupe les paramètres électrochimiques à savoir du potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et les pentes cathodiques de Tafel (β_c , β_a) déterminées par extrapolation à partir des courbes potentiodynamique. Les valeurs d' I_{corr} sont utilisées pour calculer les efficacités d'inhibition, EI %. Les taux de recouvrement ont été calculés en utilisant l'équation 16 [1] : $EI\% = \frac{i_{corr}^{\circ} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^{\circ}}$ Éq.18

Où i_{corr}° et, i_{corr}^{inh} sont les densités de courant de corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur.

Une augmentation de la température peut augmenter la production d'hydrogène à la cathode, ce qui augmente la conversion des atomes de fer à l'anode et leur transformation en ions dissous dans la solution [229] . Ceci se répercute sur l'efficacité d'inhibition selon l'équation 15, comme le montre la figure 34 et le tableau 22.

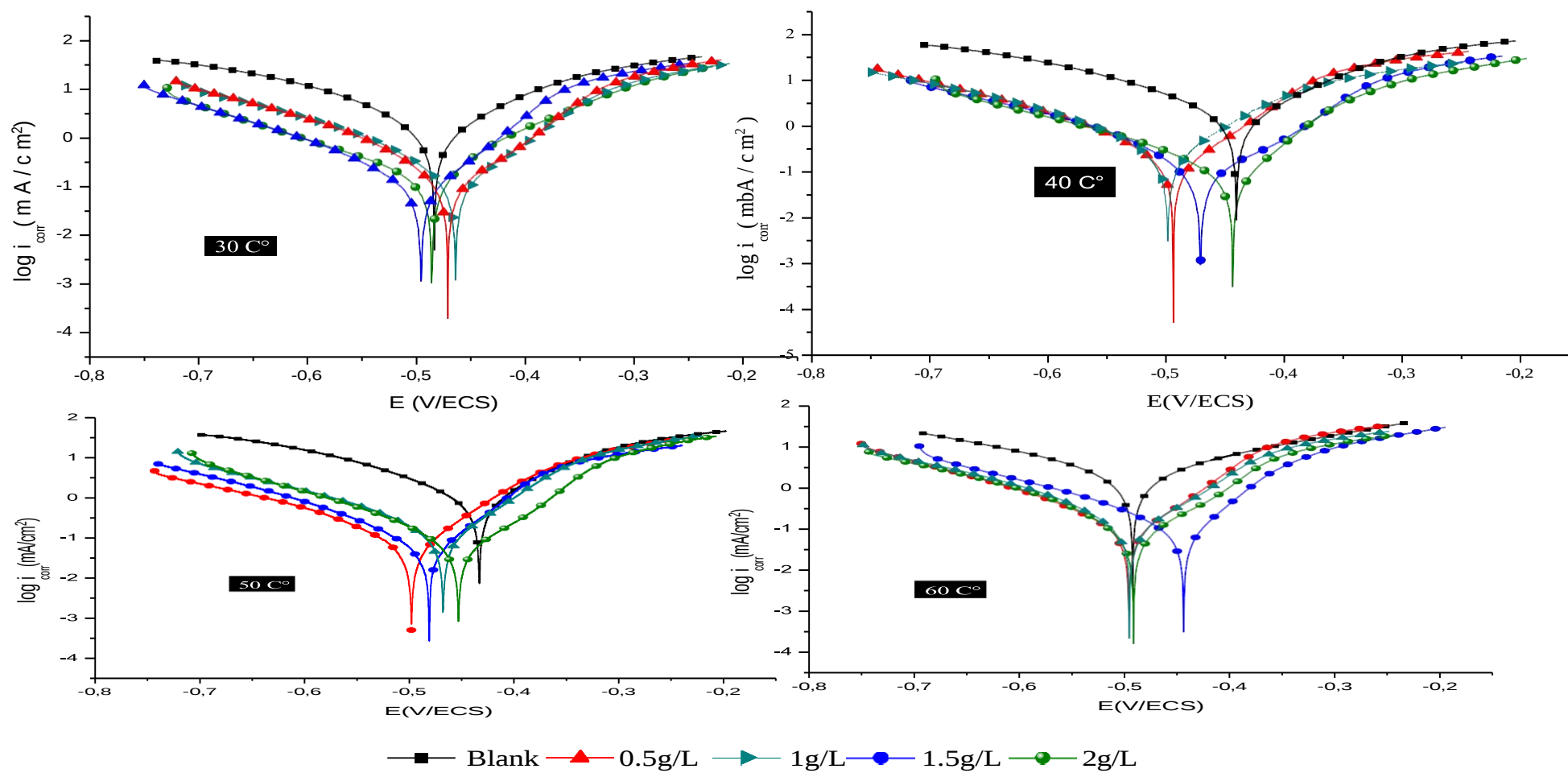


Figure 34 : Courbes de Tafel pour C38 dans 1M HCl en l'absence et en présence de différentes concentrations en RNVLE à 30-60 C°.

Tableau 22 : Paramètres de Tafel et efficacité inhibitrice de la corrosion du C38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations en l'inhibiteur à 30 - 60 C°.

Temperature (C°)	Concentration (g/L)	-E _{corr} (mV/ECS)	I _{corr} (μA/cm ²)	β _a (mV)	-β _c (mV)	IE (%)	θ _r
30	Blanc	433,3	974,6	99,4	130,6	-	-
	0,5	467,8	122,1	71,9	119,5	87,5	0,875
	1	467,8	102,3	66,0	101,0	89,5	0,895
	1,5	497,9	80,4	69,7	111,8	91,7	0,917
	2	453,5	45,5	58,9	101,7	95,3	0,953
40	Blanc	464,8	1025,4	111,5	121,5	-	-
	0,5	495,7	152,9	94,9	139,1	85,1	0,851
	1	495,3	124,2	79,9	119,7	87,9	0,879
	1,5	496,5	100,1	68,2	116,8	90,2	0,902
	2	470,8	68,8	69,8	79,5	93,3	0,933
50	Blanc	483,6	1645,4	126,9	135,8	-	-
	0,5	486,0	280,9	105,8	172,4	82,9	0,829
	1	464,3	205,3	95,8	120,0	87,5	0,875
	1,5	495,7	165,3	66,7	106,7	89,9	0,899
	2	471,1	148,6	85,3	112,3	90,9	0,909
60	Blanc	440,5	2029,8	113,1	143,0	-	-
	0,5	498,7	454,9	111,7	154,9	77,6	0,776
	1	474,5	353,7	92,1	135,5	82,6	0,826
	1,5	485,9	280,3	83,2	110,4	86,2	0,862
	2	470,8	205,2	82,8	122,5	89,9	0,899

Le tableau 22 montre que, l'ensemble des milieux, l'efficacité de l'inhibition du RNVLE augmente avec la concentration et diminue légèrement avec l'augmentation de la température. L'agressivité du milieu corrosif devrait augmenter avec l'augmentation de la température [228],[230]. Par conséquence, l'efficacité de l'inhibition diminue. Cela pourrait être un signe du mécanisme d'adsorption physique du RNVLE à la surface métallique. À une température de 60 C°, l'efficacité

inhibitrice a été à 90,9 % à une concentration de 2 g/L en RNVLE. L'augmentation du courant traversant la cellule de corrosion est clairement influencée par l'augmentation de la température dans le blanc, l'ajout des différentes concentrations d'extrait en *Rumex* provoque sa diminution, confirmant l'efficacité de l'extrait de *Rumex*. La figure 35 illustre les changements qui se sont produits lorsque les concentrations et les températures ont augmenté.

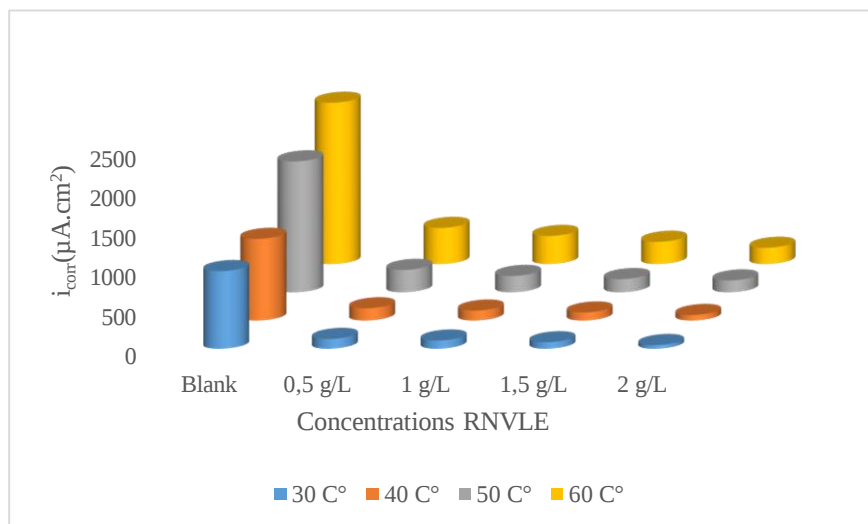


Figure 35 : Evolution des densités du courant de corrosion en fonction des températures et des concentrations en RNVLE.

IV.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour étudier le comportement de la corrosion de l'acier C38 dans une solution de HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations en extrait RVNL dans une gamme de température allant de 30 à 60 °C. Les figures 36 et 38 montrent les tracés d'impédance (Nyquist et Bode) obtenus [181],[188].

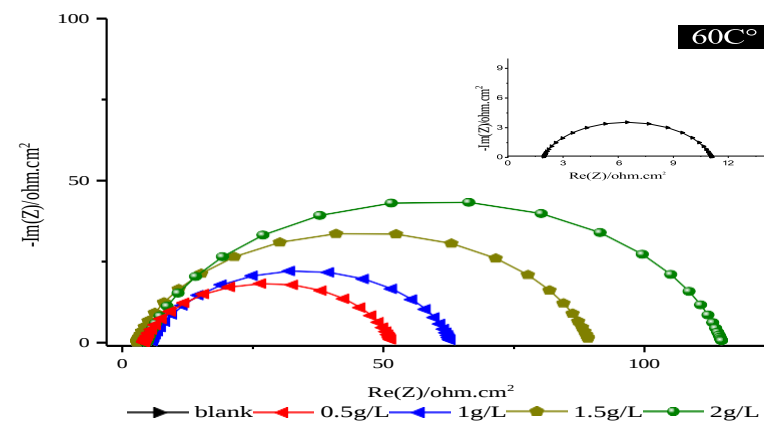
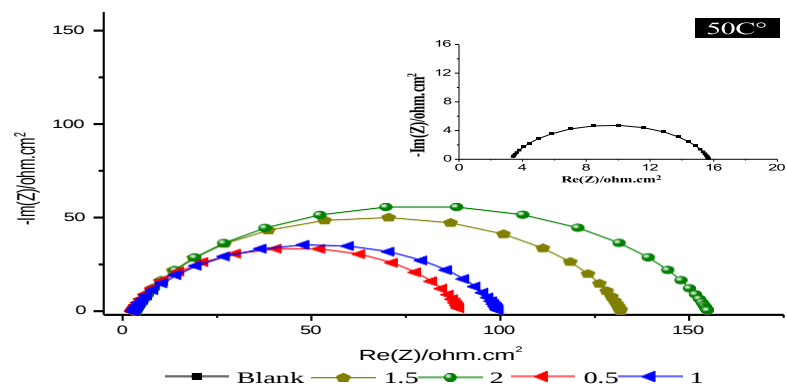
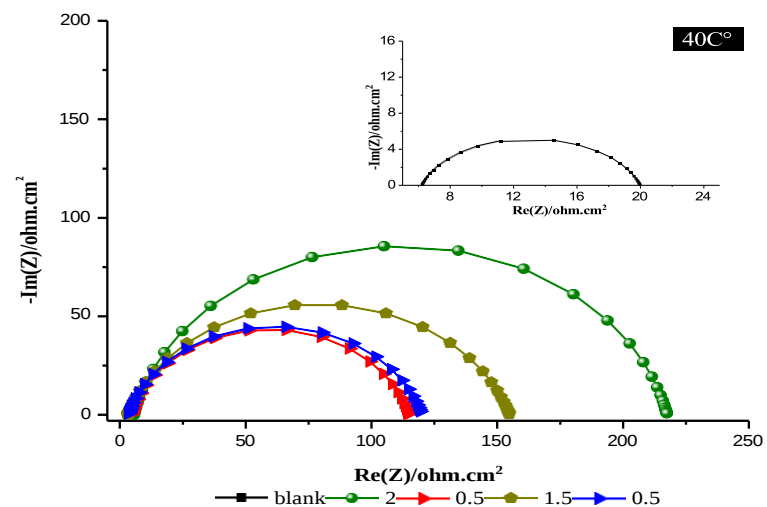
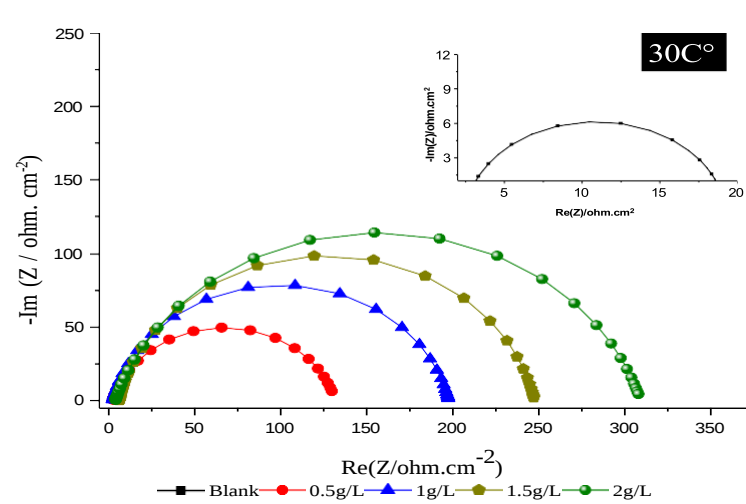


Figure 36 : Courbes de Nyquist de l'acier C38 dans 1 M HCl (blanc) et avec (0,5-2g/L) de RNVLE à des températures de 30 à 60 °C.

La forme des courbes de Nyquist indique que le transfert de charge contrôle le processus de la corrosion. La présence de RNVLE a augmenté la taille des tracés d'impédance, ce qui implique que les composés organiques du RNVLE ont formé un film protecteur à la surface de l'acier C38. La boucle capacitive a augmenté avec l'augmentation de la concentration en l'inhibiteur, car de plus en plus des molécules d'inhibiteur sont adsorbées à la surface de l'acier, ce qui indique que le film d'inhibiteur devient plus compact et, par conséquent, permet de fournir une meilleure inhibition contre la corrosion [221], [226], [232]. En outre, au fur et à mesure que la température augmente, la taille des boucles capacitives diminue, ce qui implique que les températures élevées accélèrent la corrosion. Malgré cela, l'ajout de RNVLE a permis d'inhiber la corrosion, démontrant la grande capacité inhibitrice de RNVLE aux températures étudiées de 30 à 60 C° [233]. Ces résultats ont révélé la formation d'un film d'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier, ainsi que sa contribution à améliorer son pouvoir inhibiteur de la corrosion du pouvoir anticorrosion [234].

La forme générale des diagrammes de Bode (Figure 37) est similaire dans les deux cas (absence et présence de l'inhibiteur), elle est la même pour toutes les concentrations et températures étudiées. Ceci indique que l'ajout de l'inhibiteur n'a aucun effet sur le mécanisme de corrosion [223].

Tous les diagrammes ont été bien modélisés en les ajustant au un circuit électrique équivalent présenté à la figure ci-dessous.

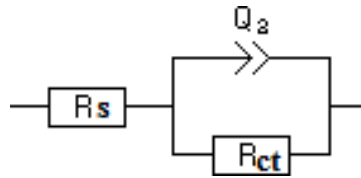


Figure 37 : Circuit électrique équivalent utilisé pour l'ajustement des données de la spectroscopie d'impédance électrochimiques

Les éléments constituant le circuit électrique équivalent sont la résistance de la solution R_s , la résistance de transfert de charge (R_{ct}), Q_2 un élément de phase constant qui représente la capacité de la double couche à l'interface métal/solution dans ce circuit. Entre "Q" une "capacité pure", il y a généralement un déphasage [226].

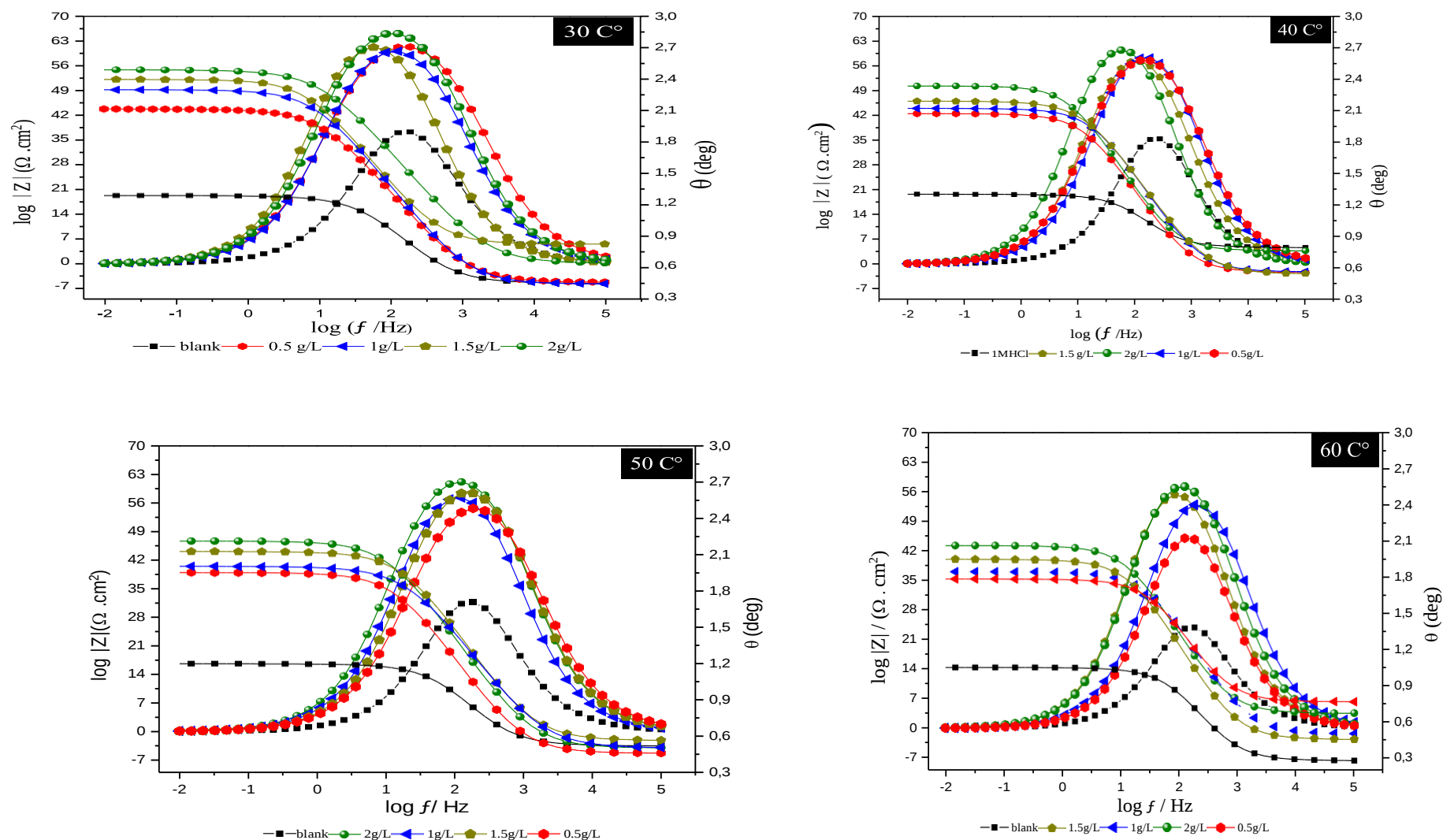


Figure 38 : Diagrammes de Bode pour l'acier C38 dans HCl 1M à blanc et en l'absence et en présence des différentes concentrations en RNVLE de 30 à 60 °C.

Par conséquent, en remplaçant le condensateur C par un élément à phase constante, nous pouvons simuler des spectres d'impédance en prenant compte de ce comportement non idéal. L'impédance CPE est décrite par l'équation 19 [235] :

$$Z_{CPE} = Q^{-1} (j\omega)^n \quad \text{Éq. 19}$$

Où Q (en $\Omega^{-1} \text{ Sn cm}^{-2}$), $j^2 = -1$ (en rad s⁻¹), ω et n, sont la constante CPE, le nombre imaginaire, la fréquence angulaire, l'exposant CPE qui peut être utilisé pour déterminer l'hétérogénéité ou la rugosité de la surface, respectivement.

Les tableaux 23 et 24 combinent les paramètres électrochimiques déterminés en ajustant les données expérimentales. Le tableau 23 regroupe les paramètres électrochimiques ainsi que les efficacités inhibitrice, démontrant clairement que notre inhibiteur reste efficace même en augmentation la température. Nous remarquons une légère diminution de cette efficacité lorsque la température augmente. De plus, les valeurs d' a_2 indiquent une inhomogénéité de la surface résultant de la rugosité du métal et/ou de la formation à la surface de produits de corrosion.

Tableau 23 : Paramètres électrochimiques issus des diagrammes de Nyquist et efficacité de la corrosion de l'acier C38 dans une solution de HCl 1 M sans et avec différentes concentrations d'extrait de *Rumex* en fonction de la T

T (C°)	Concentration (g/L)	R _s (Ohm.cm ²)	Q ₂ (e ⁻³ F.cm ⁻²)	a ₂	R _{ct} (Ohm.cm ²)	χ^2	EI (%)
30	Blanc	2,8±0,4	0,5± (0,3 x10 ⁻³)	0,83±0,6	16,32±0,5	6,8 x 10 ⁻³	-
	0,5	2,8±0,8	0,2± (14,1x10 ⁻³)	0,83±0,5	129,2±0,6	6,1 x 10 ⁻³	87,4
	1	2,7±0,3	0,2± (4,7 x10 ⁻³)	0,86±0,5	194,9±0,6	1,2 x 10 ⁻²	91,6
	1,5	3,7±0,3	0,1± (2,2 x10 ⁻³)	0,87±0,5	240,6±0,5	2,3 x 10 ⁻²	93,2
	2	3,4±0,3	0,1± (2,8 x10 ⁻³)	0,85±0,5	304,5±0,5	3,0 x 10 ⁻²	94,6
40	Blanc	3,2±0,4	0,4± (0,3 x10 ⁻³)	0,81±0,7	13,8±0,5	8,6 x 10 ⁻³	-
	0,5	4,7±0,3	0,2± (12,1 x10 ⁻³)	0,83±0,5	108,0±0,6	1,0 x 10 ⁻²	87,2
	1	3,9±0,4	0,2± (0,5 x10 ⁻³)	0,83±0,5	116,4±0,6	3,7 x 10 ⁻²	88,1
	1,5	3,5±0,3	0,2± (7,2 x10 ⁻³)	0,81±0,5	151,4±0,5	1,3 x 10 ⁻²	90,9
	2	3,8±0,3	0,2± (4,7 x10 ⁻³)	0,86±0,5	211,5±0,5	3,6 x 10 ⁻²	93,5
50	Blanc	3,3±0,3	0,5± (0,3 x10 ⁻³)	0,82±0,6	12,4±0,5	8,2 x 10 ⁻³	-
	0,5	4,7±0,3	0,2± (12,7x10 ⁻³)	0,85±0,5	86,8±0,5	1,5 x 10 ⁻²	85,7
	1	3,2±0,3	0,2± (14,1 x10 ⁻³)	0,81±0,5	96,7±0,6	1,9 x 10 ⁻²	87,2
	1,5	3,4±0,4	0,1± (4,7x10 ⁻³)	0,87±0,5	130,4±0,6	1,2 x 10 ⁻²	90,4
	2	4,3±0,4	0,2± (6,8x10 ⁻³)	0,86±0,5	156,5±0,6	4,1 x 10 ⁻²	92,1
60	Blanc	3,6 ±0,5	0,6± (0,3 x10 ⁻³)	0,83±0,5	9,2±0,5	7,6 x 10 ⁻²	-
	0,5	4,3±0,4	0,2± (45,9x10 ⁻³)	0,83±0,6	47,5±0,5	4,8 x 10 ⁻³	80,6
	1	3,2±0,3	0,2± (20,1 x10 ⁻³)	0,83±0,5	67,7±0,5	7,5 x 10 ⁻³	86,3
	1,5	3,8±0,3	0,2± (22,1 x10 ⁻³)	0,82±0,5	86,6±0,6	2,1 x 10 ⁻²	89,4
	2	4,7±0,3	0,2± (12,8x10 ⁻³)	0,85±0,5	110,0±0,6	4,1 x 10 ⁻²	91,6

Tableau 24 : Paramètres issus des diagrammes de Bode de l'acier C38 dans HCl 1 M contenant (0.5-2g/L) de RNVLE en fonction de la température.

T (C°)	Concentration (g/L)	$\theta_{(max)}$ (deg)	Freq_(max) (Hz)	Slope
30	Blanc	37,2	2,3	0,39
	0,5	59,9	2,1	0,68
	1	60,1	1,8	0,74
	1,5	61,2	2,3	0,67
	2	64,9	2,1	0,69
40	Blanc	35,3	2,3	0,24
	0,5	57,3	2,1	0,59
	1	57,7	2,1	0,62
	1,5	58,3	2,3	0,62
	2	60,4	1,9	0,56
50	Blanc	31,6	2,3	0,31
	0,5	54,5	2,1	0,63
	1	57,1	2,1	0,59
	1,5	58,3	2,3	0,65
	2	60,2	2,2	0,68
60	Blanc	23,5	2,4	0,33
	0,5	44,9	2,1	0,46
	1	52,8	1,9	0,54
	1,5	55,2	2,1	0,62
	2	57,2	2,2	0,59

D'après la figure 38, une constante de temps a été observée et ce, pour toutes les concentrations et les températures étudiées. De plus, nous remarquons clairement que l'angle de phase maximum augmente avec l'augmentation de la concentration en RNVLE, ce qui peut être dû à l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier. Une relation linéaire entre $\log |Z|$ et $\log (\text{freq})$ a été également notée. Le tableau 24 montre les valeurs des pentes des diagrammes de Bode aux fréquences intermédiaires, les angles de phase maximum (θ_{max}) et les fréquences correspondantes (freq max) pour l'acier C38 dans une solution HCl 1 M contenant différentes concentrations de RNVLE à différentes températures [221], [236].

Le tableau 24 montre que les pentes des diagrammes de Bode aux fréquences intermédiaires sont comprises entre 0,39 et 0,74, et que les angles de phase maximaux (θ_{max}) sont compris entre 37,2° et 64,9°. Ces variations des pentes et des θ_{max} par rapport aux valeurs idéales de -s1 et -90°, respectivement, peuvent être considérées comme des écarts par rapport au comportement capacitif parfait. La gamme de fréquences avec l'angle de phase maximal à chaque température s'est élargie à mesure que la concentration d'inhibiteur augmentait. Ces résultats confirment la capacité d'inhibition de la RNVLE étudiée pour la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1 M [236], [237].

V. Isothermes d'adsorption et paramètres thermodynamique

Les isothermes d'adsorption peuvent être utilisées pour décrire le mécanisme d'adsorption et d'interaction entre le RNVLE et la surface de l'acier C38. Lorsque la vitesse de la corrosion est réduite en présence de l'inhibiteur, une adsorption en quasi-équilibre se produit, ce qui peut être étudié en utilisant les isothermes d'adsorption [238]. Langmuir est l'isotherme qui permet le meilleur accord avec nos données expérimentales et qui s'exprime en utilisant l'équation 20 [239] :

$$\frac{C_{inh}}{\theta_r} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Éq. 20}$$

Où C , θ_r et K_{ads} sont la concentration RNVLE, la couverture de surface et la constante d'équilibre d'adsorption, respectivement. De cette équation les tracé des courbes C/θ_r en fonction de C à différentes températures (Figure 39). Eq 21 peuvent être utilisés pour déterminer la variation de l'enthalpie libre standard d'adsorption de GIPPS (ΔG°_{ads}) [26], [239].

$$\Delta G^\circ_{ads} = -2,303 RT \log(55,5 K_{ads}) \quad \text{Éq. 21}$$

Où T est la température, R est $8,314 \text{ j.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et 55,5 est le nombre de moles d'eau par litre. Le tableau 25 regroupe les valeurs de K_{ads} et ΔG°_{ads} pour l'adsorption des RNVLE à la surface de l'acier C38.

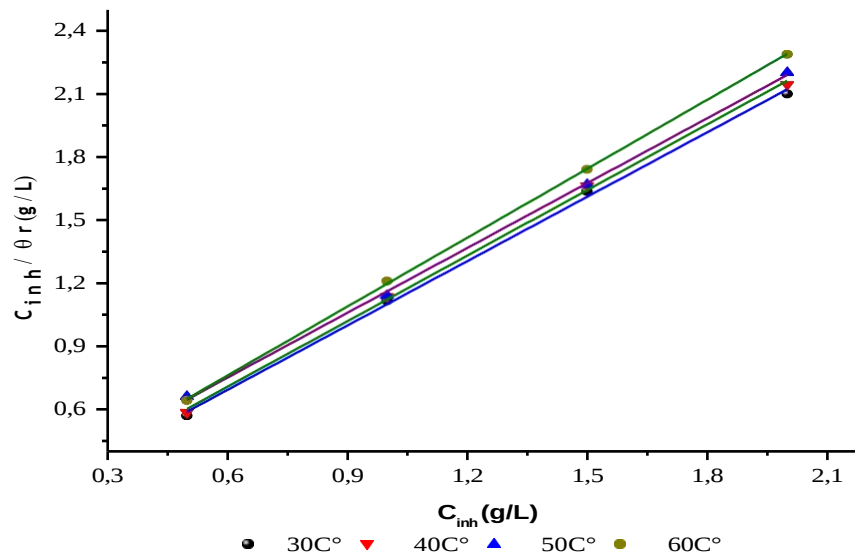


Figure 39 : Isothermes de Langmuir pour C38 dans 1 M HCl en présence de RNVLE à différentes températures.

Tableau 25 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de RNVLE à la surface de l'acier C38 dans 1M HCl

Température	slope	K_{ads}	ΔG°_{ads}	R^2
(C°)		(mol ⁻¹)	(KJ/mol)	
30	1,02002	12,4	-16,2	0,998
40	1,03872	11,8	-16,1	0,998
50	1,0917	9,4	-15,5	0,999
60	1,02728	7,4	-14,9	0,999

Comme le montre le tableau 25, les valeurs de K_{ads} diminuent avec la température, ce qui implique que la corrosion s'intensifie et limite ainsi la capacité d'adsorption des molécules de RNVLE à la surface de l'acier C38. Les valeurs ΔG°_{ads} négatives indiquent une adsorption spontanée des composés de l'extrait à la surface de l'acier C38. Les valeurs absolues des ΔG°_{ads} répertoriées sont inférieures à 20 KJ mol⁻¹, ce qui indique que l'adsorption de RNVLE à la surface de l'acier C38 s'est produite principalement par un mécanisme de physisorption [14]. Ce type d'adsorption implique une interaction électrostatique entre des molécules et un métal chargés, ce qui est très sensible à l'agitation thermique et se rompt facilement lorsque cette dernière augmente [240].

Sur le plan thermodynamique, (ΔG°_{ads}) est lié à l'enthalpie et à l'entropie standard du processus d'adsorption, (ΔH°_{ads}) et (ΔS°_{ads}), respectivement, via l'Eq (22) :

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T \Delta S^{\circ}_{ads} \quad \text{Éq.22}$$

L'évolution de (ΔG°_{ads}) en fonction de la température (C°) est linéaire ; dénotant que les paramètres thermodynamiques sont bien corrélés (Figure 40). Le tableau 26 présente les données thermodynamiques obtenues pour RNVLE.

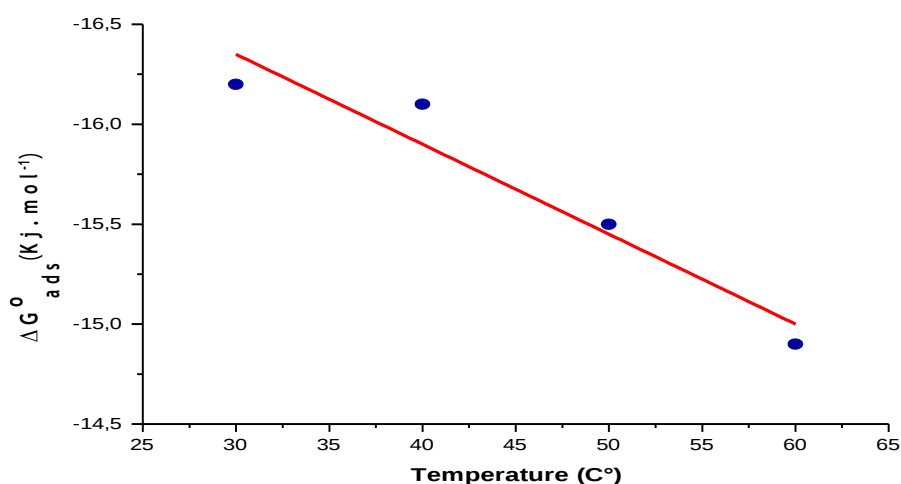


Figure 40 : L'évolution de ΔG°_{ads} en fonction de la température.

Tableau 26 : Valeurs de ΔH°_{ads} et ΔS°_{ads} obtenues à partir de la relation linéaire entre l'énergie libre et la température

Temperature	ΔG°_{ads}	ΔH°_{ads}	ΔS°_{ads}
C°	KJ.mol ⁻¹	KJ.mol ⁻¹	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
30	-16,2		
40	-16,1		
50	-15,5	-45,0	-177,2
60	-14,9		

La valeur de ΔS°_{ads} fournit des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur. L'adsorption endothermique ($\Delta H^\circ_{ads} > 0$) est explicitement attribuée à la chimisorption [34], tandis que l'adsorption exothermique ($\Delta H^\circ_{ads} < 0$) peut impliquer la physisorption et/ou la chimisorption. Dans la littérature, les valeurs absolues de ΔH°_{ads} inférieures à 40 KJ.mol⁻¹ indiquent une physisorption, tandis que les valeurs absolues de ΔH°_{ads} supérieures à (100 KJ.mol⁻¹) indiquent une chimisorption [241]. Dans notre cas, la valeur de ΔH°_{ads} obtenue est de l'ordre de (-45,0 KJ.mol⁻¹), ce qui implique la physisorption [242]. Ainsi, indique que cet inhibiteur est adsorbé à la surface de l'acier C38 via un mécanisme de physisorption. La valeur négative de ($-\Delta S^\circ_{ads} = 177,2$), confirment également que le processus d'adsorption du RNVLE est du nature physique [221], [237].

VI. Paramètres d'activation de la corrosion

L'énergie d'activation (E_a) a un impact direct sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion et sur l'efficacité inhibitrice de RNVLE. La température est un facteur critique dans le processus de corrosion car elle augmente la vitesse de ses réactions [239]. De plus, l'adsorption de RNVLE peut modifier l'énergie d'activation des réactions anodiques et cathodiques pour l'acier C38 dans un milieu HCl 1M. Par conséquent, l'énergie d'activation apparente a été calculée en utilisant l'équation d'Arrhenius [239] :

$$\ln i_{corr} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Éq. 21}$$

Où i_{corr} , A , R et T sont respectivement la densité de courant de corrosion, la constante d'Arrhenius, la constante des gaz parfaits et la température expérimentale. La pente des courbes $\ln i_{corr}$ en fonction de $1/T$ (Figure 41) en l'absence et en présence de l'inhibitor peut être utilisée pour calculer l'énergie d'activation E_a , et ses valeurs sont regroupées dans le tableau 27.

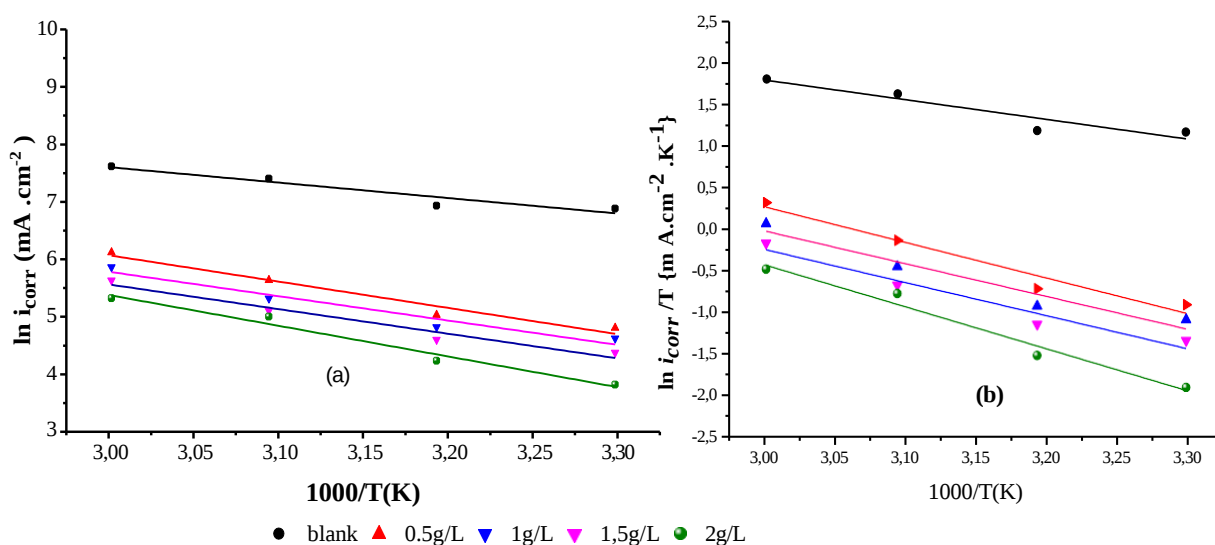


Figure 41 : Courbes d'activation (a) et courbes d'état de transition (b) du C38 en l'absence et en présence de différentes concentrations en RNVLE.

Tableau 27 : Paramètres d'activation du C38 de dans 1M HCl en l'absence et en présence de différentes concentrations en RNVLE.

Concentration	E_a	ΔH_a°	ΔS_a°	$E_a - \Delta H_a^\circ$
g/L	(kJ.mol ⁻¹)	(kJ/mol)	(J.mol ⁻¹)	(KJ.mol ⁻¹)
Blanc	22,35	19,72	-170,8	2,63
0,5	35,25	32,61	-147,9	2,64
1	35,61	32,97	-147,2	2,64
1,5	38,08	35,44	-136,3	2,64
2	44,40	41,78	-123,1	2,62

A toutes les concentrations étudiées, les valeurs des énergies d'activation en présence de RNVLE sont supérieures à celles du blanc, ce qui indique une adsorption physique de l'inhibiteur à la surface de l'acier. Cela signifie également qu'en présence de RNVLE, la barrière énergétique de la réaction de corrosion augmente.

L'équation suivante peut être utilisée pour calculer les autres paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie et l'entropie [233], [239] :

$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) \exp \left(\frac{\Delta H^\circ}{RT} \right) \quad \text{Éq. 22}$$

Où N représente le nombre d'Avogadro et h indique la constante de Planck. ΔH_a° et ΔS_a° sont calculés à l'aide de la pente et de l'ordonnée à l'origine des tracés illustrés à la (Figure 40 b), et les résultats sont présentés dans le tableau 27. La valeur positive de l'enthalpie d'activation en l'absence et en la présence de diverses concentrations d'inhibiteurs reflète la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier C38, indiquant que la dissolution de l'acier est difficile. Cependant, toutes les valeurs des énergies d'activation (E_a) sont supérieures aux valeurs analogues ΔH_a° , indiquant que le processus de corrosion implique une réaction gazeuse, celle de la formation de H₂ [239].

En outre, les valeurs moyennes de la différence ($E_a - \Delta H_a^\circ$) sont d'environ 2,64 KJ/ mol (Tableau 27), ce qui est proche de la valeur moyenne du produit RT (2,68 kJ/mol) lorsque T est comprise entre 30 et 60 C° ceci s'explique par le fait que le processus de corrosion est une réaction unimoléculaire, comme décrit par l'équation suivante :

$$E_a - \Delta H_a^\circ = RT \quad \text{Éq. 23}$$

Le tableau 27 montre que la valeur de ΔS_a° a augmenté en présence de l'inhibiteur par rapport à la solution du blanc, indiquant un niveau de protection plus élevé qui peut être expliqué comme suit : l'état de transition de l'étape de recombinaison déterminant le taux représente un arrangement plus ordonné que l'état initial, ce qui entraîne une valeur négative élevée pour l'entropie d'activation (ΔS_a°). L'étape déterminante de cette grandeur en présence de l'inhibiteur, est la décharge des ions hydrogène pour former des atomes d'hydrogène adsorbés. Comme la surface du métal est recouverte de molécules d'inhibiteur, la décharge des ions hydrogène à la surface du métal est ralentie, ce qui fait que le système s'éloigne d'un arrangement aléatoire, augmentant ainsi l'entropie d'activation. Par conséquent, l'entropie d'activation augmente (en présence de l'inhibiteurs, le désordre du réactif au complexe activé augmente).

Conclusion

Le présent chapitre a étudié le RNVLE en tant qu'inhibiteur écologique de la corrosion de l'acier C38. Les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont révélé que le RNVLE est un inhibiteur efficace dans les conditions étudiées. Selon les résultats obtenus, l'inhibiteur a entravé à la fois l'oxydation anodique et la réduction des ions hydrogène, ce qui indique qu'il s'agit d'un inhibiteur de type mixte. Le processus de corrosion n'a pas non plus été affecté par la présence de l'inhibiteur. Les résultats d'impédance ont indiqué que l'inhibition se produit via l'augmentation de la résistance au transfert de charge et que l'efficacité de l'inhibiteur augmente avec l'augmentation de la concentration.

L'effet du temps a révélé que l'efficacité restait dans des valeurs satisfaisantes, indiquant qu'il s'agit d'un inhibiteur stable au fil du temps. L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface était spontanée, physique et suivait l'isotherme de Langmuir. L'analyse des propriétés de surface après immersion des échantillons dans le milieu corrosif, avec et sans RNVLE, a montré la présence d'une couche protectrice en surface, ce qui a confirmé les résultats précédents.

L'efficacité d'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M en fonction de la concentration en RNVLE augmente avec la concentration de RNVLE et diminue légèrement avec l'augmentation de la température. A une concentration de 2g/L, une efficacité d'inhibition d'une valeur de 94,6% à 30 C° a été obtenue, à la même concentration, nous avons obtenu une efficacité d'inhibition de 91% à 60°C. De plus, les mesures de la polarisation potentiodynamique montrent que le RNVLE est un inhibiteur de type mixte, affectant à la fois les réactions anodiques et cathodiques en bloquant simplement les sites actifs du métal. Selon les mesures d'impédances, un processus de transfert de

charge régit le processus de corrosion. L'isotherme d'adsorption de Langmuir décrit plus précisément les résultats expérimentaux rapportés dans ce chapitre. Les valeurs négatives de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ indiquent que l'inhibiteur s'adsorbe spontanément à la surface de l'acier C38.

Les valeurs thermodynamiques obtenues dans cette étude, et E_a , ΔH_a° , et ΔS_a° indiquent que la présence de l'inhibiteur augmente l'énergie d'activation.

CHAPITRE V :
Etude de l'inhibitrice de la corrosion de l'acier C38
en milieu HCl 1M par l'extrait éthanoïque l'extrait
éthanolique des feuilles de la Catha Edulis (CELE)
L'effet concentration et l'effet synergétique

Introduction

Dans ce chapitre, le comportement électrochimique de l'acier C38 en milieu acide HCl 1M en l'absence et en présence de l'extrait éthanolique de la plante *Catha Edulis* a été étudié. Pour ce faire, nous avons utilisé des mesures électrochimiques stationnaires et transitoires. L'analyse de surface par MEB a été employée en vue de visualiser la morphologie de la surface de l'acier C38.

Afin de clarifier le mécanisme d'inhibition ainsi que le comportement de l'acier C38 dans la solution constituée d'acide chlorhydrique en présence de différentes concentrations d'extrait *Catha*, nous avons utilisé la méthode de modélisation quantique computationnelle « Density-functional théorie (DFT) ».

L'utilisation d'inhibiteurs naturels tels que les extraits de plantes est un sujet intéressant de point de vue environnemental aussi bien qu'économique, et les chercheurs tentent d'accroître la faisabilité économique de l'utilisation de ce type d'inhibiteurs.

Pour atteindre cet objectif, les chercheurs ont ajouté certaines substances aux inhibiteurs pour en augmenter l'efficacité, entre autres les halogénures, qui se sont avérés efficaces pour améliorer l'efficacité de l'inhibition à de faibles concentrations.

La méthodologie de surface de réponse (RSM) est un outil statistique et mathématique fréquemment utilisé pour obtenir des résultats statistiquement significatifs avec un plus petit nombre d'expériences. Elle est utilisée pour déterminer les conditions idéales du système étudié et pour évaluer l'impact des influences individuelles et interactives des paramètres d'un processus sur les réponses. Il est possible de réduire considérablement le nombre d'expériences ou de simulations nécessaires pour atteindre des conditions idéales grâce à l'utilisation généralisée de la RSM dans des applications spécifiques.

Notre objectif dans ce chapitre est de présenter les résultats obtenus à partir de l'étude de l'effet de synergie entre l'extrait de *Catha Edulis* avec des ions iodures sur l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans un milieu d'acide chlorhydrique, et de présenter les résultats de l'utilisation de la méthodologie de surface de réponse en vue de déterminer les conditions qui permettent une inhibition optimale.

Le rendement de l'extraction des feuilles de *Catha Edulis* présente un pourcentage de 19%

I. Etude de l'effet de la concentration

I.1. Potentiel en circuit ouvert

Le suivi du potentiel en circuit ouvert en fonction du temps est bien connu pour déterminer l'évolution de la protection contre la corrosion [162]. Ainsi, l'effet de diverses concentrations de l'inhibiteur sur le potentiel en circuit ouvert en l'acier C38 dans un milieu HCl 1M a été étudié, la figure 42 illustre les résultats obtenus.

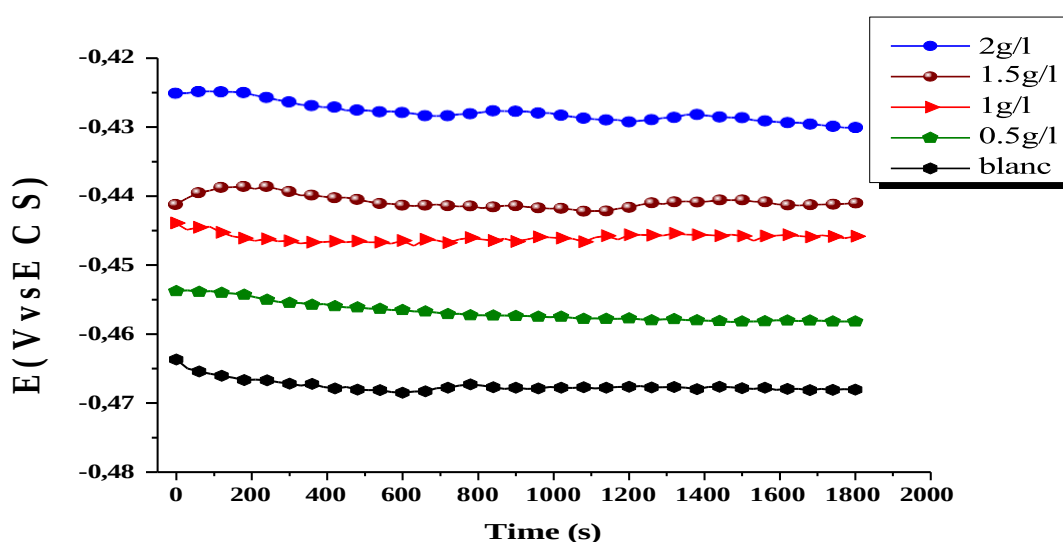


Figure 42 : Évolution de l' E_{OCP} de l'acier C38 dans 1 M HCl en fonction du temps en l'absence et en présence de différentes concentrations en CELE.

La figure 42 montre que tous les potentiels mesurés pour différentes concentrations en l'inhibiteur ont évolué dans une direction positive par rapport au blanc, indiquant la présence d'une couche protectrice à la surface de l'acier C38 [243]. De plus, en l'absence et en présence de CELE, la stabilité des potentiels a été atteinte après les 5 premières minutes. Ainsi, un potentiel stable indique que le film formé à la surface est stable et sert à protéger le métal. Théoriquement, il a été révélé qu'une fois que la valeur E_{OCP} est inférieure à 85 mV, les inhibiteurs peuvent être classés de type mixte [244]. Ainsi, dans notre cas, le CELE est probablement un inhibiteur de type mixte. En conséquence, le CELE réduit la dissolution anodique du métal, qui est très probablement due à l'adsorption d'une couche protectrice qui fonctionne comme une barrière, empêchant ainsi les ions agressifs d'atteindre la surface du métal.

I.2. Courbes de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation de l'acier C38 en milieu HCl 1M, en l'absence et en présence de différentes concentrations de CELE allant de 0,5g/L à 2 g/L sont présentées sur la Figure 43.

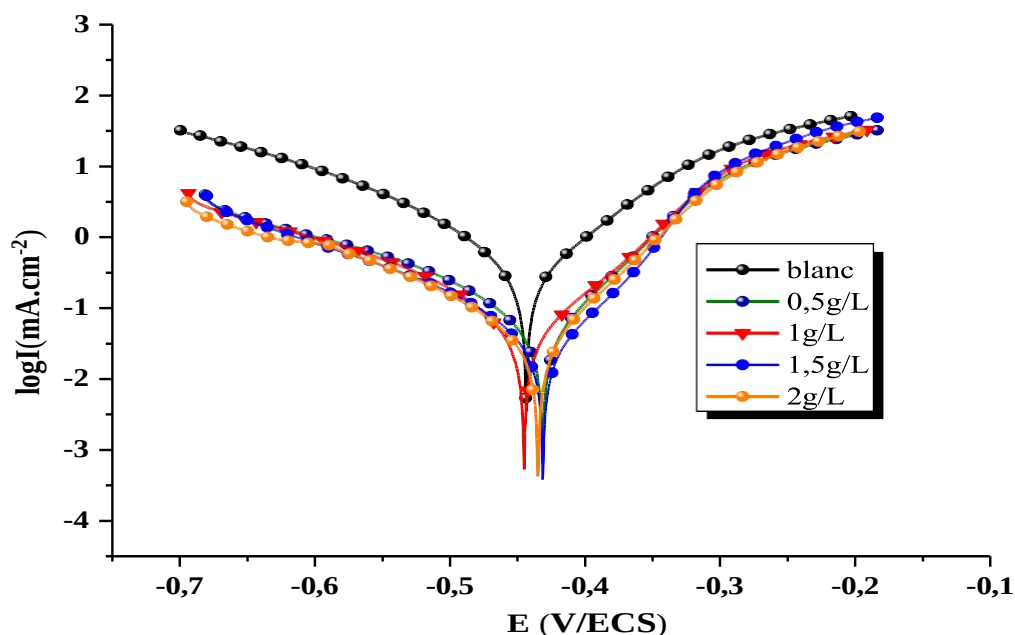


Figure 43 : Courbes de polarisation de l'acier C38 dans un milieu HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations en CELE.

Comme le montre la figure 43, l'ajout de CELE au milieu corrosif a entraîné une diminution des densités des courants cathodiques et anodiques en raison d'une baisse des taux d'oxydation anodique du métal ainsi que de la réduction cathodique des ions hydrogène, ce qui, indique que cet extrait est capable de prévenir la corrosion de l'acier C38 en solution HCl 1M [245].

Par conséquent, ce résultat peut être attribué à l'adsorption de CELE à la surface de l'acier C38 conduisant à l'inhibition des réactions anodiques et cathodiques, ce qui révèle que CELE contrôlait à la fois les processus anodiques et cathodiques [246]. Sur la base de ces résultats, nous pourrions confirmer que CELE est un inhibiteur de corrosion de type mixte, ce qui coïncide bien avec les courbes OCP obtenues (Figure 41). De plus, dans la partie cathodique, la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface du métal est contrôlée par un processus d'activation pure [247], alors qu'un comportement différent a été observé dans la partie anodique, ceci

signifie que les molécules CELE fonctionnent comme inhibiteur de corrosion uniquement à de faibles potentiels, ce qui explique l'augmentation des vitesses de corrosion à des potentiels supérieurs à -0,300 V/ECS même en présence de l'inhibiteur. Ainsi, ce phénomène peut être causé par une dissolution importante du fer, impliquant une désorption de la couche protectrice de la surface métallique, où dans ce cas, le taux de désorption de l'inhibiteur dépasse son taux d'adsorption [248]. De ce fait, le mode d'inhibition du CELE est relatif au potentiel de l'acier C38.

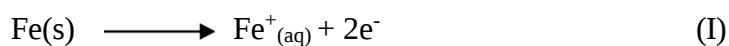
Les paramètres de corrosion tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (I_{corr}) et les pentes de Tafel anodique et cathodique (β_a et β_c) ont été déterminés à partir des tracés de polarisation (Figure 43) sont regroupées dans le tableau 28. Les valeurs des pentes cathodique (β_c) et anodique (β_a) ont diminué lorsque l'inhibiteur a été ajouté, montrant l'effet de CELE sur la cinétique de dégagement d'hydrogène et que son adsorption à la surface de l'acier C38 n'a aucun effet sur le mécanisme de réaction [249].

Tableau 28 : Paramètres électrochimiques du comportement de l'acier C38 dans un milieu HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations en CELE.

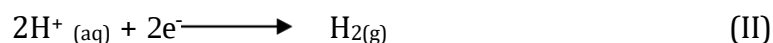
Concentration	- E_{corr}	I_{corr}	β_a	- β_c	$E I_{corr}$
(g/L)	(mV/ECS)	($\mu A/cm^2$)	(mV)	(mV)	(%)
Blanc	450,3	482,6	117,4	147,5	-
0,5	445,3	57,9	75,5	126,7	88,0
1	434,9	48,8	72,0	138,1	89,9
1,5	439,4	46,1	71,8	123,0	90,4
2	431,4	36,4	65,7	121,5	92,5

Ainsi, la dégradation du fer en milieu acide est liée à la réduction des ions hydrogène en molécules d'hydrogène, qui s'observe au niveau de la section cathodique, et peut s'exprimer par les réactions suivantes [224]:

Au niveau anodique



Au niveau cathodique

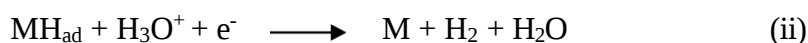


Cependant, en milieu acide, la réduction des ions hydrogène implique trois étapes réactionnelles : Volmer (décharge primaire), Heyrovsky (électro-désorption) et Tafel (recombinaison) [250]. Les étapes de réactions suggérées sont résumées ci-dessous :

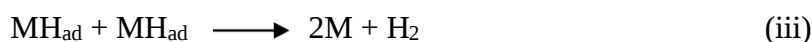
Première étape : réaction de Volmer



Deuxième étape : réaction de Heyrowsky



Troisième étape : réaction de Tafel



Selon le mécanisme suggéré, le MH_{ads} est le produit de la réaction de Volmer qui se déroule en une seule étape. Cette réaction est suivie de deux autres étapes, à savoir les réactions de Heyrovsky et de Tafel qui sont apparues en parallèle et ont toutes les deux généré du H_2 . En outre, aucune des trois réactions mentionnées ne se produit isolément, elles sont plutôt liées. Pour cette raison, le mécanisme de la réaction d'évolution de l'hydrogène peut être une réaction de Volmer-Heyrovsky-Tafel, de Volmer-Heyrovsky ou de Volmer-Tafel, selon la cinétique des étapes individuelles [211]. Par conséquent, la présence de CELE dans le milieu acide interagit soit avec le développement de MH_{ads} sur l'acier C38, ce qui entraîne une réaction dissimulée (i), soit avec le déplacement des électrons vers l'ion H_3O^+ , éliminant ainsi la réaction (ii) [251].

La réaction d'évolution de l'hydrogène est essentielle pour les expériences électrochimiques en milieu aqueux. La cinétique de la réaction est également influencée par des facteurs, notamment la composition de l'électrolyte, le pH, la pression, la température, mais aussi les propriétés physiques et chimiques du matériau de l'électrode, ainsi que le potentiel appliqué [73]. Il est donc difficile de définir et de déterminer les étapes qui gèrent l'évolution de l'hydrogène, pour lesquelles une corrélation étroite est nécessaire [231].

I.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour évaluer le comportement d'adsorption de l'extrait éthanolique de feuilles de *Catha Edulis* sur la corrosion de l'acier C38 dans 1 M HCl.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est un outil important et utile pour reconnaître les phénomènes de corrosion des matériaux qui donne des informations pertinentes sur les propriétés de la surface dans un milieu corrosif ainsi que sur les paramètres électrochimiques et la cinétique de la réaction [252], [253]. Les figures 44 et 46 montrent les diagrammes de Nyquist et de Bode résultant de l'analyse SIE menée sur l'acier C38 dans un milieu HCl 1M sans et avec différentes concentrations en CELE (de 0,5 g/L à 2 g/L). Comme l'illustre la figure 44, tous les diagrammes de Nyquist obtenus en l'absence et en présence de l'inhibiteur ne présentent qu'une seule courbe en demi-cercle par rapport à la boucle capacitive. Il a également été noté que le diamètre de ces demi-cercles tend à augmenter avec l'augmentation de la concentration de CELE jusqu'à 2 g/L, indiquant que la présence de cet inhibiteur n'a aucun effet sur le mécanisme de la corrosion de l'acier C38 et que l'efficacité de l'inhibition est proportionnelle à la concentration de CELE, ce qui est probablement attribué à l'adsorption d'un film protecteur [254], [255].

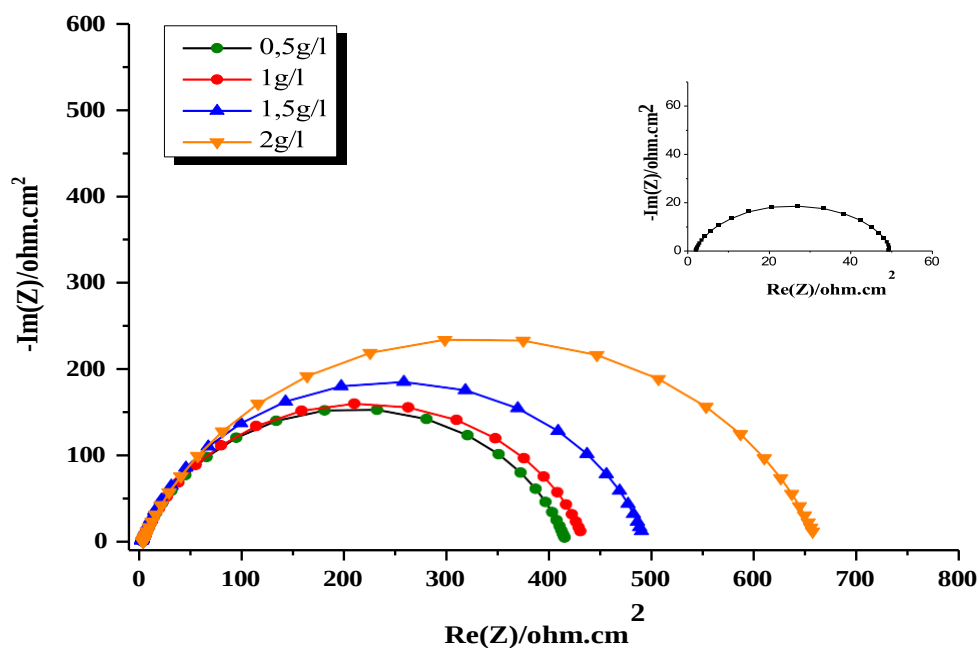


Figure 44 : Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 dans 1M HCl en l'absence et en présence différentes concentrations en CELE

L'ajustement des diagrammes d'impédance obtenus a été fait selon le circuit électrique équivalent de Randle (EC) donné dans la figure 45, où la valeur du coefficient X^2 est approximativement de 10^{-3} , ce qui signifie que le modèle utilisé est valide.

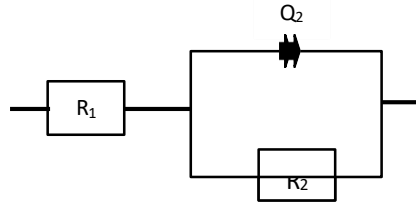


Figure 45 : Circuit équivalent électrique utilisé pour l'ajustement des diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus.

Sur la base de cet ajustement, les paramètres électriques obtenus sont rassemblés dans le tableau 29, dans lequel R_1 décrit la résistance de la solution liée en série avec R_2 qui se réfère à la résistance du film formé à la surface de l'acier C38, et Q_2 est l'élément de la constante de phase indiquant la capacité de la double couche à l'interface métal/solution. Habituellement, entre "Q" et "capacité pure", il y a un changement de phase dû aux effets de l'hétérogénéité, de la dureté, de la porosité et de l'adsorption à la surface de l'acier C38 [256]. Par conséquent, en remplaçant le condensateur C par une phase constante (CPE) qui est introduite dans le circuit électrique afin de tenir compte du comportement non idéal, il s'avère être capable de simuler la courbe d'impédance parfaitement [257]. La formule suivante équation 24 définit l'impédance du CPE :

$$Z(Qc) = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad \text{Éq. 24}$$

Où Y_0 est la fonction d'induction générale, j se réfère à l'opérateur complexe, ω donne la fréquence angulaire (en rad.s^{-1}) et n représente le coefficient lié à la phase où il peut être décrit par le degré d'homogénéité de la surface métallique ($0 < n \leq 1$), $n = 1$ lorsque le CPE est réduit à un condensateur idéal (C) [244].

D'après le tableau 29, nous remarquons que les valeurs de R_{ct} augmentent et les valeurs de Q_2 diminuent avec l'augmentation de la concentration en CELE, ce qui révèle une amélioration de l'efficacité d'inhibition avec la concentration jusqu'à 92,69% et ce, grâce à l'adsorption du CELE sur la surface de l'acier C38. De plus, nous remarquons que les efficacités d'inhibition trouvées sont en bon accord avec celles obtenues par les diagrammes de Tafel (Tableau 28).

Suivant le modèle de Helmholtz (Eq 20) [22],[23], la constante diélectrique doit baisser puisque la capacité diminue lorsque la concentration de CELE augmente, ce qui tend à augmenter l'épaisseur de la double couche.

$$C_{dl} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{e} S \quad \text{Éq. 25}$$

Où (e) est l'épaisseur du film interfaciale, (S) est la surface de l'électrode, (ϵ_0) est la permittivité du vide, et (ϵ) est la constante diélectrique.

Par conséquent, les molécules du CELE finissent par remplacer les molécules d'eau et les autres ions qui étaient précédemment adsorbés à la surface de l'acier C38.

Tableau 29 : Paramètres électrochimiques obtenus par l'ajustement des courbes de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1M en l'absence et en présence de différentes concentrations en CELE

Concentration	R_s	Q_2	n	R_{ct}	EI
(g/L)	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	(F/cm^2)		($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	(%)
Blanc	$1,9 \pm 0,5$	$0,36 \text{ e}^{-3} \pm 83,9 \text{ e}^{-6}$	$0,85 \pm 0,6$	$48,1 \pm 1,2$	-
0,5	$3,5 \pm 0,3$	$0,12 \text{ e}^{-3} \pm 1,5 \text{ e}^{-6}$	$0,82 \pm 0,5$	$411,5 \pm 0,5$	88,31
1	$3,6 \pm 0,3$	$0,10 \text{ e}^{-3} \pm 1,3 \text{ e}^{-6}$	$0,81 \pm 0,5$	$431,6 \pm 0,5$	88,85
1,5	$2,0 \pm 0,4$	$0,11 \text{ e}^{-3} \pm 1,1 \text{ e}^{-6}$	$0,82 \pm 0,5$	$492,6 \pm 0,7$	90,23
2	$3,6 \pm 0,3$	$0,11 \text{ e}^{-3} \pm 0,9 \text{ e}^{-6}$	$0,79 \pm 0,5$	$658,3 \pm 0,6$	92,69

Pour les diagrammes de Bode (Figure 46), le même constat a été remarqué et ce, pour toutes les concentrations étudiées, une seule constante du temps a été trouvée, ce qui suggère que l'ajout de l'inhibiteur CELE semble n'avoir aucun effet sur le mécanisme de la corrosion de l'acier C38 dans un électrolyte HCl 1M, confirmant que le transfert de charge contrôle ce processus [247].

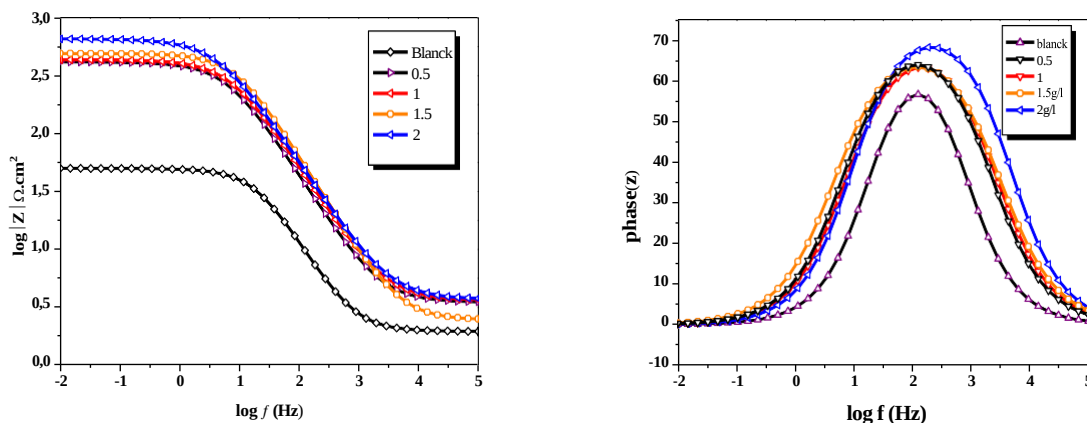


Figure 46 : Diagrammes de Bode de l'acier C38 dans 1 M HCl en l'absence et en présence de différentes concentrations en CELE

En outre, en observant la forme de ces diagrammes, il est clair d'énoncer trois parties distinctes, où la première est située à une fréquence plus élevée, par conséquent, l'angle de phase et le $\log |Z|$ ont tous les deux une tendance à de petites valeurs proches de zéro ; de tels comportements peuvent être liés à l'activité résistive et à la résistance de l'électrolyte [162].

Alors que, dans la deuxième partie, l'angle de phase augmente avec la concentration de CELE, ce qui implique que davantage de molécules d'inhibiteur s'adsorbent à la surface de l'acier C38. En outre, toutes les valeurs d'angle de phase (Tableau 30) sont inférieures à 90° avec une valeur de pente de corrélation linéaire inférieure à 1, ce qui indique que le mécanisme de corrosion rend la surface de l'acier C38 rugueuse et réduit l'angle de phase [194]. En ce qui concerne la troisième partie, elle se situe à des basses fréquences, le $\log |Z|$ devient presque constant en fonction de la fréquence, ce qui met en évidence une augmentation de la réponse résistive de l'électrode [226].

Tous les paramètres électrochimiques issus des diagrammes de Bode sont répertoriés dans le tableau 30.

Tableau 30 : Paramètres de Bode pour l'acier C38 dans une solution de HCl 1 M sans et avec CELE

Solution	$\Theta_{\max}$ (deg)	Freq _{max} (Hz)	Pente
Blanc	65,9	2,1	-0,7
0,5	63,2	2,1	-0,7
1	63,4	2,1	-0,7
1,5	63,9	2,1	-0,6
2	68,2	1,9	-0,7

II. Effet du temps d'immersion

L'effet du temps d'immersion fournit une indication claire de la stabilité de l'inhibiteur à la surface métallique après une longue exposition dans un milieu agressif [5],[26]. Pour cela, l'examen de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) de l'acier C38 dans du HCl 1M en l'absence et en présence de 2g/L de CELE a été effectué pour différents temps d'immersion allant de 2 h, 4 h, 6 h, 12 h, 24 h, à 48 h. Les diagrammes d'impédance obtenus sont regroupés dans la figure 47.

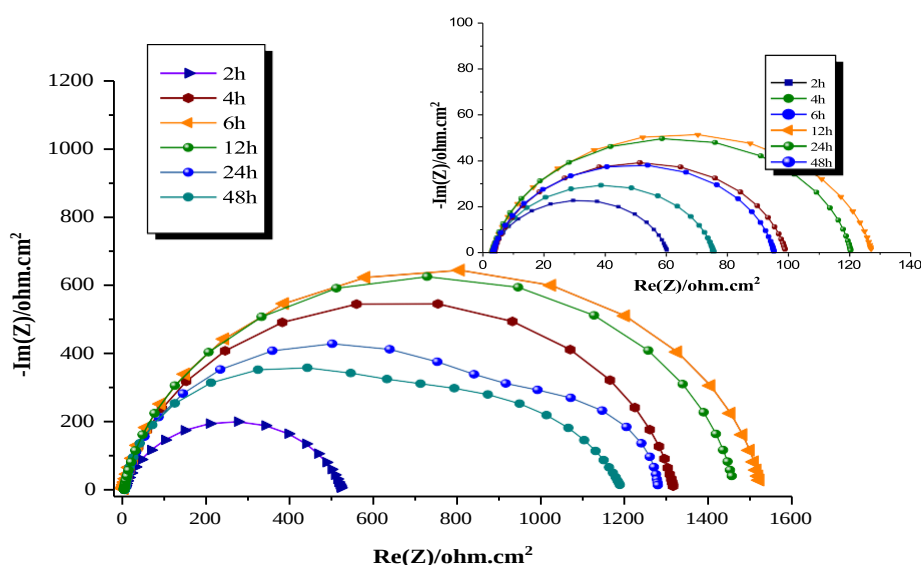


Figure 47 : Courbes d'impédance de l'acier C38 dans du HCl 1M en l'absence et en présence de 2 g/L de CELE à différents temps d'immersion

Dans le cas du blanc, nous remarquons la présence d'une seule boucle capacitive. Le même comportement a été également remarqué en la présence de CELE pour les autres temps d'immersion, sauf à 24 et 48 heures, où deux boucles capacitatives ont été produites. Pour cela,

les diagrammes SIE ont été ajustés en utilisant deux circuits électriques équivalents. Une bonne corrélation entre les tracés expérimentaux et simulés a été obtenue avec un coefficient X^2 proche de 10^{-3} , validant ainsi le modèle sélectionné (Figure 48).

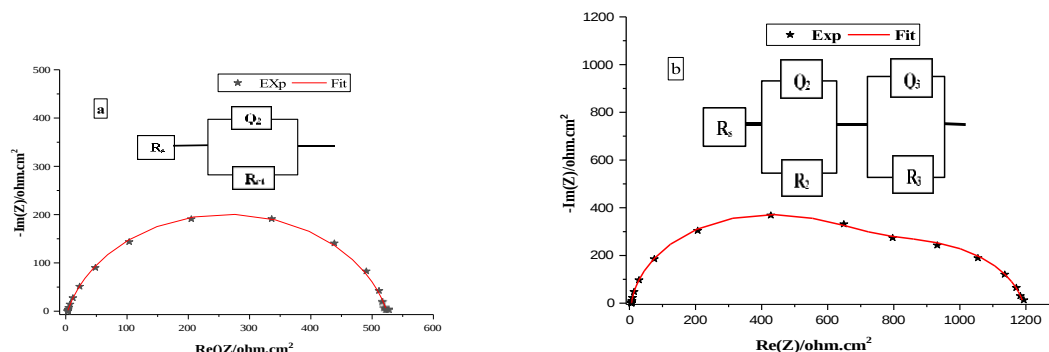


Figure 48 : Exemple de tracés de Nyquist et le circuit électrique équivalent appliquée pour l'ajustement des données d'impédance enregistrées pendant 2h(a) et 48h(b)

Sur la base de la figure 48, nous remarquons que le circuit électrique équivalent, représentant le comportement de l'acier C38 dans le milieu HCl 1M en présence de CELE pendant 2h et 48h, comprend la résistance de la solution R_1 liée en série avec le R_2 , qui est la résistance du film formé à la surface de l'acier C38, R_3 se réfère à la résistance de la réaction faradique, et Q_2 et Q_3 sont des éléments de phase constante donnant la capacité de la double couche à l'interface métal/solution. De plus, les paramètres électrochimiques obtenus en ajustant les courbes SIE avec le circuit électrique équivalent (Tableau 31) ont montré jusqu'à 6 heures que les valeurs des résistances de transfert de charge se sont améliorées, ce qui est sans doute dû à l'adsorption des composés organiques du CELE sur la surface de l'acier C38. Alors qu'après 6 heures d'exposition, nous observons une légère baisse des valeurs des résistances de transfert de charge, ce qui peut être expliquée par la désorption des molécules inhibitrices déjà adsorbées à la surface de l'acier et ce suite à une plus grande rigourosité de la surface pendant l'immersion [260]. Après 24 heures d'immersion, une constante de temps supplémentaire dans la zone des basses fréquences est apparue, indiquant une structure plus compliquée de la double couche due à la présence de molécules adsorbées à la surface du métal. En outre, il a été prouvé que l'efficacité d'inhibition s'étend de 89 % à 94 %, attestant de la stabilité de la couche protectrice, ce qui montre simplement que le CELE peut être appliqué comme un inhibiteur de corrosion de l'acier C38 dans 1M d'acide chlorhydrique même pendant de longues périodes d'immersion [261], [262]

Tableau 31 : Paramètres de spectroscopie d'impédance électrochimique pour l'acier C38 dans 1 M HCl sans et avec 2g/l de CELE à différents temps d'immersion.

Temps (h)	R ₁ (Ω.cm ²)	R ₂ (Ω.cm ²)	Q ₂ (F. cm ⁻²)	n ₂	Q ₃ (F.cm ⁻²)	n ₃	R ₃ (Ω.cm ²)	R _{ct} (Ω.cm ²)	EI (%)
Blanc									
2	3,1 ± 0,4	56,53 ± 0,7	0,3 e ⁻³ ± 5 0,1 e ⁻⁶	0,8 ± 0,5	-	-	-	56,5	-
4	3,3 ± 0,3	72,34 ± 0,6	0,3 e ⁻³ ± 32,9 e ⁻⁶	0,8 ± 0,5	-	-	-	72,3	-
6	3,6 ± 0,3	96,00 ± 0,5	0,3 e ⁻³ ± 21,1 e ⁻⁶	0,8 ± 0,5	-	-	-	96,0	-
12	3,1 ± 0,3	124,5 ± 0,5	0,3 e ⁻³ ± 16,0 e ⁻⁶	0,8 ± 0,5	-	-	-	124,5	-
24	3,1 ± 0,3	116,8 ± 0,6	0,4 e ⁻³ ± 20,2 e ⁻⁶	0,8 ± 0,5	-	-	-	116,8	-
48	3,3 ± 0,4	92,36 ± 0,6	0,3 e ⁻³ ± 22,9 e ⁻⁶	0,8 ± 0,5	-	-	-	92,4	-
CELE									
2	3,0 ± 0,3	520 ± 0,7	94,2 e ⁻⁶ ± 1,1 e ⁻⁶	0,8 ± 0,5	-	-	-	520	89,1
4	2,8 ± 0,4	1316 ± 0,8	56,8 e ⁻⁶ ± 0,3 e ⁻⁶	0,8 ± 0,5	-	-	-	1316	94,5
6	2,0 ± 0,4	1555 ± 0,7	56,9 e ⁻⁶ ± 0,2 e ⁻⁶	0,8 ± 0,5	-	-	-	1555	93,8
12	3,9 ± 0,2	1483 ± 0,5	59,0 e ⁻⁶ ± 0,2 e ⁻⁶	0,9 ± 0,5	-	-	-	1483	91,6
24	6,0 ± 0,3	761,3 ± 26,9	39,2 e ⁻⁶ ± 1,4 e ⁻⁶	0,9 ± 0,5	5,1 e ⁻⁶ ± 0,1 e ⁻⁶	0,8 ± 0,7	497,2 ± 13,9	1258,5	90,8
48	5,9 ± 0,3	710,4 ± 25,3	0,6e ⁻³ ± 87,1e ⁻⁶	0,8 ± 0,5	38,8 e ⁻⁶ ± 1,3e ⁻⁶	0,9 ± 0,5	508,6 ± 28,9	1036,0	91,1

III. Isothermes d'adsorption

Comme rapporté dans ce travail, l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par le CELE est fortement due à la formation d'une couche protectrice déposée principalement au phénomène d'adsorption. Par conséquent, l'étude des isothermes d'adsorption contribue à une meilleure compréhension des interactions et du type d'adsorption impliqués à la surface de l'acier C38 en présence de l'inhibiteur.

Généralement, le processus d'adsorption est impacté par la structure chimique, la température de l'environnement, ainsi que le potentiel électrochimique appliqué à l'interface métal/solution [1], [263]. De plus, les molécules d'eau présentes dans une solution aqueuse peuvent également être adsorbées à l'interface métal/solution, ce qui affecte par conséquent l'adsorption des composés organiques inhibiteurs à la surface de l'acier, conduisant à un mécanisme de quasi-substitution entre ces composés $[Org_{(sol)}]$ et les molécules d'eau $[H_2O_{(ads)}]$ [197]. L'équation chimique suivante décrit ce mécanisme :



Où $Org_{(sol)}$ et $Org_{(ads)}$ reflètent les molécules organiques en solution et celles adsorbées à la surface de l'acier, respectivement, tandis que n désigne le nombre de molécules d'eau substituées par les composés organiques.

Pour cela, il est nécessaire de déterminer le degré de couverture (θ_r) de la surface de l'acier en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations pendant le processus d'adsorption. Ce degré est donné par l'expression ci-dessous équation 26, où les valeurs d'efficacité d'inhibition (IE) sont obtenues à partir des mesures de polarisation :

$$\theta_r = \frac{IE}{100} \quad \text{Éq. 26}$$

La relation entre le taux de recouvrement de la surface et la concentration en CELE (C_{inch}) a été générée graphiquement en traçant les isothermes les plus renommés tels que les modèles de Langmuir [264], Temkin [265], Freundlich et Frumkin [266] (Figure 49).

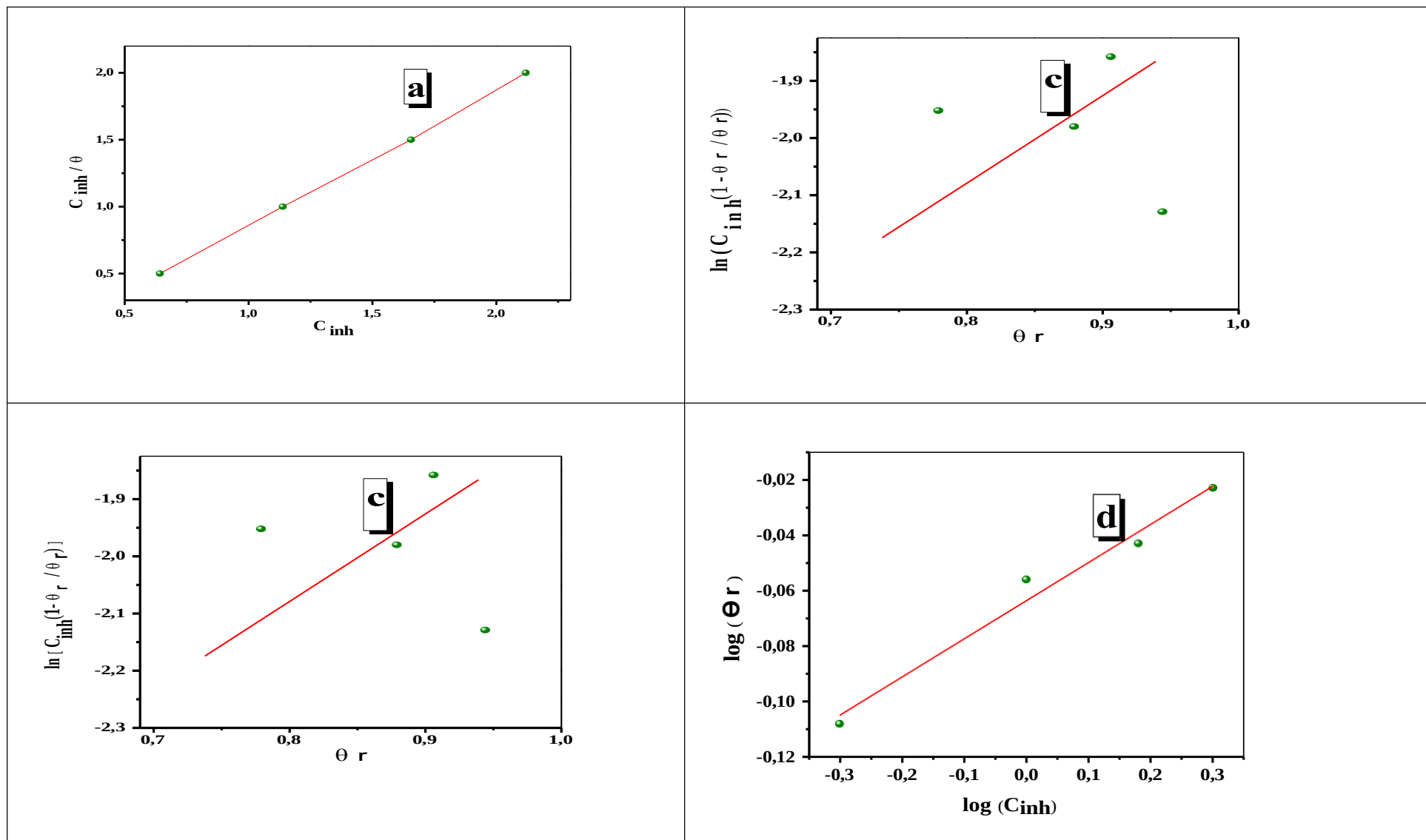


Figure 49 : Isothermes d'adsorption de Langmuir (a), de Temkin (b), de Frumkin (c) et de Frenundlish (d) pour l'acier C38 dans 1 M HCl en présence de CELE

Où les équations relatives sont les suivantes (Eq 27,28 ,29 et 30) :

$$\frac{C_{inh}}{\theta_r} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Langmuir} \quad \text{Éq. 27}$$

$$\exp(-2a\theta_r) = b \times (C_{inh}) \quad \text{Temkin} \quad \text{Éq. 28}$$

$$\frac{\theta_r}{1-\theta_r} \exp(-2a\theta_r) = b \times C_{inh} \quad \text{Frumkin} \quad \text{Éq. 29}$$

$$\log(\theta_r) = \log(K_{ads}) + n \log(C_{inh}) \quad \text{Freundlich} \quad \text{Éq. 30}$$

Où θ_r est le taux de recouvrement de la surface, C_{inh} est la concentration du CELE et K_{ads} est la constante d'équilibre d'adsorption standard [214] .

Tableau 32 : Coefficients de corrélation pour toutes les isothermes testées.

Isotherm	Langmuir	Temkin	Frenundlish	Frumkin
R²	0,999	0,994	0,978	0,149

Le tableau 32 affiche les coefficients de corrélation résultant du tracé de la concentration du CELE en fonction de tous les modèles isothermes étudiés (Fig.49). Ainsi, l'isotherme de Langmuir a fourni la meilleure corrélation dont la valeur R^2 est proche de 1 ($R^2 = 0,99$), ce qui signifie que l'adsorption du CELE à la surface de l'acier C38 obéit au modèle de Langmuir. Ainsi, ce modèle suppose qu'une monocouche continue de composés de l'inhibiteur est adsorbée à la surface de l'acier de manière homogène. Dans ce cas, la molécule d'adsorbat est constante, au niveau de tous les sites sur la surface, et chaque molécule organique occupe un seul site actif sans faire de distinction entre les sites anodiques et cathodiques [224], [240], [245].

Afin de déterminer le type d'adsorption, la variation de l'enthalpie libre d'adsorption (ΔG°_{ads}) est calculée. Cette énergie est déduite de l'équation 31, qui décrit la relation entre la constante d'équilibre de la phase d'adsorption (K_{ads}) et (ΔG°_{ads}) normale [238] :

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp \frac{-\Delta G^\circ_{ads}}{RT} \quad \text{Éq. 31}$$

Où R se réfère à la constante des gaz parfaits, T est la température absolue, et 55,5 est la concentration molaire de l'eau (mol.L^{-1}). La valeur estimée de ΔG°_{ads} était de -10,27 kJ/mol,

indiquant que le CELE s'adsorbe spontanément à la surface de l'acier C38. Selon la littérature, la valeur absolue de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ est inférieure à 20 kJ.mol^{-1} ce qui implique que le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur à la surface métallique implique des interactions de nature électrostatiques [80], [267].

IV. Analyse MEB-EDX

En combinant la microscopie électronique à balayage (MEB) à la spectroscopie à dispersion d'énergie aux rayons X (EDX), l'examen de la surface de l'acier avec et sans inhibiteur peut être effectué.

Dans ce but, des observations MEB couplée à l'EDX de l'acier C38 émergé à HCl 1M pendant 6h en absence et en présence de 2g/L de CELE à température ambiante ont été faites et regroupées à la figure 50.

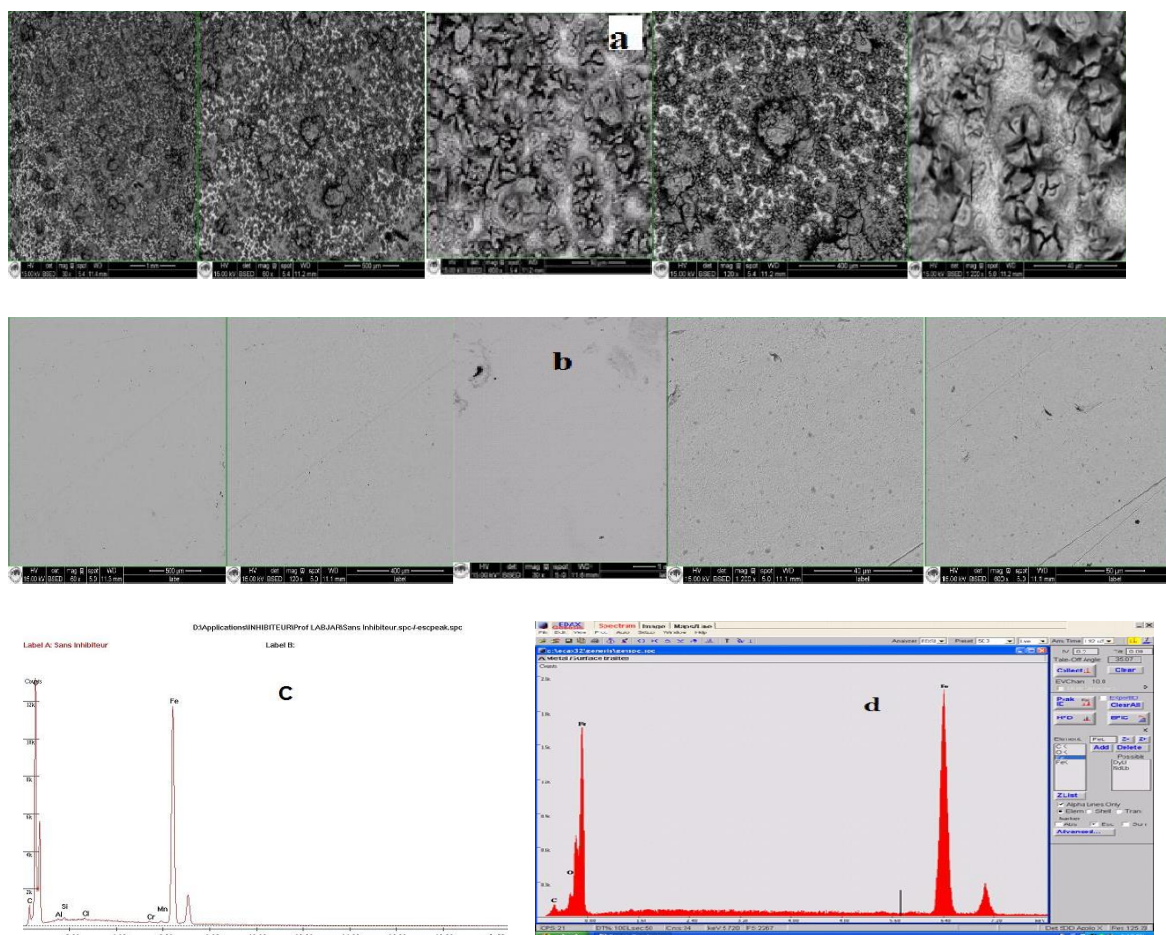


Figure 50 : Morphologies MEB et analyse EDX de l'acier C38 immergé pendant 6 h dans du HCl 1M (a), (c), et (b), (d) HCl 1M + 2 g/L de CELE, respectivement

Sur la base de ces résultats, nous constatons une surface rugueuse et fortement attaquée causée par la présence de HCl. Après, après l'ajout du CELE, une surface beaucoup plus lisse et moins détériorée a été observée ceci est dû à de l'adsorption de l'inhibiteur ainsi que de la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier C38 [17], [268]. De plus, les spectres EDX ont montré la présence de plusieurs éléments à la surface de l'acier C38 tels que l'oxygène (O₂), le fer (Fe), ...etc.

Sur la figure 50 (c) et (d), l'ajout du CELE entraîne une diminution des pics Fe et O, ce qui indique que les molécules inhibitrices s'adsorbent à la surface de l'acier C38 et ralentissent la dégradation du métal. Ces résultats s'accordent avec ceux obtenus à partir des mesures de polarisation potentiodynamique et d'impédance électrochimique, indiquant qu'un film protecteur s'est développé à la surface du métal, ralentissant les réactions anodiques et cathodiques [42],[43].

V. Résultats de DFT et Monte Carlo

Grâce au théorème de Koopmans, les chimistes théoriciens et informaticiens ont découvert un lien important entre la théorie des orbitales moléculaires et la théorie de la fonction de densité conceptuelle. Selon la théorie des orbitales moléculaires, les réactivités chimiques des molécules sont étroitement liées aux énergies de leurs orbitales HOMO et LUMO. Les énergies orbitales frontières sont largement considérées pour prédire les performances d'inhibition de la corrosion des molécules contre la corrosion des surfaces métalliques [220]. Il est rapporté que les molécules avec des énergies HOMO plus élevées sont des inhibiteurs de corrosion efficaces tandis que les molécules avec des énergies LUMO plus faibles agissent comme de bons accepteurs d'électrons. Dans le tableau 33, les paramètres électroniques calculés des constituants majoritaires de notre extrait (forme protonée) dans la phase aqueuse en utilisant la méthode GGA/BLYP avec l'ensemble de base DNP 3,5 sont présentés [218].

Tableau 33 : Paramètres électroniques des constituants de l'extrait (forme protonée) dans la phase aqueuse en utilisant la méthode GGA/BLYP avec la base DNP 3,5

Molécules extraites	E_{HOMO} (eV)	E_{HOMO} (eV)	ΔE (eV)	η (eV)	X (eV)	ΔN (e)	Δψ (eV)	ΔE_{b-d} (eV)
Amphetamine-H	-6,137	-1,286	4,851	2,425	3,711	0,229	-0,127	-0,606
Cathine-H	-6,335	-1,204	5,132	2,566	3,770	0,205	-0,027	-0,641
Cathinone-H	-6,564	-3,122	3,442	1,721	4,843	-0,007	-0,043	-0,430

La dureté chimique [271], [272] est l'un des paramètres de réactivité chimique les plus connus dans la littérature et elle est définie comme la résistance d'un système chimique à la polarisation du nuage électronique. La définition de la dureté permet de comprendre facilement que la dureté et la polarisabilité sont des paramètres étroitement liés. Les molécules dures présentent une faible polarisabilité tandis que les molécules molles agissent comme des inhibiteurs de corrosion efficaces. Le principe de la dureté maximale [273] introduit par Pearson et soutenu par Chattaraj et Parr stipule qu'un état stable a une dureté minimale ou une dureté maximale. Selon les valeurs de dureté calculées, les performances d'inhibition de la corrosion des composants de l'extrait considéré suivent l'ordre suivant : Cathinone-H > Amphétamine-H > Cathine-H. Comme indiqué ci-dessus, l'énergie de rétro-donation est un paramètre basé sur la dureté absolue. Les molécules ayant des valeurs d'énergie de rétro-donation plus négatives ne sont pas efficaces contre la corrosion des surfaces métalliques. Les valeurs d'énergie de rétro-donation donnent également le même classement d'efficacité d'inhibition de la corrosion avec les valeurs de dureté chimique. La fraction d'électrons transférés de la molécule d'inhibiteur à la surface métallique et l'énergie d'interaction métal-inhibiteur sont des indicateurs importants de l'efficacité d'inhibition de la corrosion des molécules. Des valeurs d'énergie d'interaction métal-inhibiteur plus négatives représentent la puissance de l'interaction entre la molécule d'inhibiteur et la surface métallique. Plus ΔN augmente, plus la performance d'inhibition de la corrosion augmente. Les valeurs calculées de ΔN et Δψ impliquent que l'amphétamine-H est plus efficace en termes d'inhibition de la corrosion. L'électronégativité [273] peut être définie comme le pouvoir de retrait des électrons d'un système chimique. Les molécules ayant des valeurs d'électronégativité plus faibles cédaient facilement des électrons aux surfaces métalliques et agissent comme de bons inhibiteurs de la corrosion. Les valeurs d'électronégativité soutiennent également la haute performance d'inhibition du composé Amphétamine-H. Dans la figure 51, la structure

moléculaire optimisée, les orbitales moléculaires de frontière et la charge atomique (analyse de la population de Hirshfeld) des constituants de l'extrait sélectionné (forme protonée) dans la phase aqueuse en utilisant la méthode GGA/BLYP avec l'ensemble de base DNP 3,5 sont présentées.

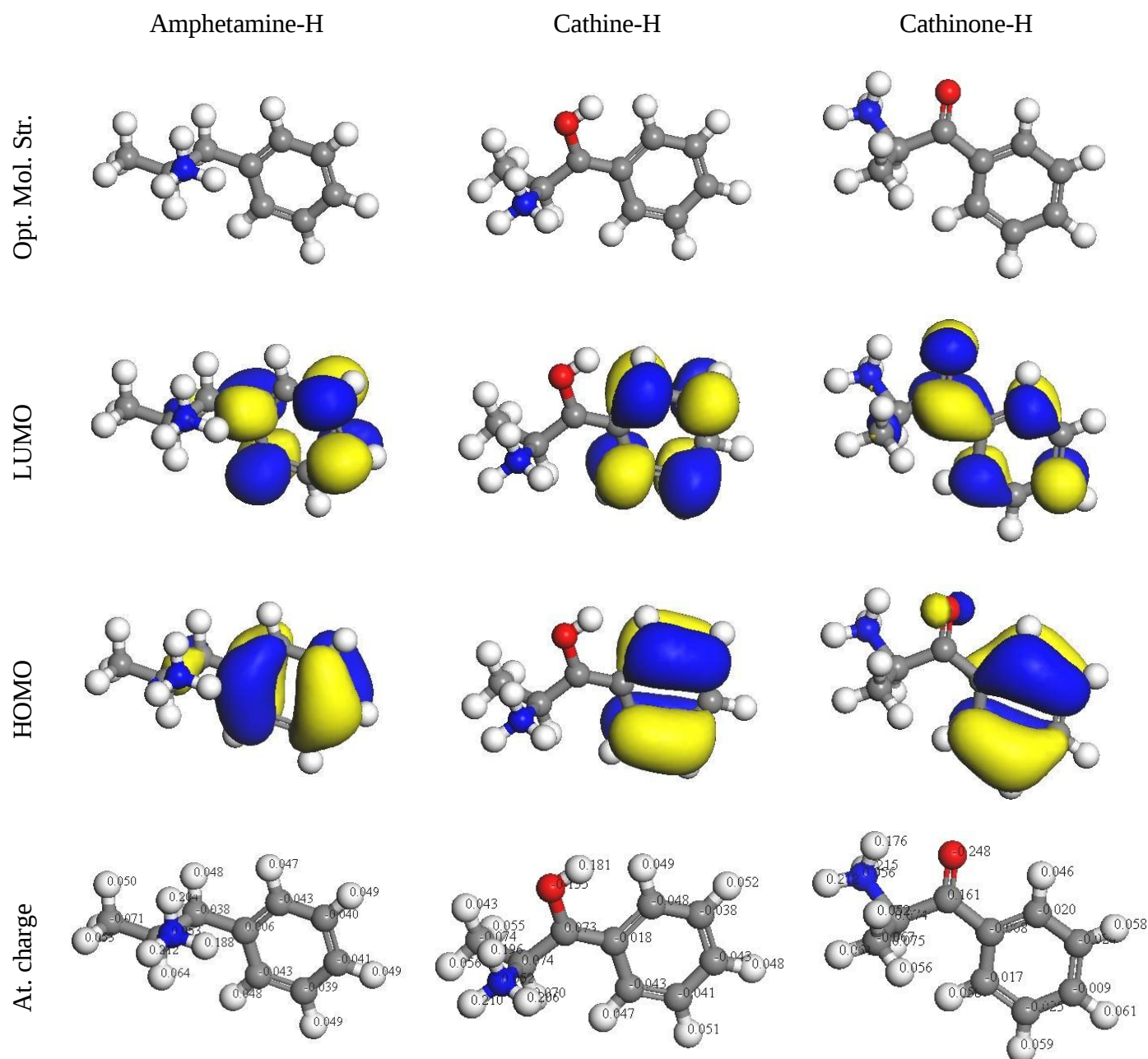


Figure 51: Structure moléculaire optimisée, orbitales moléculaires de frontière et charge atomique (analyse de population Hirshfeld) des constituants de l'extrait sélectionné (forme protonée) dans la phase aqueuse en utilisant la méthode GGA/BLYP avec le jeu de base DNP 3.5.

Le tableau 34 présente les valeurs des énergies d'adsorption des composés de l'extrait sous leur forme protonée et des composés de la solution à la surface du fer Fe (110) en phase aqueuse.

Tableau 34 : Énergie d'adsorption (en kcal mol⁻¹) des composants de l'extrait sous leur forme protonée et des composants de la solution sur la surface de Fe (110) en phase aqueuse.

System	E _{ads}			
	Cl ⁻	H ₂ O	H ₃ O ⁺	Inhibiteur
<u>Amphétamine-H+Fe(110)</u>	-140,743	-13,541	-150,204	-279,518
<u>Cathine-H+Fe(110)</u>	-153,010	-10,238	-139,994	-274,841
<u>Cathinone-H+Fe(110)</u>	-149,893	-13,110	-149,517	-341,262

Dans le tableau 34, les énergies d'adsorption (en kcal mol⁻¹) des composants de l'extrait dans leurs constituants protonées et en solution sur la surface de Fe (110) en phase aqueuse sont présentées. La figure 52 visualise les distributions d'énergie d'adsorption des composants de l'extrait (forme protonée) et des constituants de la solution sur la surface de Fe (110) en phase aqueuse.

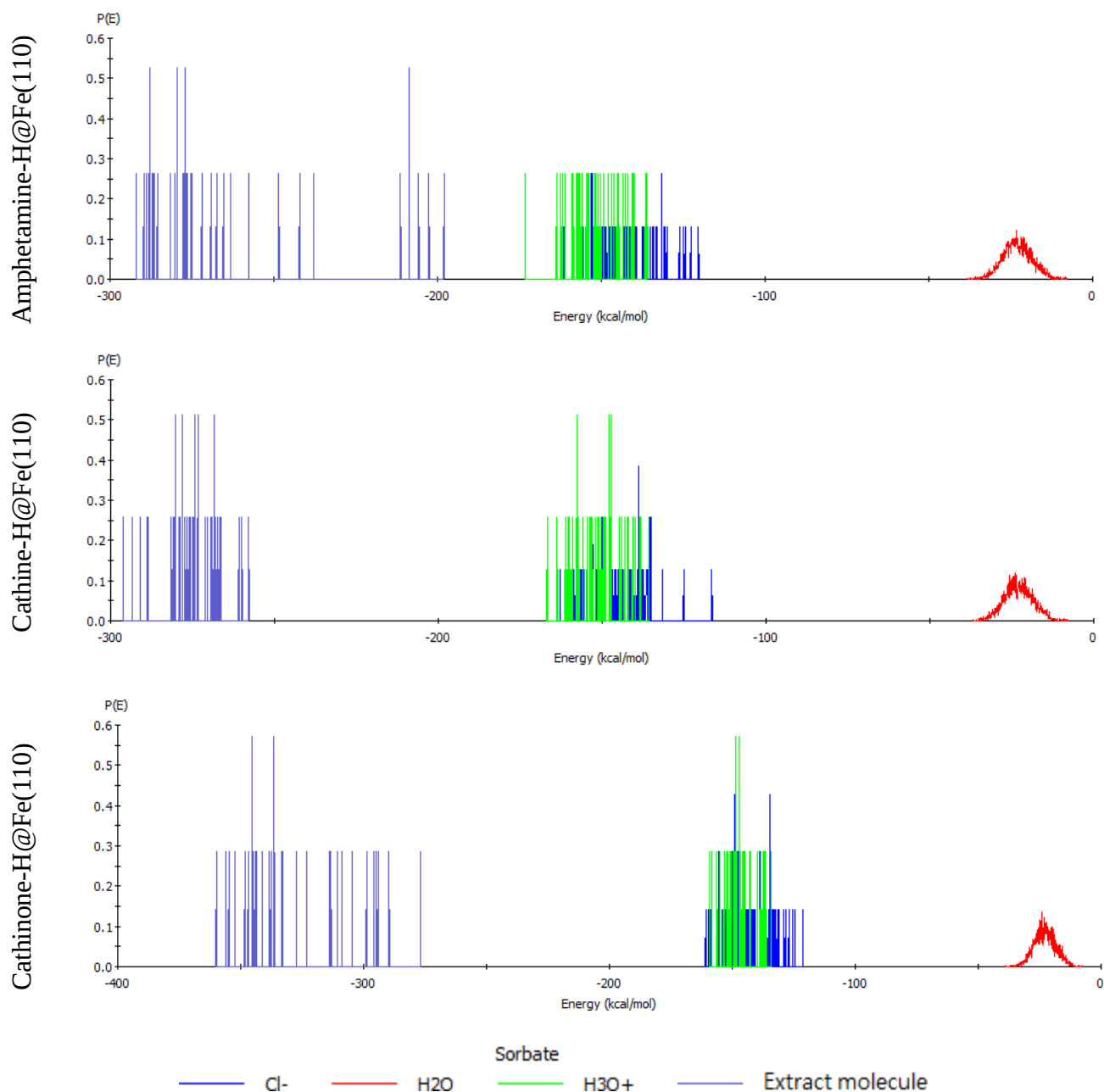


Figure 52 : Distributions de l'énergie d'adsorption des composants de l'extrait (forme protonée) et des composants de la solution sur la surface de Fe(110) en phase aqueuse.

La figure 53 présente des vues latérales des configurations d'adsorption les plus stables des composants protonées de l'extrait à la surface de Fe (110) en phase aqueuse.

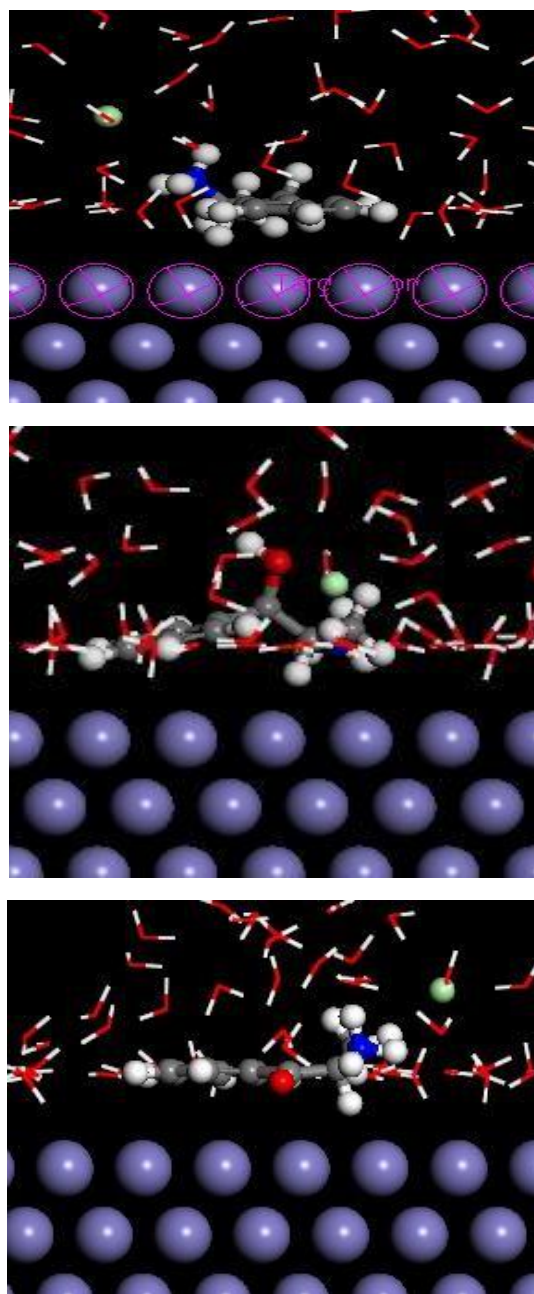


Figure 53: Vue latérale des configurations d'adsorption les plus stables des composants protonées de l'extrait sur la surface de Fe (110) en phase aqueuse.

L'énergie d'adsorption est un outil utile pour montrer les activités d'inhibition de la corrosion des molécules d'inhibiteurs pendant le processus de simulation. Cette énergie reflète la puissance de l'interaction entre l'inhibiteur et la surface du métal. Les inhibiteurs de corrosion efficaces ont des valeurs d'énergie d'adsorption plus négatives et peuvent s'adsorber plus facilement aux surfaces métalliques. Dans le cadre des énergies d'adsorption calculées, nous pouvons écrire l'ordre d'efficacité de l'inhibition de la corrosion pour les composés contenus dans l'extrait comme Cathinone-H > Amphétamine-H > Cathine-H. Cet ordre est le même que

celui obtenu selon les valeurs de dureté chimique, de gap énergétique et d'énergie de rétro-donation.

VI. Effet synergique de l'extrait de la Catha Edulis et I- sur la corrosion de l'acier C 38 dans HCl 1M : Application du plan d'expériences

Un ensemble de 11 expériences ont été réalisées pour modéliser et optimiser l'effet de synergie de CELE et I⁻, et leur interaction sur l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans 1M HCl. Le tableau 35 regroupe les résultats obtenus.

Tableau 35 : Matrice expérimentale de conception RSM et résultats

N° Essai	Valeurs codées		Valeurs réelles		Réponse
	X ₁	X ₂	Concentration de CELE (g/L)	Concentration du KI (mol/L)	EI (%)
1	-1	-1	0,02	0,000010	56,1
2	1	-1	0,50	0,000010	79,2
3	-1	1	0,02	0,001000	73,3
4	1	1	0,50	0,001000	90,7
5	-1	0	0,02	0,000505	67,9
6	1	0	0,50	0,000505	87,3
7	0	-1	0,26	0,000010	78,6
8	0	1	0,26	0,001000	86,0
9	0	0	0,26	0,000505	75,4
10	0	0	0,26	0,000505	73,6
11	0	0	0,26	0,000505	74,3

La conception expérimentale comprend 11 essais expérimentaux (3 points axiaux, 3 points centraux et 5 points factoriels), qui sont tabulés dans le tableau 35. Pour analyser les effets des variables indépendantes sur la réponse, un modèle quadratique complet avec une interaction linéaire, et les termes au carré des variables indépendantes sont estimés (efficacité inhibitrice) [274].

VI.1. Potentiel de circuit ouvert (E_{ocp})

Comme indiqué dans la section expérimentale, un soin particulier a été apporté pour assurer la stabilité de l'OCP avant chaque test électrochimique ($E=f / I$ & SIE). La figure 54 montre la variation de l'OCP de l'acier C38 en fonction du temps dans une solution de HCl 1 M en l'absence et en présence de CELE, de KI ou des deux (CELE,KI) [275].

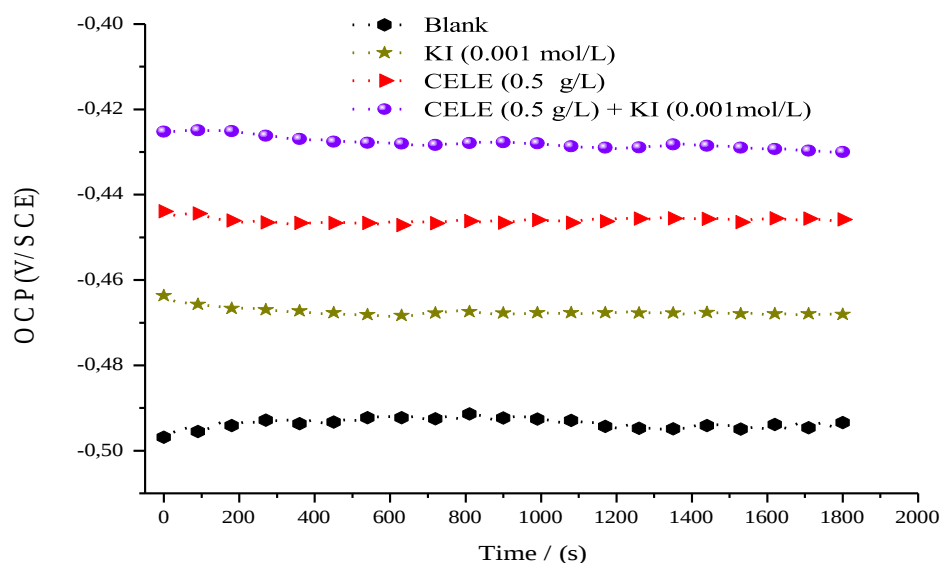


Figure 54 : Évolution de l'OCP en fonction du temps pour l'acier C38 dans une solution de HCl 1M en absence et en la présence en CELE, KI et CELE +KI.

En l'absence de CELE ou d'I-, l'état d'équilibre d' E_{corr} est obtenu après quelques minutes d'immersion, ceci correspond à la corrosion spontanée du métal.

Le déplacement positif de l'OCP en présence des inhibiteurs indique que le CELE, le KI et leurs mélange inhibent la corrosion de l'acier C38 dans un milieu HCl 1M [14], [276], [277].

Lorsque le déplacement des valeurs E_{corr} est inférieur à 85 mV par rapport au blanc [7], un composé est classé comme un inhibiteur de type anodique ou cathodique. Etant donné que les déplacements maximaux présentés par KI, CELE, et CELE + KI sont de 45, 65, et 80 mV, respectivement, il est possible que ces derniers aient fonctionné comme un inhibiteur de type mixte.

VI.2. Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée pour mieux comprendre l'effet synergique du CELE et du KI sur le comportement de corrosion de l'acier C38 dans du HCl 1M. Les figures 55 et 57 montrent les diagrammes de Nyquist et de Bode correspondants.

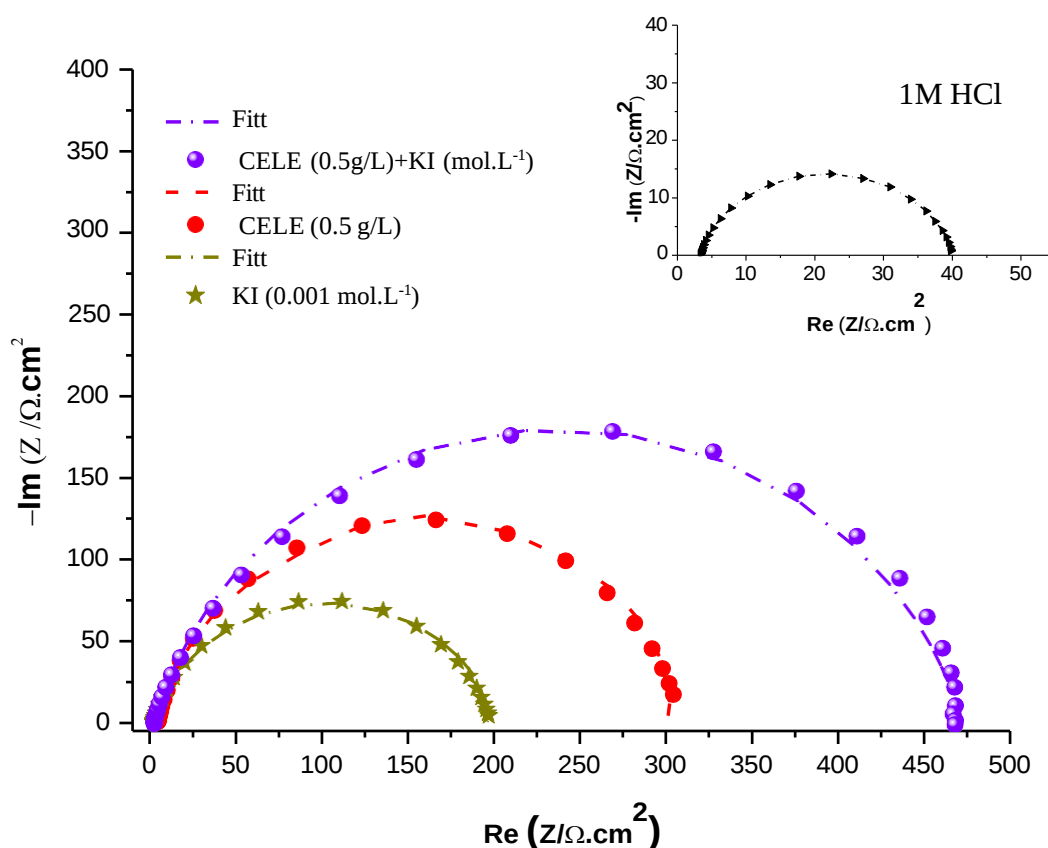


Figure 55: Diagrammes Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec CELE, KI, et CELE+KI

D'après la figure 55, toutes les courbes ont une forme similaire, ce qui indique qu'aucun changement dans le mécanisme de corrosion ne se produit après l'ajout des inhibiteurs [225], [227]. Ce type de diagramme indique typiquement qu'un processus de transfert de charge contrôle la corrosion de l'acier C38 dans une solution HCl 1 M. La forme non parfaite des boucles capacitatives dans la solution acide, peut être attribuée à la dispersion de fréquence causée par l'inhomogénéité et la rugosité de la surface métallique [14], [155], [275].

Pour obtenir des données numériques exploitables, l'interface électrode/électrolyte a été modélisée à l'aide d'un circuit électrique équivalent, comme le montre la figure 56.

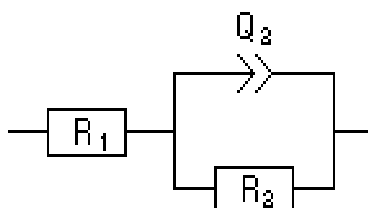


Figure 56 : Circuit électrique équivalent utilisé pour l'ajustement des diagrammes de Nyquist

Le circuit électrique équivalent utilisé présentait une bonne corrélation entre les graphiques expérimentaux et simulés, avec un coefficient X^2 d'environ 10^{-3} entre les graphiques expérimentaux et simulés, ce qui valide ce modèle [160], [225].

Dans le circuit équivalent utilisé, R_1 représente la résistance de la solution, qui est reliée à la résistance causée par le film formé sur la surface de l'acier (R_2). Q_2 représente la capacité de la double couche à l'interface métal/solution en tant qu'élément à phase constante. Il y a un déphasage entre "Q" et "capacité pure" en général. En conséquence, en remplaçant le condensateur C par un élément à phase constante, les spectres d'impédance peuvent être simulés (CPE) [14]. Les tableaux 36 et 37 résument les résultats de cette analyse.

Tableau 36 : Paramètres d'impédance de la corrosion de l'acier C38 dans le HCl 1M sans et avec CELE, KI et CELE+KI

Solution	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_2 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	a_2	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	X^2	EI %
Blanc	$3,29 \pm 0,3$	$3e^{-3} \pm 67,5e^{-6}$	$0,84 \pm 0,50$	$40,6 \pm 0,53$	$7,4 e^{-3}$	-
KI (0,001 mol.L ⁻¹)	$2,49 \pm 0,3$	$16e^{-3} \pm 6,5e^{-6}$	$0,83 \pm 0,51$	$194,7 \pm 0,43$	$9,1 e^{-3}$	79,1
CELE (0,5 g/L)	$4,299 \pm 0,3$	$6,09e^{-3} \pm 1,5e^{-6}$	$0,87 \pm 0,51$	$304,6 \pm 0,51$	$8,6 e^{-3}$	84,0
CELE (0,5 g/L) + KI (0,001 mol.L ⁻¹)	$3,868 \pm 0,4$	$56,4e^{-3} \pm 1,5e^{-6}$	$0,80 \pm 0,52$	$469,7 \pm 0,53$	$2,6 e^{-2}$	91,3

Les résultats indiquent que l'efficacité d'inhibition atteint 74,9 %, 84,0 % et 91,3 % pour le KI, l'extrait de *Catha* et l'extrait de *Catha* + KI, respectivement. La combinaison du CELE et du KI améliore la performance d'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans un milieu HCl 1M. La combinaison des deux a permis d'obtenir une valeur de l'efficacité inhibition de 90,1 %. Ceci suggère que le CELE et le KI peuvent avoir un effet synergique [278], [279].

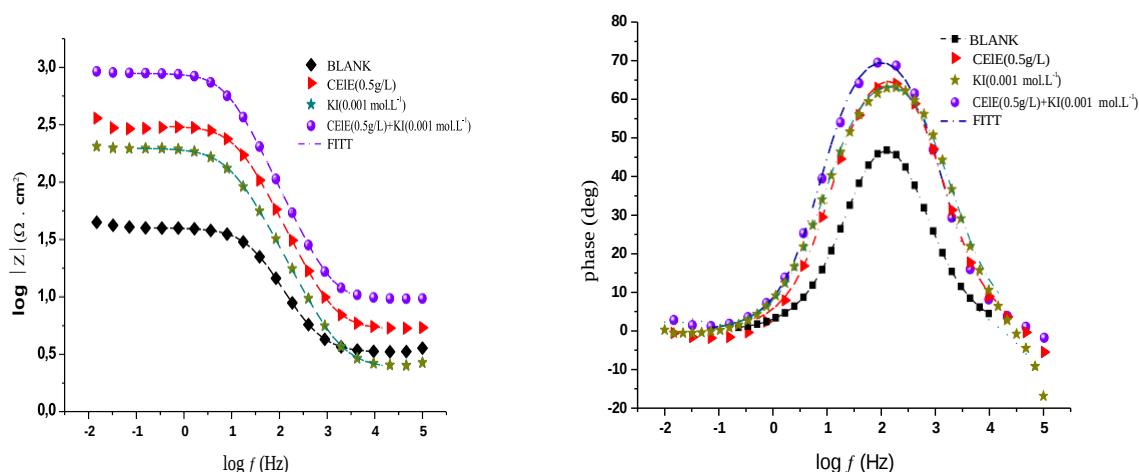


Figure 57: Courbes de Bode de la corrosion de l'acier C38 dans du HCl 1M en l'absence et en présence de CELE, de KI et de CELE +KI.

D'après la figure 57, toutes les courbes de Bode ont une forme très similaire. Cela indique que l'ajout des inhibiteurs n'a eu aucun effet sur le mécanisme de corrosion. Trois sections distinctes peuvent être vues dans la même figure [17].

Dans la section avec des fréquences plus élevées, nous observons une tendance à ce que les valeurs de $\log |Z|$ soient nulles et une approximation des valeurs d'angle de phase vers 0° , ces réponses peuvent être attribuées au comportement résistif et à la résistance de l'électrolyte. Dans la section centrale, il est clair que l'angle de phase augmente avec l'ajout de CELE et de KI, ce qui indique que davantage de molécules d'inhibiteur s'adsorbent à la surface de l'acier C38 et qu'elle devient plus homogène. De plus, toutes les valeurs de l'angle de phase (Tableau 36) sont inférieures à 90° , ce qui indique que le processus de corrosion provoque une rugosité de la surface de l'acier C38 et une diminution de l'angle de phase dans la solution testée [108].

Une corrélation linéaire entre $\log |Z|$ et $\log (\text{freq})$ a été observée, avec des valeurs de pente inférieures à 1. Les écarts des valeurs de pente et d'angle de phase du tableau 37 par

rapport aux valeurs idéales de -1 et 90°, respectivement, expliquent l'écart du comportement capacitif pur qui peut être associé à une réduction de la vitesse de dissolution [31].

Enfin, dans la section basse fréquence, le $\log |Z|$ devient presque constant en fonction de la fréquence, et la réponse résistive de l'électrode augmente [108].

Tableau 37 : Paramètres de Bode de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec CELE, KI et CELE + KI

Solution	Phase (deg)	Freq_{max} (Hz)	Pente
Blanc	46,67	2,09	-0,54
KI (0,001 mol.L ⁻¹)	62,79	2,07	-0,75
CELE (0,5 g/L)	64,02	2,09	-0,73
CELE (0,5 g/L) + KI (0,001 mol.L ⁻¹)	69,72	2,08	-0,81

L'effet de synergie entre CELE et I⁻ a également été évalué en termes de paramètre de synergie "SP" en utilisant l'équation suivante :

$$SP = \frac{1 - EI'}{1 - EI''} \quad \text{Éq. 32}$$

Où EI' est la somme de l'efficacité de CELE et I⁻, et EI'' est l'efficacité obtenue suite à la combinaison de l'ion iode et l'inhibiteur. Selon la littérature [73], [274], [281], l'adsorption et les interactions synergiques se produisent lorsque la valeur (SP) est proche ou égale à l'unité. L'adsorption, en revanche, est antagoniste si la valeur SP est inférieure à l'unité. Le paramètre de synergie calculé dans cette étude (1,75) est supérieur à 1, ce qui implique que CELE et I⁻ ont un effet synergique.

VI.3. Évaluation de l'effet synergique du CELE et du KI par la polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation ont été réalisées pour étudier le mécanisme d'inhibition de l'extrait de *Catha*, du KI et de leur effet synergique sur la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M. La figure 58 regroupe les courbes de polarisation potentiodynamique obtenues. Les

paramètres cinétiques de corrosion E_{corr} , I_{corr} , les pentes de Tafel anodiques et cathodiques ont été déterminés sont présentés dans le tableau 38, les valeurs d'efficacité d'inhibition (% EI).

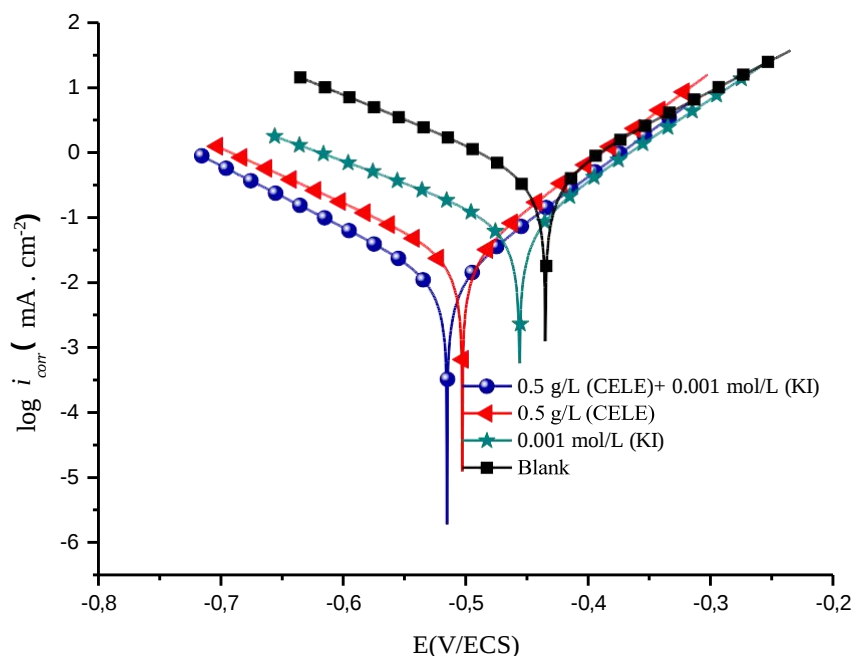


Figure 58 : Courbes de polarisation potentiodynamique de la corrosion de l'acier C38 dans 1M HCl sans et avec CELE, KI et CELE + KI

La figure 58 montre que lorsque le KI, le CELE ou leurs mélanges sont présents, l' E_{corr} passe à une valeur négative par rapport au blanc. Ceci indique que le KI, le CELE, ou leur mélange ont une influence sur le processus de corrosion. En outre, la présence de CELE et de KI a légèrement déplacé l' E_{corr} vers une valeur plus négative de la branche anodique. Selon la littérature, les inhibiteurs sont classés comme étant de type mixte si le déplacement absolu du potentiel de corrosion (E_{corr}) est inférieur à 85 mV par rapport au blanc. Dans notre cas, le déplacement de l' E_{corr} pour le CELE et le CELE-KI est de 28 mV et 37 mV, respectivement, ce qui implique que le CELE et le CELE+KI sont des inhibiteurs de type mixte en milieu acide chlorhydrique avec une prédominance cathodique. Les résultats obtenus suite à l'extrapolation des courbes de Tafel sont présentés dans le tableau 38.

Tableau 38 : Paramètres de polarisation de l'acier C38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence de CELE, KI et, CELE+KI

Solution	$-E_{corr}$ (mV.SCE)	$-\beta_c$ (mV)	β_a (mV)	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	EI %
Blanc	434,9	132,8	104,1	449,2	-
KI (0,001 mol. L ⁻¹)	456,0	147,8	81,1	80,0	82,2
CELE (0,5 g/L)	502,6	118,6	71,1	63,7	85,5
CELE (0,5 g/L)+KI (0,001 mol.L ⁻¹)	515,0	105,3	72,9	35,2	92,1

D'après ce tableau, la combinaison du CELE et de l'I⁻ améliore significativement l'efficacité de l'inhibition de la corrosion de 82,2 % et 85,5 % pour l'I⁻ et le CELE respectivement à 91 % pour leur combinaison.

VII. Mécanisme d'adsorption

La réaction de corrosion dans une solution aqueuse d'acier libère des électrons (réaction anodique), simultanément, des électrons (réaction cathodique) sont consommés via la réaction de réduction des ions hydrogène, de l'oxygène dissous, des molécules d'eau [54], [282].

Des études antérieures ont montré que l'extrait alcoolique de *Catha Edulis* contient des composants chimiques, dont les plus importants sont la cathine et la cathinone, qui se caractérisent par des structures chimiques contenant un cycle benzénique aromatique et des hétéroatomes (N,O) [119], [283].

Sur une surface d'acier immergée dans un milieu corrosif, nous trouvons différents sites anodiques et cathodiques, comme le montre la Figure 59 (a). Le mécanisme d'adsorption de l'extrait de CELE et de l'iodure de potassium est représenté schématiquement sur la Figure 59 (b), avec les interactions physiques et/ou chimiques possibles. Les interactions physiques permettent aux ions chlorure de la solution corrosive d'être adsorbés à la surface de l'acier chargée positivement. Par conséquent, les composants actifs protonés (chargés positivement) de l'extrait de CELE peuvent se lier aux sites négatifs de la surface métallique [73].

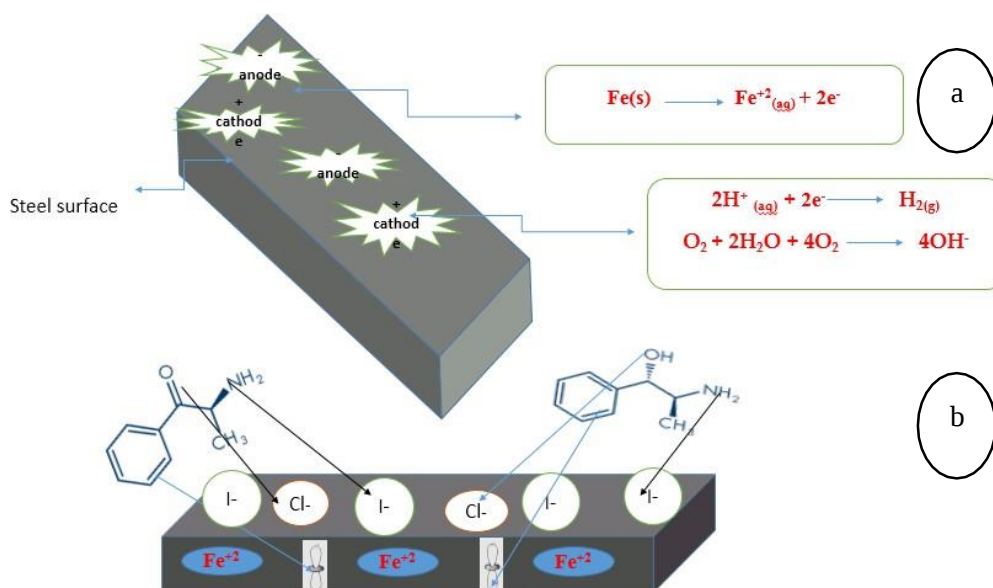


Figure 59: Mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par l'effet synergique de l'extrait de CELE et de KI HCl 1 M

Les composés du CELE peuvent interagir électrostatiquement avec les ions chlore pré-adsorbés. La chimisorption est le deuxième mécanisme d'adsorption proposé. Les molécules inhibitrices avec des hétéroatomes (O et N) et des électrons dans leurs structures chimiques peuvent donner des électrons aux orbitales d non remplies des atomes de l'acier. De plus, les groupes fonctionnels de la structure moléculaire de CELE, tels que N – H & C – O et C – C (cycles aromatiques) [284], peuvent réagir avec les ions acier et s'adsorber sur les sites actifs de l'acier.

La présence d'anions d'iode avec une taille atomique plus grande par rapport aux anions de chlore peut provoquer un entassement d'ions de chlore à la surface de l'acier, ce qui contribue également à la formation d'une couche négative qui augmente la force d'attraction électrostatique pour les molécules d'inhibiteurs qui sont des molécules protonées ou qui ont une charge positive, et ceci est connu comme l'effet de synergie, qui a été confirmé par les résultats susmentionnés.

Dans le présent travail, l'ajout de (I^-) a non seulement amélioré la puissance inhibitrice, mais a également permis d'obtenir une efficacité d'inhibition significative avec seulement 0,5 g/L en l'extrait. D'autre part, le mécanisme d'adsorption de (I^-) a été largement décrit dans la littérature. L'effet positif sur l'inhibition de la corrosion est donc une conséquence de l'adsorption des ions iodure, qui conduit à la stabilisation de l'adsorption de l'inhibiteur à la

surface du métal. Ainsi, la résistance de la couche protectrice formée à cette surface est grandement améliorée.

VIII. Détermination des conditions optimales et analyse graphique par RSM

Cette étape consiste à rechercher les conditions optimales pour l'inhibition de la corrosion d'identifier et de visualiser la région des conditions optimales. Une surface bidimensionnelle et tridimensionnelle a été créée pour l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en utilisant une combinaison de CELE et KI (Fig.60) [283], [285].

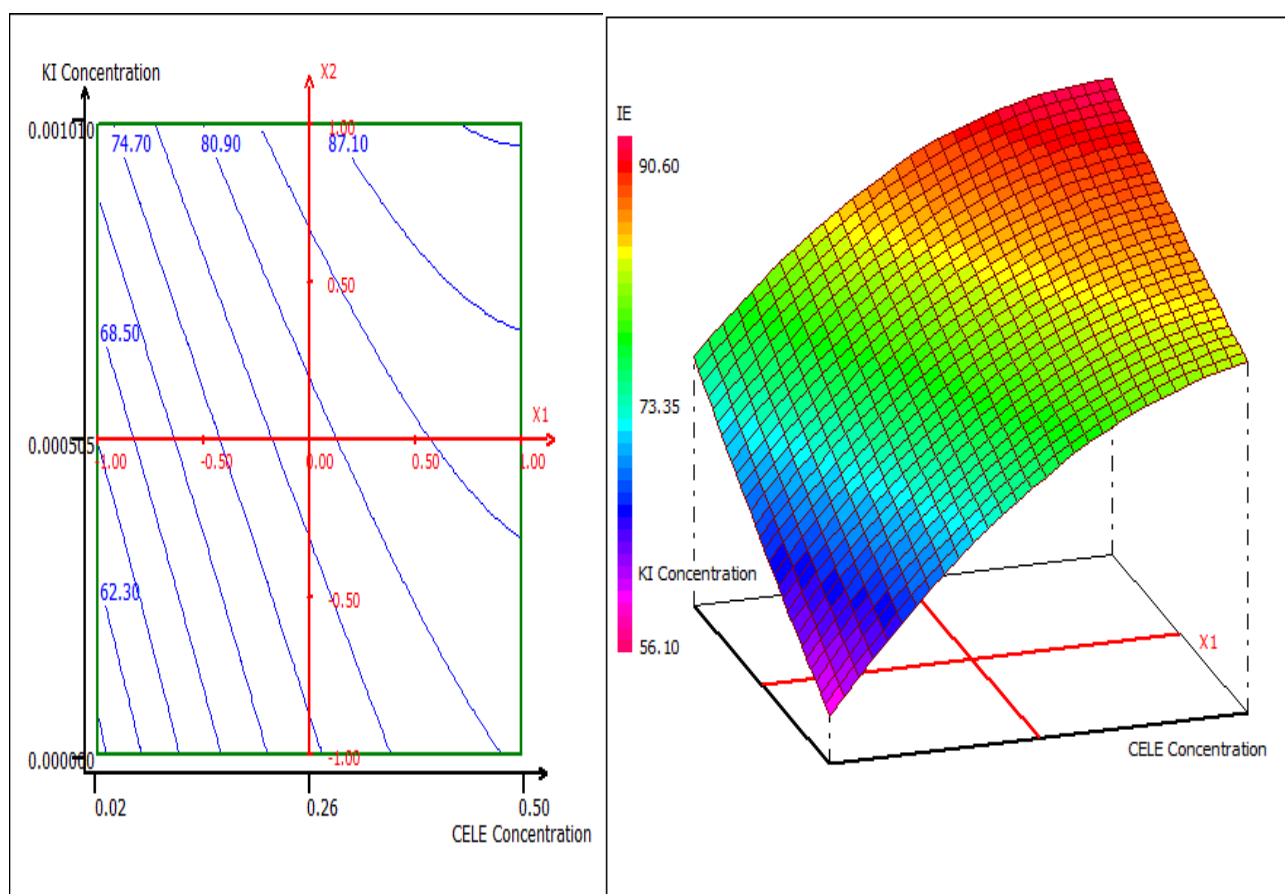


Figure 60 . Tracés de surface de réponse bidimensionnels et tridimensionnels pour l'efficacité de l'inhibition

Le tracé tridimensionnel prédit des efficacités d'inhibition dans n'importe quelle zone de la surface de réponse avec différentes concentrations en l'inhibiteur. La figure 60 illustre les résultats de la vue tridimensionnelle, qui donne une image claire de l'efficacité de l'inhibition de la corrosion. Les conditions d'efficacité d'inhibition théoriquement optimales (concentration de CELE de 0,5 g/L et concentration de KI de 0,001 mol/L) ont été obtenus. L'efficacité d'inhibition maximale théorique était de 91 % [26].

Pour vérifier les conditions optimales déduites de la surface de réponse, des tests SIE ont été réalisés dans ces conditions. La figure 61 montre un exemple du diagramme de Nyquist résultant. En utilisant le Circuit électrique équivalent (CEE) présenté dans la figure 61, nous avons obtenu les données numériques utilisables présentées dans le tableau 39.

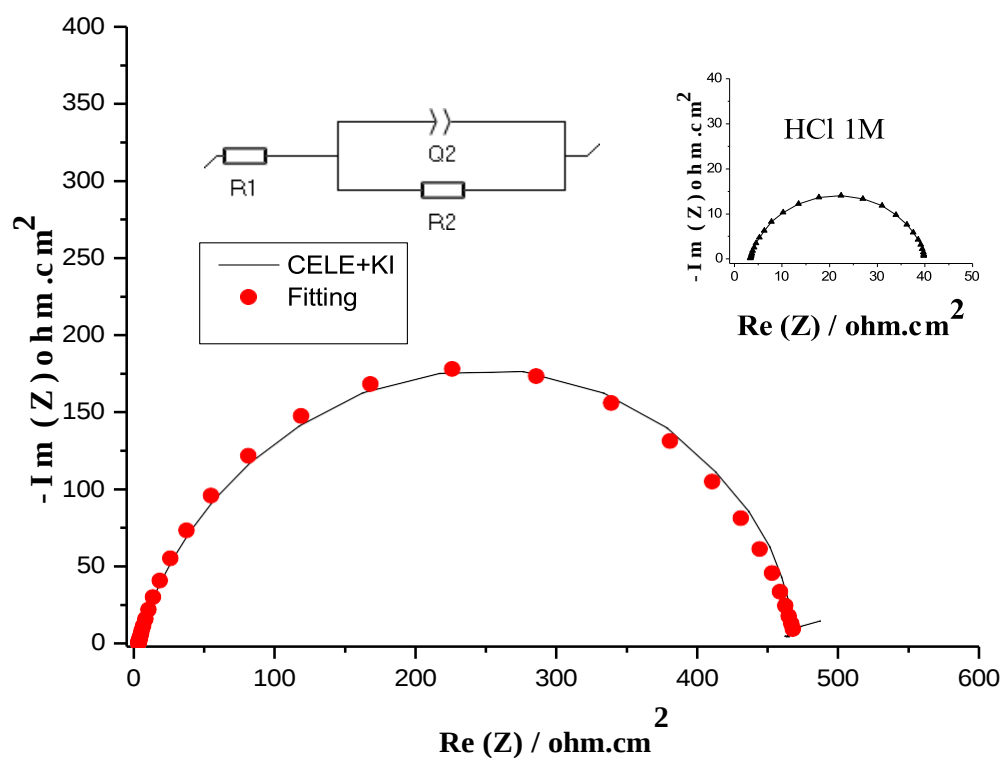


Figure 61 : Diagramme de Nyquist de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M en présence de concentrations optimales de CELE et I^-

Tableau 39 : Paramètres électriques, I_{exp} et I_{calc} . corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M en présence de concentrations optimales (CELE et I-)

Solution	R_1	Q_2	a_2	R_2	χ^2	E_{Iexp}
	($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)		($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		%
Blank	$3,29 \pm 0,3$	$3e^{-3} \pm 67,5e^{-6}$	$0,84 \pm 0,50$	$40,6 \pm 0,53$	$7,4 e^{-3}$	-
CELE +I⁻	$3,58 \pm 0,26$	$88,11 \pm 0,51e^{-6}$	$0,83 \pm 0,50$	$466,5 \pm 0,55$	$2,4 e^{-2}$	91,3

Le tableau 39 montre que les valeurs expérimentales correspondent assez bien à la valeur théorique obtenue à partir de la surface de réponse. En conséquence, ces résultats montrent que les conclusions de la surface de réponse sont significatives [274].

Conclusion

Le comportement de corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M a été étudié en utilisant différentes concentrations de CELE. L'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier ralentit le processus de corrosion. Les mesures de polarisation indiquent une action inhibitrice dans les courbes de polarisation anodique et cathodique, cet inhibiteur est de type mixte. Les efficacités d'inhibition (EI) déterminées par les méthodes de polarisation et SIE étaient en bon accord, et une valeur de l'efficacité inhibitrice de 92% a été atteinte avec 2g/L de CELE. L'effet du temps d'immersion a également été étudié, et il a été déterminé que le CELE pouvait être considéré comme un inhibiteur stable pour les temps d'immersion étudiés. Cette stabilité peut être attribuée au film adsorbé à la surface du métal. De plus, il a été constaté que l'adsorption des molécules de CELE à la surface métallique suivait l'isotherme d'adsorption de Langmuir, la valeur négative de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ indique un processus d'adsorption spontanée (physisorption). L'analyse (MEB) couplée à l'analyse (EDX) a confirmé la présence de molécules de CELE à la surface de l'acier C38 en raison d'un processus d'adsorption. L'ordre d'efficacité d'inhibition de la corrosion pour les composés de l'extrait peut être décrit comme suit Cathinone-H> Amphétamine-H> Cathine-H dans le cadre des énergies d'adsorption calculées. Il s'agit du même ordre que celui déterminé par la dureté chimique, la lacune énergétique et les valeurs d'énergie de rétro-donation.

Cette étude a évalué l'efficacité d'inhibition de la synergie de l'extrait de feuilles de *Catha edulis* et des ions I^- sur la corrosion de l'acier C38 dans 1M HCl en utilisant la méthodologie de surface de réponse (RSM). Les résultats ont révélé que tous les paramètres étudiés, ainsi que leurs interactions, avaient un effet positif. Dans un milieu HCl 1 M, la combinaison des ions CELE et I^- améliore l'inhibition de la corrosion de l'acier C38. Selon les diagrammes de surface de réponse, une combinaison de 0,5 g/L de CELE et de 0,001 mol/L de KI présente la meilleure action anticorrosive (90,1%). Par conséquent, nous pouvons réduire les coûts en utilisant de faibles concentrations de composants qui offrent une efficacité d'inhibition significative. Ces résultats confirment l'action synergique positive de la combinaison d'inhibiteurs et montrent que la méthodologie de surface de réponse peut être utilisée pour identifier les conditions optimales permettant d'obtenir un effet d'inhibition élevé.

Conclusion générale et perspectives

Le phénomène de la corrosion des métaux représente un problème économique et scientifique. D'un point de vue économique et environnemental, les inhibiteurs verts - extraits des plantes - sont considérés comme les plus adaptés pour traiter le problème de la corrosion des métaux dans des milieux corrosifs, notamment acides. Ainsi, courant ce travail, nous avons opté pour l'utilisation d'extraits éthanoliques de trois plantes à savoir : *Citrullus Coloconthis*, *Rumex* et *Catha*.

La macération a été utilisée pour obtenir les extraits étudiés et est considérée comme une méthode facile permettant l'obtention d'un bon rendement. L'éthanol est le solvant utilisé et a été choisi pour sa polarité et sa non-toxicité.

Les résultats obtenus montrent que les extraits éthanoliques, objets de cette thèse, ont un effet inhibiteur significatif sur la corrosion de l'acier C38 dans une solution de HCl 1M et qu'ils agissent comme des inhibiteurs de type mixte. Leur pouvoir inhibiteur a été attribué à l'adsorption de molécules inhibitrices à la surface du métal selon l'isotherme de Langmuir impliquant un mécanisme de physisorption.

L'extrait de plante de *Citrullus Coloconthis* (COCO), avec un rendement d'extraction de 15 %, a donné une efficacité de 95 % avec 2g/L. Cette efficacité est attribuée à la couche formée par l'adsorption des molécules d'extrait à la surface du métal. L'adsorption des centres actifs des composés constitutifs de l'extrait était spontanée et obéit à l'isotherme de Langmuir. L'effet du temps d'immersion a été étudié en vue de tester la stabilité de la couche protectrice formée à la surface métallique. Ainsi, il a été prouvé que l'inhibiteur reste efficace dans l'intervalle du temps étudié. Les analyses chromatographiques de l'extrait de *C. Coloconthis* ont montré la présence de plusieurs composés organiques de chaînes ouvertes ou fermées qui agissent éventuellement en synergie pour protéger la surface du métal. Les tests MEB montrent ainsi l'adsorption des molécules à la surface de l'acier C38.

Pour les deux plantes yéménites, *Rumex* et *Catha*, le rendement d'extraction était 16 % et 19 %, respectivement. L'efficacité inhibitrice était de 96 % et 92 % à 2 g/L, respectivement. L'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique est de type mixte avec une prédominance anodique et elle a été attribuée à l'adsorption des molécules d'extrait formant un film protecteur à la surface de l'acier. Les processus d'adsorption étaient spontanés puisque les

valeurs des énergies libres des deux plantes étaient ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -16 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = -10 \text{ kJ/mol}$) respectivement, et obéissent à l'isotherme de Langmuir. Les deux extraits ont montré une certaine stabilité dans le temps. Bien que le temps d'immersion ait duré jusqu'à 48 heures, l'efficacité inhibitrice était relativement bonne pour le *Rumex* (69%) et était de 91% pour le *Catha*. L'extrait de *Catha* était plus stable.

L'étude thermodynamique de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en solution d'acide chlorhydrique par l'extrait de *Rumex* à des températures allant de 30 C° à 60 C° a montré que l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration et diminue légèrement en fonction de la température, confirmant ainsi, l'adsorption physique des molécules présentes au niveau de l'extrait de l'inhibiteur à de manière spontanée et selon l'isotherme de Langmuir.

L'étude des interactions des molécules présentes dans l'extrait du *Catha* (Cathinone, Amphétamine et Cathine) et la surface de l'acier a été effectuée par des calculs théoriques. Les résultats obtenus ont montré que sous leurs formes protonées (Cathinone-H, Amphétamine-H et Cathine-H), ces molécules ont une grande capacité d'adsorption à la surface du métal, ce qui confirme l'efficacité inhibitrice et la stabilité de la couche adsorbée dans le temps.

La synergie entre les composés d'extrait de *Catha* et les ions d'iode s'est avérée efficace, ce qui a augmenté l'efficacité d'inhibition à 91% à de faibles concentrations des deux inhibiteurs (0.5 g/L de *Catha Edulis* et 10^{-3} mol/L de KI).

Un examen au microscope électronique à balayage de la morphologie de l'acier en la présence et l'absence des extraits a été réalisé. Ceci a montré qu'en l'absence de l'inhibiteur, la surface de l'acier a été significativement endommagée. Et en la présence des extraits, la surface a été moins endommagée et mieux protégée.

En dernier lieu, ce travail a permis de mettre en évidence les performances inhibitrices des extraits étudiés avec des efficacités inhibitrices intéressantes. Ces extraits représentent une source de produits bioactifs. Toutefois, il faut noter que l'absence de composition précise desdits extraits rend difficile l'explication du mécanisme d'adsorption des molécules des extraits à la surface métallique.

Ainsi, comme perspectives de ce travail, nous proposons :

Pour la plante de *Citrullus Colocynthis* :

- Exploration de l'effet de la température et de la synergie avec les ions métalliques sur l'efficacité inhibitrice, en utilisant des méthodes électrochimiques et en examinant la morphologie de la surface.
- Réalisation d'une étude DFT afin de mieux appréhender le mécanisme d'inhibition.

Pour la plante de *Rumex Nervosus Vhal* :

- Investigation de l'effet de la synergie avec les ions métalliques sur l'efficacité inhibitrice, accompagnée d'une analyse de la morphologie de la surface grâce à des méthodes électrochimiques.
- Approfondissement du mécanisme d'inhibition par le biais d'une étude DFT.
- Réalisation d'une étude GC-MS visant à identifier les composés présents dans l'extrait de *Rumex Nervosus*.

Pour la plante de *Catha Edulis* :

- Évaluation de l'impact de la température sur l'efficacité inhibitrice, en se basant sur des méthodes électrochimiques, tout en examinant la morphologie de la surface.
- Utilisation de la technique GC-MS pour identifier les composés présents dans l'extrait éthanolique de *Catha Edulis*.

Ces études permettront d'approfondir notre compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion et de tirer pleinement parti du potentiel des extraits végétaux étudiés.

Références bibliographiques

- [1] N. Labjar, S. El Hajjaji, M. Lebrini, M. S. Idrissi, C. Jama, and F. Bentiss, 'Enhanced corrosion resistance properties of carbon steel in hydrochloric acid medium by aminotris-(methylenephosphonic): Surface characterizations', *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 2, no. 4, p. 2028, 2011.
- [2] Yaaqob Nasser OTAIFHA, 'Utilisation des huiles essentielles de plantes Yéménites pour la protection de l'acier C38, et évaluation de leurs activités antibactérienne et antioxydante', thesis, Mohamed V university , Faculté des Sciences, avenue Ibn Battouta, BP. 1014 RP, Rabat –Maroc, 2017.
- [3] S. Abd El Haleem, S. Abd El Wanees, E. E. Abd El Aal, and A. Diab, 'Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in Ca (OH) 2 solutions', *Corrosion science*, vol. 52, no. 2, pp. 292–302, 2010.
- [4] A. Abdel-Karim and A. El-Shamy, 'A Review on Green Corrosion Inhibitors for Protection of Archeological Metal Artifacts', *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, vol. 8, no. 2, p. 35, Jan. 2022, doi: 10.1007/s40735-022-00636-6.
- [5] A. Nadji, 'Synthèse et étude de l'effet inhibiteur contre la corrosion d'un acier au carbone A283 Gr-C par une molécule organique', Thesis, Université laarbi tebessi tebessa, 2020. Accessed: Jul.28, 2022.
- [6] G. Koch, '1 - Cost of corrosion', in *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, A. M. El-Sherik, Ed., in Woodhead Publishing Series in Energy. , Boston: Woodhead Publishing, 2017, pp. 3–30. doi: 10.1016/B978-0-08-101105-8.00001-2.
- [7] G. H. Koch, M. P. Brongers, N. G. Thompson, Y. P. Virmani, and J. H. Payer, 'Corrosion cost and preventive strategies in the United States', 2002.
- [8] M. G. S. Ferreira, M. L. Zheludkevich, J. Tedim, and K. A. Yasakau, '9 - Self-healing nanocoatings for corrosion control', in *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*, V. S. Saji and R. Cook, Eds., in Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. , Woodhead Publishing, 2012, pp. 213–263. doi: 10.1533/9780857095800.2.213.
- [9] S. Aribo, S. J. Olusegun, L. J. Ibhadiyi, A. Oyetunji, and D. O. Folorunso, 'Green inhibitors for corrosion protection in acidizing oilfield environment', *Journal of the*

- Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, vol. 24, pp. 34–38, 2017.
- [10] A. Al Maofari, 'Etude de l'activité inhibitrice de la corrosion des amalgames dentaires et de l'acier par des extraits de plantes médicinales', Thesis, Université Mohammed V de Rabat, 2012.
 - [11] Al-Naqeb, Ghanya. "Antioxidant and antibacterial activities of some Yemeni medicinal plants." (2015): 6-11.
 - [12] Z. Khiya, H. Mouhcine, G. Abderrahmane, S. Kharchouf, S. Amine, F. Berrekhis, A. Bouzoubae, T. Zair, and F. El Hilali. "Valorization of the *Salvia officinalis* L. of the Morocco bioactive extracts: Phytochemistry, antioxidant activity and corrosion inhibition." *Journal of King Saud University-Science* 31, no. 3 (2019): 322-335.
 - [13] N. Labjar, M. Lebrini, C. Jama, F. Bentiss, M. S. Idrissi, and S. El Hajjaji, 'Evaluation of the inhibitor synergetic effect of aminotris (methylenephosphonic) acid and metallic salts on the corrosion of iron in acidic medium', *Journal of Materials and Environmental Science*, 2015, doi: J. Mater. Environ. Sci.6 (9) (2015) 2604-2611.
 - [14] F. Bouhlal, N. Labjar, F. Abdoun, A. Mazkour, M. Serghini-Idrissi, M. El Mahi, A. Skalli, and El S. Hajjaji, , 'Chemical and electrochemical studies of the inhibition performance of hydro-alcoholic extract of used coffee grounds (HECG) for the corrosion of C38 steel in 1M hydrochloric acid', *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 29, no. 1, pp. 45–52, 2020. doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.10.003
 - [15] D. Benmessaoud, M. Zertoubi, A. Irhzo, and M. Azzi, 'Revue : Huiles et extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique', *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (6) (2013) 855-866, 2013.
 - [16] D. K. Yadav and M. A. Quraishi, 'Application of Some Condensed Uracils as Corrosion Inhibitors for Mild Steel: Gravimetric, Electrochemical, Surface Morphological, UV–Visible, and Theoretical Investigations', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 46, pp. 14966–14979, Nov. 2012, doi: 10.1021/ie301840y.
 - [17] Y. El Hamdouni, F. Bouhlal, H. Kouri, M. Chellouli, M. Benmessaoud, A. Dahrouch, N. Labjar, and S. El Hajjaji, Use of omeprazole as inhibitor for C38 steel corrosion in 1.0 M H₃PO₄ medium. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 2020, pp.563-571.
 - [18] I. Farooqi, A. Hussain, P. Saini, and M. Quraishi, 'Study of low cost eco-friendly compounds as corrosion inhibitors for cooling systems', *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 46, no. 5, pp. 328–335, Jan. 1999, doi: 10.1108/00035599910295508.

- [19] H. M. Abd El-Lateef, M. A. Abo-Riya, and A. H. Tantawy, 'Empirical and quantum chemical studies on the corrosion inhibition performance of some novel synthesized cationic gemini surfactants on carbon steel pipelines in acid pickling processes', *Corrosion Science*, vol. 108, pp. 94–110, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.03.004.
- [20] O. Benali, M. Zebida, and U. Maschke, 'Synthesis and inhibition corrosion effect of two thiazole derivatives for carbon steel in 1 M HCl', *Journal of the Indian Chemical Society*, p. 100113, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jics.2021.100113.
- [21] M. E. Al-Dokheily, H. M. Kredy, and R. N. Al-Jabery, 'Inhibition of copper corrosion in H₂SO₄, NaCl and NaOH solutions by Citrullus colocynthis fruits extract', *J. Nat. Sci. Res*, vol. 4, pp. 60–73, 2014.
- [22] A. Anejjar and R. Salghi, 'Inhibition of carbon steel corrosion in 1 M HCl medium by potassium thiocyanate', *Universite' Ibn Zohr*, Morocco, p. 7, Jun. 18, 2013.
- [23] R. Haldhar, D. Prasad, and N. Bhardwaj, 'Extraction and experimental studies of Citrus aurantifolia as an economical and green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media', *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 33, no. 11, pp. 1169–1183, 2019.
- [24] O. Abiola, N. Oforka, E. Ebenso, and N. Nwinuka, 'Eco-friendly corrosion inhibitors: the inhibitive action of Delonix Regia extract for the corrosion of aluminium in acidic media', *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 54, no. 4, pp. 219–224, Jan. 2007, doi: 10.1108/00035590710762357.
- [25] Y. Gong, Z. Wang, F. Gao, S. Zhang, and H. Li, 'Synthesis of new benzotriazole derivatives containing carbon chains as the corrosion inhibitors for copper in sodium chloride solution', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 54, no. 49, pp. 12242–12253, 2015.
- [26] A. Molhi, R. Hsissou, M. Damej, A. Berisha, V. Thaçi, A. Belafhaili, M. Benmessaoud, N. Labjar, and S. El Hajjaji. "Contribution to the corrosion inhibition of C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium by a new epoxy resin PGEPPP." *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-1-23
- [27] D. R. Gabe, *Principles of Metal Surface Treatment and Protection*: Pergamon International Library of Science, Technology, Engineering and Social Studies: International Series on Materials Science and Technology. *Elsevier*, 2014.

- [28] B. E. A. Rani and B. B. J. Basu, 'Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview', *International Journal of Corrosion*, vol. 2012, p. e380217, Sep. 2011, doi: 10.1155/2012/380217.
- [29] A. Zakeri, E. Bahmani, and A. S. R. Aghdam, 'Plant extracts as sustainable and green corrosion inhibitors for protection of ferrous metals in corrosive media: A mini review', *Corrosion Communications*, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.corcom.2022.03.002.
- [30] C. Han, W. Li, H. K. Liu, S. Dou, and J. Wang, 'Principals and strategies for constructing a highly reversible zinc metal anode in aqueous batteries', *Nano Energy*, vol. 74, p. 104880, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104880.
- [31] M. Wasim, S. Shoaib, N. M. Mubarak, and A. M. Asiri, 'Factors influencing corrosion of metal pipes in soils', *Environmental Chemistry Letters*, vol. 16, no. 3, pp. 861–879, 2018.
- [32] F. R. Pérez, C. A. Barrero, and K. E. García, 'Factors affecting the amount of corroded iron converted into adherent rust in steels submitted to immersion tests', *Corrosion science*, vol. 52, no. 8, pp. 2582–2591, 2010.
- [33] D. Upadhyay, M. A. Panchal, R. S. Dubey, and V. K. Srivastava, 'Corrosion of alloys used in dentistry: A review', *Materials Science and Engineering: A*, vol. 432, no. 1, pp. 1–11, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.05.003.
- [34] P. Pedferri, and M. Ormellese, *Corrosion science and engineering* (Vol. 720). Cham: Springer, 2018..
- [35] A. Kadhim, N. Betti, , H. Al-Bahrani, M. Al-Ghezi, K. Gaaz, A. Kadhum, and A. Alamiery, A mini review on corrosion, inhibitors and mechanism types of mild steel inhibition in an acidic environment. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-2
- [36] M. Zouarhi 'Bibliographical Synthesis on the Corrosion and Protection of Archaeological Iron by Green Inhibitors, 2023, doi.org/10.3390/electrochem4010010
- [37] I. B. Onyeachu, I. B. Obot, A. A. Sorour, and M. I. Abdul-Rashid, 'Green corrosion inhibitor for oilfield application I: Electrochemical assessment of 2-(2-pyridyl) benzimidazole for API X60 steel under sweet environment in NACE brine ID196', *Corrosion Science*, vol. 150, pp. 183–193, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2019.02.010.
- [38] S. Hollner, F. Mirambet, E. Rocca, and S. Reguer, 'Evaluation of new non-toxic corrosion inhibitors for conservation of iron artefacts', *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 45, no. 5, pp. 362–366, Oct. 2010,

doi: 10.1179/147842210X12732285051311.

- [39] M.Frey, S. Harris, J. Holmes, D. Nation, S. Parsons, P. Tasker, and R. Winpenny,, Elucidating the mode of action of a corrosion inhibitor for iron. *Chemistry–A European Journal*, 6(8), pp.1407-1415. 2000.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(20000417)
- [40] M. Aliofkhazraei, *Developments in Corrosion Protection*. BoD – Books on Demand, 2014.
- [41] F. Borgioli, The corrosion behavior in different environments of austenitic stainless steels subjected to thermochemical surface treatments at low temperatures: An overview. *Metals*, 13(4), p.776, 2023. doi.org/10.3390/met13040776
- [42] Z. Cao, Y. Tang, H. Cang, J. Xu, G. Lu, and W. Jing, ‘Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part II: Theoretical studies’, *Corrosion Science*, vol. 83, pp. 292–298, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2014.02.025.
- [43] E. Guilminot, ‘Action d’un inhibiteur de corrosion du fer en milieu eau-polyéthylène glycol (PEG) 400 lors des traitements des objets archéologiques composites de bois gorgés d’eau/fer’, These de doctorat, Grenoble INPG, 2000. Accessed : May 14, 2022.
- [44] M. Missaoui, ‘Effet du ph sur la résistance à la corrosion des couches de nickel électrodéposés’, Thesis, 2014.Accessed :Apr.20,2023.
- [45] C. Finke, S. Omelchenko, J. Jasper, M. Lichterman, C. Read, N. Lewis, & M. Hoffmann, Enhancing the activity of oxygen-evolution and chlorine-evolution electro catalysts by atomic layer deposition of TiO₂. *Energy & environmental science*, (2019).12(1), 358-365. doi: 10.1039/C8EE02351D
- [46] N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, and F. Bentiss, ‘Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies’, *Applied Surface Science*, vol. 357, pp. 1294–1305, 2015.
- [47] K. Morakchi, A. Hamel, A. Zazoua, and R. Kherrat, ‘Caractérisation par spectroscopie d’impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement’, *Revue des Énergies Renouvelables*, vol. 11, Sep. 2008.
- [48] Z. A. Iofa, V. V. Batrakov, and Cho-Ngok-Ba, ‘Influence of anion adsorption on the action of inhibitors on the acid corrosion of iron and cobalt’, *Electrochimica Acta*, vol. 9, no. 12, pp. 1645–1653, Dec. 1964, doi: 10.1016/0013-4686(64)80091-8.
- [49] M. Outirite, L. Michel , L. Mounim, T. Michel, J. Charafeddine , and B. Fouad "ac impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of

- 3, 5-bis (n-pyridyl)-1, 2, 4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution." *Electrochimica Acta* 55, no. 5 (2010): 1670-1681, doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.048
- [50] A. A. Al-Amiery, A. B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, L. M. Shaker, W. N. R. W. Isahak, and M. S. Takriff, 'Experimental and theoretical study on the corrosion inhibition of mild steel by nonanedioic acid derivative in hydrochloric acid solution', *Sci Rep*, vol. 12, no. 1, p. 4705, Mar. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-08146-8.
- [51] F. Bentiss, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, and M. Lagrenée, 'On the relationship between corrosion inhibiting effect and molecular structure of 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole derivatives in acidic media: Ac impedance and DFT studies', *Corrosion Science*, vol. 53, no. 1, pp. 487–495, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.09.063.
- [52] S. Marzorati, L. Verotta, and S. P. Trasatti, 'Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes', *Molecules*, vol. 24, no. 1, Art. no. 1, Jan. 2019, doi: 10.3390/molecules24010048.
- [53] C. Michel, G. Wille, M. Crampon, L. Jolly, A. Burel, P. Ollivier, C. Mouvet, J. Hellal "Analyse de l'interaction biofilm-nanoparticules par des approches microscopiques (fluorescence, MEB, STEM, MET, EDS). In8ème Colloque de Réseau National Biofilm (RNB) 2017 Dec 5.
- [54] N. Ochoa de Echevarrieta, 'Study of the inhibiting properties of fatty amines in association with phosphono-carboxylic acid salts for the corrosion protection of a carbon steel. Influence of flow on the inhibition mechanism; proprietes inhibitrices d'un melange d'amines grasses et de sels d'acide phosphonocarboxyliques vis-a-vis de la corrosion d'un acier au carbone. Influence des conditiions hydrodynamiques sur le mecanisme d'inhibition', 2004.
- [55] S.A. Abd El-Maksoud, 'The Effect of Organic Compounds on the Electrochemical Behaviour of Steel in Acidic Media. A review.', *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 3, 2008.
- [56] A. K. Singh and M. A. Quraishi, 'Investigation of the effect of disulfiram on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution', *Corrosion Science*, vol. 53, no. 4, pp. 1288–1297, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2011.01.002.
- [57] Y. Zhu, M. L. Free, R. Woollam, and W. Durnie, 'A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling', *Progress in Materials Science*, vol. 90, pp. 159–223, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.006.

- [58] M. Mobin, M. Basik, and Mohd. Shueb, 'A novel organic-inorganic hybrid complex based on *Cissus quadrangularis* plant extract and zirconium acetate as a green inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution', *Applied Surface Science*, vol. 469, pp. 387–403, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.11.008.
- [59] U. Bharatiya, P. Gal, A. Agrawal, M. Shah, and A. Sircar, 'Effect of Corrosion on Crude Oil and Natural Gas Pipeline with Emphasis on Prevention by Ecofriendly Corrosion Inhibitors: A Comprehensive Review', *J Bio Tribo Corros*, vol. 5, no. 2, p. 35, Feb. 2019, doi: 10.1007/s40735-019-0225-9.
- [60] M. M. Solomon, S. A. Umoren, I. I. Udosoro, and A. P. Udoh, 'Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution', *Corrosion Science*, vol. 52, no. 4, pp. 1317–1325, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.11.041.
- [61] A. Imjjad, K. Abbiche, , M. Mellaoui, A. Jmiai, , N. El Baraka, A. Taleb, I. Bazzi, S. El Issami, M. Hilali, , R. Said, and M. Hochlaf, 'Corrosion inhibition of mild steel by aminobenzoic acid isomers in hydrochloric acid solution: Efficiency and adsorption mechanisms', *Applied Surface Science*, vol. 576, p. 151780, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151780.
- [62] M. Aliofkhazraei, *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*. BoD – Books on Demand, 2018.
- [63] L. H. Madkour, S. Kaya, C. Kaya, and L. Guo, 'Quantum chemical calculations, molecular dynamics simulation and experimental studies of using some azo dyes as corrosion inhibitors for iron. Part 1: Mono-azo dye derivatives', *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 68, pp. 461–480, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2016.09.015.
- [64] G. Trabanelli, 'Corrosion Inhibitors', in *Corrosion Mechanisms*, CRC Press, 1986.
- [65] D. Dwivedi, K. Lepková, and T. Becker, 'Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods', *RSC Advances*, vol. 7, no. 8, pp. 4580–4610, 2017, doi: 10.1039/C6RA25094G.
- [66] M. Damej S. Kaya, B. EL Ibrahim, H. Lee, A. Molhi, G. Serdaroğlu, M. Benmessaoud, I. H. Ali, S. EL Hajjaji, and H. Lgaz, 'The corrosion inhibition and adsorption behavior of mercaptobenzimidazole and bis-mercaptobenzimidazole on carbon steel in 1.0 M HCl: Experimental and computational insights', *Surfaces and Interfaces*, vol. 24, p. 101095, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.surfin.2021.101095.

- [67] P. Ghosal and A. Gupta, 'Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited', *Journal of Molecular Liquids*, vol. 225, pp. 137–146, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2016.11.058.
- [68] F. E. Abeng, V. D. Idim, O. E. Obono, and T. O. Magu, 'Adsorption and Adsorption Isotherm: Application to Corrosion Inhibition Studies of Mild Steel in 2 M HCl'. Rochester, NY, 2017. Accessed: Jul. 03, 2022.
- [69] Y. Liu, 'Some consideration on the Langmuir isotherm equation', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 274, no. 1, pp. 34–36, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.08.029.
- [70] M. Dahmani, R. Touzani, S. Al-Salem, B. Hammouti, and A. Bouyanzer, 'Corrosion Inhibition of C38 Steel in 1 M HCl: A Comparative Study of Black Pepper Extract and Its Isolated Piperine', *International journal of electrochemical science*, vol. 5, pp. 1060–1069, Aug. 2010.
- [71] Z. Akounach, A. Al Maofari, M. Damej, S. El Hajjaji, A. Berisha, V. Mehmeti, N. Labjar, M 'Contribution to the corrosion inhibition of aluminum in 1 M HCl by Pimpinella Anisum extract. Experimental and theoretical studies (DFT, MC, and MD)', *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, pp. 402–424, Mar. 2022, doi: 10.17675/2305-6894-2022-11-1-24.
- [72] M. Pourbaix and F. Vandervelden, 'Intensiostatic and potentiostatic methods. Their use to predetermine the circumstances for corrosion or non-corrosion of metals and alloys', *Corrosion Science*, vol. 5, no. 2, pp. 81–111, Jan. 1965, doi: 10.1016/S0010-938X(65)90464-6.
- [73] F. Bouhlal, A. Mazkour, H. Labjar, M. Benmessaoud, M. Serghini-Idrissi, M. El Mahi, , S. El Hajjaji, and N. Labjar, , 'Combination effect of hydro-alcoholic extract of spent coffee grounds (HECG) and potassium Iodide (KI) on the C38 steel corrosion inhibition in 1M HCl medium: Experimental design by response surface methodology', *Chemical Data Collections*, vol. 29, p. 100499, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.cdc.2020.100499.
- [74] J. Kruger 'Cost of metallic corrosion." Uhlig's corrosion handbook 3 (2011): 15-20., doi.org/10.1002/9780470872864.ch2
- [75] E. E. Oguzie, C. B. Adindu, C. K. Enenebeaku, C. E. Ogukwe, M. A. Chidiebere, and K. L. Oguzie, 'Natural Products for Materials Protection: Mechanism of Corrosion Inhibition of Mild Steel by Acid Extracts of Piper guineense', *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 25, pp. 13603–13615, Jun. 2012, doi: 10.1021/jp300791s.

- [76] S. Garai, S. Garai, P. Jaisankar, J. K. Singh, and A. Elango, 'A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution', *Corrosion Science*, vol. 60, pp. 193–204, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.03.036.
- [77] L. Li, X. Zhang, J. Lei, J. He, S. Zhang, and F. Pan, 'Adsorption and corrosion inhibition of *Osmanthus fragran* leaves extract on carbon steel', *Corrosion Science*, vol. 63, pp. 82–90, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.05.026.
- [78] N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, and F. Bentiss, 'Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and surface studies', *Applied Surface Science*, vol. 357, pp. 1294–1305, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.09.159.
- [79] J. C. da Rocha, J. A. da Cunha Ponciano Gomes, and E. D'Elia, 'Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts', *Corrosion Science*, vol. 52, no. 7, pp. 2341–2348, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.03.033.
- [80] A. Y. El-Etre, 'Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves', *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 314, no. 2, pp. 578–583, 2007.
- [81] M. M. Sidina, M. El Hansali, N. Wahid, A. Ouattmane, A. Boulli, and A. Haddioui, 'Fruit and seed diversity of domesticated carob (*Ceratonia siliqua* L.) in Morocco', *Scientia Horticulturae*, vol. 123, no. 1, pp. 110–116, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.scienta.2009.07.009.
- [82] H. Rankou, A. Culham, S. L. Jury, and M. J. M. Christenhusz, 'The endemic flora of Morocco', *Phytotaxa*, vol. 78, no. 1, Art. no. 1, Feb. 2013, doi: 10.11646/phytotaxa.78.1.1.
- [83] S. Khoudali, A. Essaqui, M. Zertoubi, M. Azzi, and M. Benaissa, 'Study of antioxidant activity and anticorrosion action of the methanol extract of dwarf palm leaves (*chamaerops humilis* l.) from morocco', *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (3) (2014) 887-898.
- [84] Z. Khiya, Khiya, M. Gamar, A. Kharchouf, S. Amine, S. Berrekhis, F. Bouzoubae, and F. El Hilali, 'Valorization of the *Salvia officinalis* L. of the Morocco bioactive extracts: Phytochemistry, antioxidant activity and corrosion inhibition', *Journal of King Saud University - Science*, vol. 31, no. 3, pp. 322–335, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.jksus.2018.11.008.

- [85] K. Mouflih, El Mouaden, M. Boudalia, A. Bellaouchou, M. Tabyaoui, A. Guenbour, I. Warad, and A. Zarrouk. 'The Effect of the Moroccan *Salvadora Persica* Extract on the Corrosion Behavior of the Ni–Cr Non-precious Dental Alloy in Artificial Saliva', *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, vol. 7, no. 2, pp. 1–10, 2021.
- [86] L. Rohilla, D. Singh, and C. Yadav, 'Review on *indravaruni* (*citrullus colocynthis* schrad): an ethnomedicinally rich plant w.s.r. to its therapeutic uses', *International Journal of Ayurveda and Pharma Research*, Aug. 2017, May 24, 2023.
- [87] M. Bourhia, M. Messaoudi, , H. Bakrim, , R. Mothana, N. Sddiqui, O. Almarfadi, & L. Benbacer, 'Citrullus colocynthis (L.) Schrad: Chemical characterization, scavenging and cytotoxic activities', *Open Chemistry*, vol. 18, no. 1, pp. 986–994, Aug. 2020, doi: 10.1515/chem-2020-0124.
- [88] R. Khatibi and J. Teymorri, 'Anticandidal screening and antibacterial of *Citrullus colocynthis* in South East of Iran', *JHF*, vol. 3, no. 13, pp. 392–398, Dec. 2011, doi: 10.5897/JHF11.030.
- [89] C. Uma and K. G. Sekar, 'Phytochemical analysis of a folklore medicinal plant *citrullus colocynthis* L (bitter apple)', *Journal of pharmacognosy and Phytochemistry* 2, no. 6 (2014), 195-202.
- [90] A. Rani, A. Goyal, and S. Arora, 'A Brief Review on *Citrullus colocynthis*- Bitter Apple', *Archives of Current Research International*, vol. 8, pp. 1–9, Jan. 2017, doi: 10.9734/ACRI/2017/35158.
- [91] A. I. Hussain, H. A. Rathore, M. Z. A. Sattar, S. A. S. Chatha, S. D. Sarker, and A. H. Gilani, 'Citrullus colocynthis (L.) Schrad (bitter apple fruit): A review of its phytochemistry, pharmacology, traditional uses and nutritional potential', *Journal of Ethnopharmacology*, vol. 155, no. 1, pp. 54–66, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.jep.2014.06.011.
- [92] A. N. M. Alamgir, 'Pharmacognostical Botany; Classification of Medicinal and Aromatic Plants (MAPs), Botanical Taxonomy, Morphology, and Anatomy of Drug Plants', in *Therapeutic Use of Medicinal Plants and Their Extracts: Volume 1: Pharmacognosy*, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-63862-1_6.
- [93] B. J. Akinyele and O. S. Oloruntoba, 'Comparative studies on *Citrullus vulgaris*, *Citrullus colocynthis* and *Cucumeropsis mannii* for ogiri production.', *British Microbiology Research Journal*, vol. 3, no. 1, pp. 1–18, 2013.

- [94] F. Dane, J. Liu, and C. Zhang, 'Phylogeography of the Bitter Apple, *Citrullus Colocynthis*', *Genet Resour Crop Evol*, vol. 54, no. 2, pp. 327–336, Mar. 2007, doi: 10.1007/s10722-005-4897-2.
- [95] R. Joshi, P. Mishra, R. Meena, and V. I. Patni, 'Citrullus colocynthis: A Potential Source of Alternative Medicine', *Medicinal Plants: Herbal Wealth of India*, 2021, pp. 43–66.
- [96] A. Ziyyat, A. Legssyer, H. Mekhfi, A. Dassouli, M. Serhrouchni, and W. Benjelloun, 'Phytotherapy of hypertension and diabetes in oriental Morocco', *Journal of Ethnopharmacology*, vol. 58, no. 1, pp. 45–54, Sep. 1997, doi: 10.1016/S0378-8741(97)00077-9.
- [97] M. Sabiri, 'Fatty acid and sterol constituents of *Citrullus Colocynthis* (L.) Schard Seed oil', *RHAZES: Green and Applied Chemistry*, vol. 7, no. 0, Art. no. 0, Oct. 2019, doi: 10.48419/IMIST.PRSM/rhazes-v7.18403.
- [98] M. Bireche, A. Gherib, A. Gil-Izquierdo, , R. Domínguez-Perles, and M. Ghareeb, 'Fatty Acid and Amino Acid Composition of *Citrullus Colocynthis* Seeds Growing in Algeria', *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 64, no. 8, pp. 4727–4737, Aug. 2021, doi: 10.21608/ejchem.2021.73414.3627.
- [99] M. Al-Hwaiti, E. Alsbou, G. Abu Sheikha, B. Bakchiche, T. Pham, R. Thomas, & S. Bardaweel, Evaluation of the anticancer activity and fatty acids composition of "Handal"(*Citrullus colocynthis* L.) seed oil, a desert plant from south Jordan. *Food Science & Nutrition*, 9(1), 282-289., 2021, doi: 10.1002/fsn3.1994.
- [100] V. Hammiche, R. Merad, M. Azzouz, and P. GOETZ, *Plantes toxiques à usage médicinal du pourtour méditerranéen*. Springer Paris, 2013.
- [101] S. Najafi, N. Sanadgol, B. S. Nejad, M. A. Beiragi, and E. Sanadgol, 'Phytochemical screening and antibacterial activity of *Citrullus colocynthis* (Linn.) Schrad against *Staphylococcus aureus*', *JMPR*, vol. 4, no. 22, pp. 2321–2325, Nov. 2010, doi: 10.5897/JMPR10.192.
- [102] P. Mahsa, M. Bokaeian, K. Gholamreza, and R. Malihe, 'Evaluation of antioxidant and antibacterial activity on *Citrullus colocynthis* seed extract', vol. 3, p. 4, 2014.
- [103] M. Al-Fatimi, 'Ethnobotanical survey of medicinal plants in central Abyan governorate, Yemen', *Journal of Ethnopharmacology*, vol. 241, p. 111973, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jep.2019.111973.

- [104] N. Ali, W.-D. Jülich, C. Kusnick, and U. Lindequist, 'Screening of Yemeni medicinal plants for antibacterial and cytotoxic activities', *Journal of Ethnopharmacology*, vol. 74, no. 2, pp. 173–179, Feb. 2001, doi: 10.1016/S0378-8741(00)00364-0.
- [105] A. Al-Motarreb, K. Baker, and K. Broadley, 'Khat: pharmacological and medical aspects and its social use in Yemen', *Phytother. Res.*, vol. 16, no. 5, pp. 403–413, Aug. 2002, doi: 10.1002/ptr.1106.
- [106] H. Al-Sehaibani, 'Evaluation of extracts of henna leaves as environmentally friendly corrosion inhibitors for metals', *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Materials Science and Engineering Technology*, vol. 31, no. 12, pp. 1060–1063, 2000.
- [107] A. A. Maofari, M. Mousaddak, A. Hakiki, Y. Suleiman, S. Gamouh, S. Zaydoun, S. El Hajjaji 'Inhibitive action of anise extract on the corrosion of dental amalgam alloy in artificial saliva media', *chemical technology*, p. 6, 2011.
- [108] A. Al Maofaria, S. Doucha, M. Benmessaouda, S. E. L. Hajjaji, M. Mosaddak, and B. Ouaki, 'Inhibition Study of Various Extracts of Tribulus Terrestris Plant on the Corrosion of Mild Steel in a 1.0 M HCl Solution', *Portugaliae Electrochimica Acta*, vol. 39, no. 1, pp. 21–35, 2021.
- [109] G. M. Hocking, 'Catha Edulis ("Kath" or "Kat")', *Quarterly Journal of Crude Drug Research*, vol. 3, no. 1, pp. 338–340, Jan. 1963, doi: 10.3109/13880206309102224.
- [110] N. T. Wabe and M. A. Mohammed, 'What science says about khat (Catha edulis Forsk)? Overview of chemistry, toxicology and pharmacology.', *Journal of Experimental & Integrative Medicine*, vol. 2, no. 1, 2012.
- [111] A. Jerah, A. Bidwai, and M. Alam, 'A review of the history, cultivation, chemistry, pharmacology and adverse health effects of Khat', *Int. J. Appl. Nat. Sci.*, vol. 6, no. 3, 2017.
- [112] A. B. A. Jerah, A. K. Bidwai, and M. S. Alam, 'A review of the history, cultivation, chemistry, pharmacology and adverse health effects of khat', *nternational Journal of Applied and Natural Sciences*, 6(3), (2017)
- [113] C. Brooke, 'Khat (Catha Edulis): Its Production and Trade in the Middle East', *The Geographical Journal*, vol. 126, no. 1, pp. 52–59, 1960, doi: 10.2307/1790429.
- [114] N. Al-Hebshi and N. Skaug, 'Khat (Catha edulis)—an updated review', *Addiction Biology*, vol. 10, no. 4, pp. 299–307, 2005, doi.org/10.1080/13556210500353020.

- [115] P. Kalix, 'Catha edulis, a plant that has amphetamine effects', *Pharm World Sci*, vol. 18, no. 2, pp. 69–73, Mar. 1996, doi: 10.1007/BF00579708.
- [116] A. Oyugi, B. Korir, J. Kibet, and S. Ngari, 'The Possible Abuse of Catha edulis and its Associated Health and Socio-economic Impacts', *Prog. Chem. Biochem. Res.*, 2021, doi: 10.22034/pcbr.2021.266100.1168.
- [117] A. Al-Motarreb, K. Baker, and K. J. Broadley, 'Khat: pharmacological and medical aspects and its social use in Yemen', *Phytother. Res.*, vol. 16, no. 5, pp. 403–413, Aug. 2002, doi: 10.1002/ptr.1106.
- [118] L. N. Ngari, S. Njagi, J. Kamau, R. Lagat, A. Musyoki, B. Akoth, & M. Ngugi, 'Phenotypic characterization of selected Kenyan Khat (Catha edulis) cultivars based on morphological traits', p. 11. doi.org/10.5897/AJB2019.16757
- [119] V. Gambaro, S. Arnoldi, M. L. Colombo, L. Dell'Acqua, K. Guerrini, and G. Roda, 'Determination of the active principles of Catha Edulis: Quali–quantitative analysis of cathinone, cathine, and phenylpropanolamine', *Forensic Science International*, vol. 217, no. 1, pp. 87–92, avril 2012, doi: 10.1016/j.forsciint.2011.09.028.
- [120] J. Connor, E. Makonnen, and A. Rostom, 'Comparison of Analgesic Effects of Khat (Catha edulis Forsk) Extract, D-Amphetamine and Ibuprofen in Mice', *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, vol. 52, no. 1, pp. 107–110, Jan. 2000, doi: 10.1211/0022357001773580.
- [121] A. M. Dhabbah, 'Determination of chiral cathinone in fresh samples of Catha edulis', *Forensic science international*, vol. 307, p. 110105, 2020.
- [122] R. Siddiqui, 'Antibacterial and Anti-Acanthamoebic Properties of Catha Edulis (Khat)', *J Bacteriol Parasitol*, vol. 03, no. 07, 2012, doi: 10.4172/2155-9597.1000152.
- [123] M. Abdulwaheb, E. Makonnen, A. Debell, and D. Abebe, 'Effect of Catha edulis foresh (khat) extracts on male rat sexual behavior', *Journal of Ethnopharmacology*, vol. 110, no. 2, pp. 250–256, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.jep.2006.09.019.
- [124] Y. M. Hailu, M. Atlabachew, B. S. Chandravanshi, and M. Redi-Abshiro, 'Composition of essential oil and antioxidant activity of Khat (Catha edulis Forsk), Ethiopia', *Chem. Int*, vol. 3, no. 1, p. 25, 2017.
- [125] R. Alsanosy, H. Alhazmi, S. Sultana, A. Abdalla, Y. Ibrahim, M. Al Bratty, D. Banji, I. Khardali, and A. Khalid, 'Phytochemical screening and cytotoxic properties of ethanolic extract of young and mature khat leaves', *Journal of Chemistry*, vol. 2020, 2020.

- [126] M. Al Bratty, W. Ahsan, H. Alhazmi, I. Attafi, I. Khardali, and S. Abdelwahab, 'Determination of trace metal concentrations in different parts of the khat varieties (*Catha edulis*) using inductively coupled plasma-mass spectroscopy technique and their human exposure assessment', *Phcog Mag*, vol. 15, no. 63, p. 449, 2019, doi: 10.4103/pm.pm_658_18.
- [127] A. Vasas, O. Orbán-Gyapai, and J. Hohmann, 'The Genus *Rumex*: Review of traditional uses, phytochemistry and pharmacology', *Journal of Ethnopharmacology*, vol. 175, pp. 198–228, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.jep.2015.09.001.
- [128] F. Sari and M. Koçyi ğit, 'Ethnobotanical Usages of the Turkish *Rumex* Taxa', *Turkish Journal of Bioscience and Collections*, vol. 5, no. 2, Art. no. 2, Sep. 2021.
- [129] A. Alqhtani, M. Qaid, M. Al-Garadi, A. Al-abdullatif, A. Alharthi, and S. Al-Mufarrej, 'Efficacy of *Rumex nervosus* leaves or *Cinnamomum verum* bark as natural growth promoters on the growth performance, immune responsiveness, and serum biochemical profile of broiler chickens', *Italian Journal of Animal Science*, vol. 21, no. 1, pp. 792–801, Dec. 2022, doi: 10.1080/1828051X.2022.2065941.
- [130] J. Abduljalil, A. Al-Rakhami, T. Al-Haj, A. Al-Rrimy, and A. Al-Wheabi, 'Preliminary Phytochemical Analysis and Antibacterial Activity of Methanol Extracts from *Origanum majorana*, *Rumex nervosus*, and *Withania somnifera*', Jan. 2018, doi: 10.21276/ijprhs.2018.06.06.
- [131] A. A. Al-Namazi, A. W. A. Al-Khulaidi, S. Algarni, and N. A. Al-Sagheer, 'Natural plant species inventory of hotspot areas in Arabian Peninsula: Southwest Al-Baha region, Saudi Arabia', *Saudi Journal of Biological Sciences*, vol. 28, no. 6, pp. 3309–3324, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.sjbs.2021.02.076.
- [132] M. Al-Nowihi, A. Faisal, and G. Al-Asbahi, 'Antimicrobial activity of *Rumex nrvosus* extract collected from Yemen against local selected isolates pathogens', May 2020, doi: 10.15406/jmen.2020.08.00291.
- [133] S. Al-Sunafi, 'Pharmacognostical study of *Rumex nervosus* Vahl. family (Polygonaceae) growing in Yemen', *CU Theses*, 2016.
- [134] M. Kasimala, M. Tukue, and A. Ermias, 'phytochemical screening and antibacterial activity of two common terrestrial medicinal plants *ruta chalepensis* and *rumex nervosus*', *Bali Medical Journal*, vol. 3, p. 116, Sep. 2014, doi: 10.15562/bmj.v3i3.86.
- [135] P. Feduraev, G. Chupakhina, P. Maslennikov, N. Tacenko, and L. Skrypnik, 'Variation in Phenolic Compounds Content and Antioxidant Activity of Different Plant Organs

- from *Rumex crispus* L. and *Rumex obtusifolius* L. at Different Growth Stages', *Antioxidants*, vol. 8, no. 7, Art. no. 7, Jul. 2019, doi: 10.3390/antiox8070237.
- [136] F. Beddou, C. Bekhechi, R. Ksouri, D. Chabane Sari, and F. Atik Bekkara, 'Potential assessment of *Rumex vesicarius* L. as a source of natural antioxidants and bioactive compounds', *J Food Sci Technol*, vol. 52, no. 6, pp. 3549–3560, Jun. 2015, doi: 10.1007/s13197-014-1420-9.
- [137] G. Nigussie, 'Isolation, Characterization and Structural Elucidation of the Roots of *Rumex nervosus*', *Organic Chem Curr Res*, vol. 9, no. 200, pp. 2161–0401, 2020.
- [138] A. Al-Asmari, Y. Siddiqui, Md. Athar, A. Al-Buraidi, A. Al-Eid, and G. Horaib, 'Antimicrobial activity of aqueous and organic extracts of a Saudi medicinal plant: *Rumex nervosus*', *J Pharm Bioallied Sci*, vol. 7, no. 4, pp. 300–303, 2015, doi: 10.4103/0975-7406.168031.
- [139] M. Getie, T. Gebre-Mariam, R. Rietz, C. Höhne, 'Evaluation of the anti-microbial and anti-inflammatory activities of the medicinal plants *Dodonaea viscosa*, *Rumex nervosus* and *Rumex abyssinicus*', *Fitoterapia*, vol. 74, no. 1, pp. 139–143, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0367-326X(02)00315-5.
- [140] M. Bnouham, H. Mekhfi, A. Legssyer, and A. Ziyyat, 'Ethnopharmacology Forum Medicinal plants used in the treatment of diabetes in Morocco', *International Journal of Diabetes and Metabolism*, vol. 10, no. 1, pp. 33–50, 2002.
- [141] T. Rizvi, L. Ali, S. Al-Rawahi, and A. Al-Harrasi, 'New p-Terphenyl from the Fruit of *Citrullus colocynthis* (Cucurbitaceae)', *Natural Product Communications*, vol. 12, no. 7, p. 1934578X1701200724, Jul. 2017, doi: 10.1177/1934578X1701200724.
- [142] A. Sakine, Y. Mahmout, J. Gbenou, W. Agbodjogbe, and M. Moudachirou, 'Effet antihyperglycémiant des extraits de *Boscia senegalensis* (Pers.) Lam. ex Poir et de *Colocynthis vulgaris* (L.) Schrad', *Phytothérapie*, vol. 9, no. 5, pp. 268–273, 2011.
- [143] A. Elawad, EM. Abdel Bari, O. Mahmoud, and S. Adam. "The effect of *Citrullus colocynthis* on sheep." *Veterinary and Human Toxicology* 26, no. 6 (1984): 481-485.
- [144] N. Al-Hebshi and N. Skaug, 'Khat (*Catha edulis*), an updated review', *Addiction Biology*, vol. 10, no. 4, pp. 299–307, Dec. 2005, doi: 10.1080/13556210500353020.
- [145] M. Kassaye, H. T. Sherief, G. Fissehay, and T. Teklu, 'Knowledge of drug use and associated factors as perceived by health professionals, farmers, the youth and law enforcement agencies in Ethiopia', *Ethiopian Journal of Health Development*, vol. 13, no. 2, 1999.

- [146] J. Van Amsterdam, A. Opperhuizen, M. Koeter, and W. van den Brink, 'Ranking the harm of alcohol, tobacco and illicit drugs for the individual and the population', *European addiction research*, vol. 16, no. 4, pp. 202–207, 2010.
- [147] M. Odenwald and M. Al'Absi, 'Khat use and related addiction, mental health and physical disorders: the need to address a growing risk.', *Information for authors*, vol. 1, 1995.
- [148] A. Jovanović, V. Đorđević, G. Zdunić, D. Pljevljakušić, K. Šavikin, D. Gođevac, & B. Bugarski, Optimization of the extraction process of polyphenols from *Thymus serpyllum* L. herb using maceration, heat-and ultrasound-assisted techniques. Separation and Purification Technology, 179, 369-380. doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.055
- [149] C.-G. Grigoraș, 'Valorisation des fruits et des sous-produits de l'industrie de transformation des fruits par extraction des composés bioactifs', thesis, Université d'Orléans ; Universitatea Vasile Alecsandri din Bacău (România), 2012.
- [150] E. Bestulić, S. Rossi, T. Plavša, I. Horvat, I. Lukić, M. Bubola, , ... & S. Radeka, 'Comparison of different maceration and non-maceration treatments for enhancement of phenolic composition, colour intensity, and taste attributes of Malvazija istarska (*Vitis vinifera* L.) white wines', *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 109, p. 104472, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jfca.2022.104472.
- [151] D. Toure, 'Etudes chimique et biologique des huiles essentielles de quatre plantes aromatiques medicinales de côte d'ivoire', thesis, Université Felix Houphoeut Boigny, Côte d'Ivoire, 2015.
- [152] O. Zannou, H. Pashazadeh, S. Ibrahim, I. Koca, and C. Galanakis, 'Green and highly extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity from kinkeliba (*Combretum micranthum* G. Don) by natural deep eutectic solvents (NADESs) using maceration, ultrasound-assisted extraction and homogenate-assisted extraction', *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 15, no. 5, p. 103752, May 2022, doi: 10.1016/j.arabjc.2022.103752.
- [153] M. Amin, S. Abd El-Rehim, E. El-Sherbini, and R. Bayoumi, 'The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies', *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 11, pp. 3588–3600, 2007.

- [154] F. Bentiss, M. Traisnel, and M. Lagrenée, 'The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media', *Corrosion Science*, vol. 42, no. 1, pp. 127–146, Jan. 2000, doi: 10.1016/S0010-938X(99)00049-9.
- [155] D. Chebabe and S. Abbout, 'Electrochemical and Theoretical Study of Corrosion Inhibition on Carbon Steel in 1M HCl Medium by 1,10-Bis(4-Amino-3-Methyl-1,2,4-Triazole-5-Thieryl)Decane', Kenitra, Morocco, Apr. 18, 2020.
- [156] N. LABJAR, 'Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M par un composé organo- phosphaté.', Thesis, Université Mohammed V -Agdal- Faculté des Sciences Rabat, Rabat -Moroco, 2010.
- [157] S. Aribi, S. Olusegun, L. Ibhadiyi, A. Oyetunji, and D. Folorunso, 'Green inhibitors for corrosion protection in acidizing oilfield environment', *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, vol. 24, pp. 34–38, 2017.
- [158] M. Amin, S. Abd El-Rehim, E. El-Sherbini, and R. Bayoumi, 'The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies', *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 11, pp. 3588–3600, 2007.
- [159] Z. Shi, M. Liu, and A. Atrens, 'Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation', *Corrosion Science*, vol. 52, no. 2, pp. 579–588, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.10.016.
- [160] F. Mansfeld, 'Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection', *Electrochimica Acta*, vol. 35, no. 10, pp. 1533–1544, Oct. 1990, doi: 10.1016/0013-4686(90)80007-B.
- [161] X. Yuan, Z. Yue, X. Chen, S. Wen, L. Li, and T. Feng, 'EIS study of effective capacitance and water uptake behaviors of silicone-epoxy hybrid coatings on mild steel', *Progress in Organic Coatings*, vol. 86, pp. 41–48, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.04.004.
- [162] I. Gurappa, 'Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions', *Materials Characterization*, vol. 49, no. 1, pp. 73–79, Aug. 2002, doi: 10.1016/S1044-5803(02)00320-0.
- [163] S. Chen, R. Durand, and C. Montella. "Étude par spectroscopie d'impédance électrochimique de la diffusion restreinte dans un film bicouche: application à l'insertion de l'hydrogène dans des bifilms Pd/alliage de Pd." *Journal de chimie physique* 91 (1994): 383-407..

- [164] J.-B. Jorcin, ‘Spectroscopie d’impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu’, PhD thesis, 2007. Accessed: Jun. 25, 2022.
- [165] I. Sadli, ‘Modélisation par impédance d’une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance’, PhD Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [166] P. Echlin, Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer Science & Business Media, 2011.
- [167] A. Bogner, P.-H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, and C. Gauthier, ‘A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging’, *Micron*, vol. 38, no. 4, pp. 390–401, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.micron.2006.06.008.
- [168] A. Datye, and A. DeLaRiva, 2023. Scanning Electron Microscopy (SEM). In Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization, *Springer International Publishing*, doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6_18
- [169] F. Benhiba, Z. Benzekri, A. Guenbour, M. Tabyaoui, A. Bellaouchou, , S. Boukhris, & A. Zarrouk, ‘Combined electronic/atomic level computational, surface (SEM/EDS), chemical and electrochemical studies of the mild steel surface by quinoxalines derivatives anti-corrosion properties in 1 mol·L⁻¹ HCl solution’, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 28, no. 5, pp. 1436–1458, May 2020, doi: 10.1016/j.cjche.2020.03.002.
- [170] A. Dessombz, P. Méria, D. Bazin, E. Foy, S. Rouziere, R. Weil, and M. Daudon. ‘Diversité chimique des calculs prostatiques : une investigation par MEB et spectroscopie infrarouge’, *Progrès en Urologie*, vol. 21, no. 13, pp. 940–945, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.purol.2011.04.003.
- [171] D. Newbury and N. Ritchie, ‘Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative?’, *Scanning*, vol. 35, no. 3, pp. 141–168, 2013, doi: 10.1002/sca.21041.
- [172] M. Blavier, ‘Développement et application de la tomographie par cohérence optique plein champ pour l’étude du matériau papier’, PhD thèses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Accessed: Jun. 25, 2022.
- [173] I. Benchenaa, ‘Contribution des caractérisations photocatalytiques et de l’analyse de surface pour l’application de propriétés photocatalytiques en surface de substrats

- organiques (textiles et papiers)', PhD thèses, Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Accessed: Jun. 25, 2022.
- [174] M. Choël, 'Analyse quantitative des particules atmosphériques par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie d'émission X', phdthesis, Université du Littoral Côte d'Opale, 2005. Accessed: Jun. 25, 2022.
- [175] S. A. Umoren, 'Polypropylene glycol: A novel corrosion inhibitor for $\times 60$ pipeline steel in 15% HCl solution', *Journal of Molecular Liquids*, vol. 219, pp. 946–958, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.03.077.
- [176] N. Labjar, M. Lebrini, F. Bentiss, N.-E. Chihib, S. E. Hajjaji, and C. Jama, 'Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid', *Materials Chemistry and Physics*, vol. 119, no. 1, pp. 330–336, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.09.006.
- [177] F. Bouhlal, A. Mazkour, H. Labjar, M. Benmessaoud, M. Serghini-Idrissi, M. El Mahi, & N. Labjar, 'Combination effect of hydro-alcoholic extract of spent coffee grounds (HECG) and potassium Iodide (KI) on the C38 steel corrosion inhibition in 1M HCl medium: Experimental design by response surface methodology', *Chemical Data Collections*, vol. 29, p. 100499, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.cdc.2020.100499.
- [178] I.-H. Yoon, K.-W. Kim, S. Bang, and M. G. Kim, 'Reduction and adsorption mechanisms of selenate by zero-valent iron and related iron corrosion', *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 104, no. 1, pp. 185–192, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.02.014.
- [179] M. Bouklah, N. Benchat, A. Aouniti, B. Hammouti, M. Benkaddour, M. Lagrenée, H. Vezin, and F. Bentiss. 'Effect of the substitution of an oxygen atom by sulphur in a pyridazinic molecule towards inhibition of corrosion of steel in 0.5M H₂SO₄ medium', *Progress in Organic Coatings*, vol. 51, no. 2, pp. 118–124, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.porgcoat.2004.06.005.
- [180] F. Bentiss, C. Jama, B. Mernari, H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, , M. Traisnel, and M. Lagrenée, 'Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole in normal hydrochloric acid medium', *Corrosion Science*, vol. 51, no. 8, pp. 1628–1635, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.04.009.
- [181] A. B. da Silva, E. D'Elia, and J. A. da Cunha Ponciano Gomes, 'Carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid solution using a reduced Schiff base of ethylenediamine', *Corrosion Science*, vol. 52, no. 3, pp. 788–793, Mar. 2010,

- doi: 10.1016/j.corsci.2009.10.038.
- [182] R. Solmaz, 'Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid', *Corrosion Science*, vol. 52, no. 10, pp. 3321–3330, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.06.001.
- [183] P. Lowmunkhong, D. Ungthararak, and P. Sutthivaiyakit, 'Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution', *Corrosion Science*, vol. 52, no. 1, pp. 30–36, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.08.039.
- [184] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, and M. Lebrini, 'Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies', *Corrosion Science*, vol. 92, pp. 287–300, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2014.12.005.
- [185] A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, L. A. Hammed, A. A. Al-Amiery, N. H. San, and A. Y. Musa, 'Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution by New Coumarin', *Materials*, vol. 7, no. 6, Art. no. 6, Jun. 2014, doi: 10.3390/ma7064335.
- [186] P. B. Raja and M. G. Sethuraman, 'Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review', *Materials Letters*, vol. 62, no. 1, pp. 113–116, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2007.04.079.
- [187] G. Aziate, A. El Yadini, H. Saufi, A. Almaofari, A. Benhmama, H. Harhar, S. Gharby, and S. El Hajjaji, 'Study of jojoba vegetable oil as inhibitor of carbon steel C38 corrosion in different acidic media', p. 8, 2015.
- [188] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, and M. Azzi, 'Revue : Huiles et extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion pour différents métaux et alliages dans le milieu acide chlorhydrique', *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (6) (2013) 855-866 2013.
- [189] N. Labjar, M. Lebrini, C. Jama, F. Bentiss, M. S. Idrissi, and S. El Hajjaji, 'Evaluation of the inhibitor synergetic effect of aminotris (methylenephosphonic) acid and metallic salts on the corrosion of iron in acidic medium', *Journal of Materials and Environmental Science*, 2015.
- [190] M. Bouanis, M. Tourabi, A. Nyassi, A. Zarrouk, C. Jama, and F. Bentiss, 'Corrosion inhibition performance of 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole for carbon steel in HCl solution: Gravimetric, electrochemical and XPS studies', *Applied Surface Science*, vol. 389, pp. 952–966, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.115.

- [191] H. Debab, T. Douadi, D. Daoud, S. Issaadi, and S. Chafaa, 'Electrochemical and quantum chemical studies of adsorption and corrosion inhibition of two new Schiff bases on carbon steel in hydrochloric acid media', *International journal of electrochemical science*, 2018.
- [192] L. Bammou, M. Belkhaouda, R. Salghi, O. Benali, A. Zarrouk, H. Zarrok, and B. Hammouti, 'Corrosion inhibition of steel in sulfuric acidic solution by the *Chenopodium Ambrosioides* Extracts', *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, vol. 16, pp. 83–90, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.jaubas.2013.11.001.
- [193] K. Hossam, F. Bouhlal, L. Hermouche, I. Merimi, H. Labjar, A. Chaouiki, & S. El Hajjaji, 'Understanding Corrosion Inhibition of C38 Steel in HCl Media by Omeprazole: Insights for Experimental and Computational Studies', *J Fail. Anal. and Preven.*, Nov. 2020, doi: 10.1007/s11668-020-01042-1.
- [194] M. Faydy, M. Rbaa, L. Lakhri, B. Lakhri, I. Warad, A. Zarrouk, , & I. Obot, 'Corrosion protection of carbon steel by two newly synthesized benzimidazol-2-ones substituted 8-hydroxyquinoline derivatives in 1 M HCl: Experimental and theoretical study', *Surfaces and Interfaces*, vol. 14, pp. 222–237, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.surfin.2019.01.005.
- [195] N. Labjar, M. Lebrini, C. Jama, F. Bentiss, M. S. Idrissi, and S. E. Hajjaji, 'Evaluation of the inhibitor synergetic effect of aminotris (methylenephosphonic) acid and metallic salts on the corrosion of iron in acidic medium', *J. Mater. Environ. Sci.* 6, 2604-2611 p. 8, 2015.
- [196] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S. S. Al-Deyab, B. Hammouti, and A. Bouyanzer, 'Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl: A comparative study of black pepper extract and its isolated piperine', *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 5, no. 8, pp. 1060–1069, 2010.
- [197] S. Manimegalai and P. Manjula, 'Thermodynamic and Adsorption studies for corrosion Inhibition of Mild steel in Aqueous Media by *Sargassum swartzii* (Brown algae)', *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (6) (2015) 1629-1637 p. 9, 2015.
- [198] G. A. Ijuo, M. A. Orokpo, N. Surma, and P. N. Tor, 'Methanol extract of *Canarium Sweinfurthii* as a green inhibitor for the corrosion of mild steel in HCl: adsorption, kinetic, thermodynamic and synergistic studies', *J Mater Environ Sci*, vol. 9, p. 3113, 2018.

- [199] K. Christmann, *Introduction to Surface Physical Chemistry*. Book, Springer Science & Business Media, 2013.
- [200] R. Solmaz, G. Kardaş, M. Çulha, B. Yazıcı, and M. Erbil, 'Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media', *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 20, pp. 5941–5952, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.03.055.
- [201] M. Znini, L. Majidi, A. Laghchimi, J. Paolini, B. Hammouti, J. Costa, A. Bouyanzer, and S. S. Al-Deyab. 'Chemical Composition and Anticorrosive Activity of Warionia Saharea Essential Oil Against the Corrosion of Mild Steel In 0.5', *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, p. 16, 2011.doi.org/10.1016/S1452-3981(23)18450-1
- [202] F. Kaya, R. Solmaz, and İ. H. Geçibesler, 'Adsorption and corrosion inhibition capability of Rheum ribes root extract (Işgin) for mild steel protection in acidic medium: A comprehensive electrochemical, surface characterization, synergistic inhibition effect, and stability study', *Journal of Molecular Liquids*, vol. 372, p. 121219, Feb. 2023, doi:
- [203] E. E. Oguzie, V. O. Njoku, C. K. Enenebeaku, C. O. Akalezi, and C. Obi, 'Effect of hexamethylpararosaniline chloride (crystal violet) on mild steel corrosion in acidic media', *Corrosion Science*, vol. 50, no. 12, pp. 3480–3486, Dec. 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2008.09.017.
- [204] A. Hossein Jafari Mofidabadi, A. Dehghani, and B. Ramezanzadeh, 'Sinapis arvensis (Mustard) extract derived bio-molecules linked Zinc-II ions; Integrated electrochemical & surface investigations', *Journal of Molecular Liquids*, vol. 346, p. 117085, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117085.
- [205] O. Azizi, M. Jafarian, F. Gobal, H. Heli, and M. G. Mahjani, 'The investigation of the kinetics and mechanism of hydrogen evolution reaction on tin', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 12, pp. 1755–1761, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.08.043.
- [206] G. Avci, 'Inhibitor effect of N,N'-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5M HCl', *Materials Chemistry and Physics*, vol. 112, no. 1, pp. 234–238, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.05.036.
- [207] R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazıcı, and M. Erbil, 'Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 312, no. 1, pp. 7–17, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.06.035.

- [208] M. Bartos and N. Hackerman, 'A Study of Inhibition Action of Propargyl Alcohol during Anodic Dissolution of Iron in Hydrochloric Acid', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 12, p. 3428, Dec. 1992, doi: 10.1149/1.2069095.
- [209] D. R. MacFarlane and S. I. Smedley, 'The Dissolution Mechanism of Iron in Chloride Solutions', *J. Electrochem. Soc.*, vol. 133, no. 11, p. 2240, Nov. 1986, doi: 10.1149/1.2108381.
- [210] M. A. Amin, M.A. Ahmed, H.A.Arida, F.Kandemirli, M.Saracoglu, T. Arslan, and M.A. Basaran, 'Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series – Part III. Immersion time effects and theoretical studies', *Corrosion Science*, vol. 53, no. 5, pp. 1895–1909, May 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2011.02.007.
- [211] M. A. Amin and K. F. Khaled, 'Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series – Part I. Tafel polarisation, ICP-AES and EFM studies', *Corrosion Science*, vol. 52, no. 5, pp. 1762–1770, May 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.12.033.
- [212] U. Eduok, E. Ohaeri, and J. Szpunar, 'Electrochemical and surface analyses of X70 steel corrosion in simulated acid pickling medium: Effect of poly (N-vinyl imidazole) grafted carboxymethyl chitosan additive', *Electrochimica Acta*, vol. 278, pp. 302–312, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.05.060.
- [213] S. Chen, H. Zhao, S. Chen, P. Wen, H. Wang, and W. Li, 'Camphor leaves extract as a neoteric and environment friendly inhibitor for Q235 steel in HCl medium: Combining experimental and theoretical researches', *Journal of Molecular Liquids*, vol. 312, p. 113433, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113433.
- [214] J. Bhawsar, P. K. Jain, and P. Jain, 'Experimental and computational studies of Nicotiana tabacum leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium', *Alexandria Engineering Journal*, vol. 54, no. 3, pp. 769–775, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.aej.2015.03.022.
- [215] M. Miyazawa and H. Inoue, 'Estimation of corrosion rate of carbon steel in ethanol containing hydrochloric acid by electrochemical impedance method', *Zairyo-to-Kankyo*, vol. 55, no. 7, pp. 306–311, 2006, doi: 10.3323/jcorr.55.306.
- [216] X. Zuo, Li, W., W. Luo, , X.Zhang, , Y.Qiang, , J. Zhang, , H. Li, and B. Tan, 'Research of Lilium brownii leaves extract as a commendable and green inhibitor for X70 steel

- corrosion in hydrochloric acid', *Journal of Molecular Liquids*, vol. 321, p. 114914, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114914.
- [217] H. Huang and X. Guo, 'The relationship between the inhibition performances of three benzo derivatives and their structures on the corrosion of copper in 3.5 wt.% NaCl solution', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 598, p. 124809, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.124809.
- [218] X. Li, S. Deng, T. Lin, X. Xie, and G. Du, 'Cassava starch-sodium allylsulfonate-acryl amide graft copolymer as an effective inhibitor of aluminum corrosion in HCl solution', *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 86, pp. 252–269, May 2018, doi: 10.1016/j.jtice.2018.03.002.
- [219] H. Gerengi, M. Mielniczek, G. Gece, and M. M. Solomon, 'Experimental and Quantum Chemical Evaluation of 8-Hydroxyquinoline as a Corrosion Inhibitor for Copper in 0.1 M HCl'. Accessed: Jul. 05, 2021. doi/abs/10.1021/acs.iecr.6b02414
- [220] X. Zheng, S. Zhang, M. Gong, and W. Li, 'Experimental and Theoretical Study on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by 1-Octyl-3-methylimidazolium l-Proline in Sulfuric Acid Solution', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 42, pp. 16349–16358, Oct. 2014, doi: 10.1021/ie502578q.
- [221] F. Bouhlal, N. Labjar, F. Abdoun, A. Mazkour, M. Serghini-Idrissi, , M. El Mahi, & El Hajjaji, S. 'Electrochemical and Thermodynamic Investigation on Corrosion Inhibition of C38 Steel in 1M Hydrochloric Acid Using the Hydro-Alcoholic Extract of Used Coffee Grounds', *International Journal of Corrosion*. 2020, 1-14 doi.org/10.1155/2020/4045802
- [222] K.Chkirate, K. Azgaou, H. Elmsellem, B. El Ibrahimi, NK. Sebbar, M. Benmessaoud, S. El Hajjaji, EM. Essassi 'Corrosion inhibition potential of 2-[(5-methylpyrazol-3-yl)methyl]benzimidazole against carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Combining experimental and theoretical studies', *Journal of Molecular Liquids*, vol. 321, p. 114750, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114750.
- [223] D. A. López, S. N. Simison, and S. R. de Sánchez, 'The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole', *Electrochimica Acta*, vol. 48, no. 7, pp. 845–854, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0013-4686(02)00776-4.

- [224] A. H. Alamri and I. B. Obot, ‘Highly efficient corrosion inhibitor for C1020 carbon steel during acid cleaning in multistage flash (MSF) desalination plant’, *Desalination*, vol. 470, p. 114100, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.desal.2019.114100.
- [225] M. de Pauli, AM. Gomes, RL. Cavalcante, RB. Serpa, CP. Reis, FT. Reis, ML. Sartorelli ‘Capacitance spectra extracted from EIS by a model-free generalized phase element analysis’, *Electrochimica Acta*, vol. 320, p. 134366, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.06.059.
- [226] C. Wang, J. Chen, J. Han, C. Wang, and B. Hu, ‘Enhanced corrosion inhibition performance of novel modified polyaspartic acid on carbon steel in HCl solution’, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 771, pp. 736–746, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.08.031.
- [227] M. Amin, S. Abd El-Rehim, E. El-Sherbini, and R. Bayoumi, ‘The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies’, *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 11, pp. 3588–3600, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2006.10.019.
- [228] N. Labjar, F. Bentiss, M. Lebrini, and C. Jama, ‘Study of temperature effect on the corrosion inhibition of C38 carbon steel using amino-tris (methylenephosphonic) acid in hydrochloric acid solution’, *International Journal of Corrosion*, vol. 2011, 2011.
- [229] A. Popova, ‘Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azoles’, *Corrosion Science*, vol. 49, no. 5, pp. 2144–2158, May 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.10.020.
- [230] T. Douadi, H. Hamani, D. Daoud, M. Al-Noaimi, and S. Chafaa, ‘Effect of temperature and hydrodynamic conditions on corrosion inhibition of an azomethine compounds for mild steel in 1M HCl solution’, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 71, pp. 388–404, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jtice.2016.11.026.
- [231] H. Hernández, A. Reynoso, J. González, G. Morán, J. Hernández, A. Ruiz, *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels*. IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.94470.
- [232] R. Cabrera-Sierra, I. García, E. Sosa, T. Oropeza, and I. González, ‘Electrochemical behavior of carbon steel in alkaline sour environments measured by electrochemical impedance spectroscopy’, *Electrochimica Acta*, vol. 46, no. 4, pp. 487–497, Dec. 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00567-3.

- [233] A. Hamdy and N. Sh. El-Gendy, 'Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium', *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 22, no. 1, pp. 17–25, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.ejpe.2012.06.002.
- [234] M. T. Majd, M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, and G. Bahlakeh, 'Production of an environmentally stable anti-corrosion film based on Esfand seed extract molecules-metal cations: integrated experimental and computer modeling approaches', *Journal of hazardous materials*, vol. 382, p. 121029, 2020.
- [235] L. Olasunkanmi, M. Kabanda, and E. Ebenso, 'Quinoxaline derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid medium: Electrochemical and quantum chemical studies', *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 76, pp. 109–126, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.physe.2015.10.005.
- [236] Y. Qiang, S. Zhang, B. Tan, and S. Chen, 'Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution', *Corrosion Science*, vol. 133, pp. 6–16, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.01.008.
- [237] A. Bousskri, A. Anejjar, M. Messali, R. Salghi, O. Benali, Y. Karzazi, & B. Hammouti, 'Corrosion inhibition of carbon steel in aggressive acidic media with 1-(2-(4-chlorophenyl)-2-oxoethyl)pyridazinium bromide', *Journal of Molecular Liquids*, vol. 211, pp. 1000–1008, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.molliq.2015.08.038.
- [238] R. Karthikaiselvi and S. Subhashini, 'Study of adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by water soluble composite poly (vinyl alcohol-omethoxy aniline)', *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jaubas.2013.06.002.
- [239] O. Sanni, A. Popoola, and O. Fayomi, 'Temperature Effect, Activation Energies and Adsorption Studies of Waste Material as Stainless Steel Corrosion Inhibitor in Sulphuric Acid 0.5 M', *J Bio Tribo Corros*, vol. 5, no. 4, p. 88, Dec. 2019, doi: 10.1007/s40735-019-0280-2.
- [240] Fariborz Atabaki, S. Jahangiri, and Z. Pahnavar, 'Thermodynamic and Electrochemical Investigations of Poly(Methyl Methacrylate–Maleic Anhydride) as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in 0.5 M HCl', *Prot Met Phys Chem Surf*, vol. 55, no. 6, pp. 1161–1172, Nov. 2019, doi: 10.1134/S2070205119060030.

- [241] S. Martinez and I. Stern, 'Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system', *Applied Surface Science*, vol. 199, no. 1, pp. 83–89, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0169-4332(02)00546-9.
- [242] E. A. Noor and A. H. Al-Moubaraki, 'Thermodynamic study of metal corrosion and inhibitor adsorption processes in mild steel/1-methyl-4[4'(-X)-styryl pyridinium iodides/hydrochloric acid systems', *Materials Chemistry and Physics*, vol. 110, no. 1, pp. 145–154, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.01.028.
- [243] M. Amin, M. Ahmed, H. Arida, F.Kandemirli, M.Saracoglu, T. Arslan, and M. Basaran, 'Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series–Part III. Immersion time effects and theoretical studies', *Corrosion Science*, vol. 53, no. 5, pp. 1895–1909, 2011.
- [244] M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, and M. Lebrini, 'Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies', *Corrosion Science*, vol. 92, pp. 287–300, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2014.12.005.
- [245] M. Saadouni, M. Galai, Y. ElAoufir, S. Skal, S. Boukhris, and A. Hassikou, 'Experimental, quantum chemical and Monte Carlo simulations studies on the corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl by two benzothiazine derivatives', *J Mater Environ Sci*, vol. 9, pp. 2493–2504, 2018.
- [246] M. T. Majd, M. Ramezanzadeh, B. Ramezanzadeh, and G. Bahlakeh, 'Production of an environmentally stable anti-corrosion film based on Esfand seed extract molecules-metal cations: Integrated experimental and computer modeling approaches', *Journal of Hazardous Materials*, vol. 382, p. 121029, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121029.
- [247] S. Chi-Ucán, A. Castillo-Atoche, , P. Castro Borges, J. Manzanilla-Cano, G. González R. Patiño, and L. Díaz-Ballote, 'Inhibition Effect of Glycerol on the Corrosion of Copper in NaCl Solutions at Different pH Values', *Journal of Chemistry*, vol. 2014, p. e396405, Jun. 2014, doi: 10.1155/2014/396405.
- [248] A. Chetouani, and B. Hammouti, 'Salvia officinalis essential oil and the extract as green corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid', *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, vol. 2014, pp. 1401–1416, Aug. 2014.

- [249] A. El-Meligi and N. Ismail, 'Hydrogen evolution reaction of low carbon steel electrode in hydrochloric acid as a source for hydrogen production', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 1, pp. 91–97, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.10.026.
- [250] M. Bhardwaj and R. Balasubramaniam, 'Uncoupled non-linear equations method for determining kinetic parameters in case of hydrogen evolution reaction following Volmer–Heyrovsky–Tafel mechanism and Volmer–Heyrovsky mechanism', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 9, pp. 2178–2188, May 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.027.
- [251] H. Bourzi, R. Oukhrib, B. El Ibrahim, H. Abou Oualid, Y. Abdellaoui, B. Balkard, , ... & S. El Issami, 'Understanding of anti-corrosive behavior of some tetrazole derivatives in acidic medium: Adsorption on Cu (111) surface using quantum chemical calculations and Monte Carlo simulations', *Surface Science*, vol. 702, p. 121692, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.susc.2020.121692.
- [252] J. Kang, J. Wen, S. Jayaram, A. Yu, and X. Wang, 'Development of an equivalent circuit model for electrochemical double layer capacitors (EDLCs) with distinct electrolytes', *Electrochimica Acta*, vol. 115, pp. 587–598, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.11.002.
- [253] A. Dehghani, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, and M. Ramezanzadeh, 'Potential of Borage flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel: Electrochemical and theoretical studies', *Journal of Molecular Liquids*, vol. 277, pp. 895–911, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.01.008.
- [254] L. Afia, R. Salghi, El Bazzi, L. Bazzi, M. Errami, O. Jbara, S. S. Al-Deyab, and B. Hammouti. 'Testing natural compounds: Argania spinosa kernels extract and cosmetic oil as ecofriendly inhibitors for steel corrosion in 1 M HCl', *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 6, no. 11, pp. 5918–5939, 2011.
- [255] H. Gerengi, N. Sen, I. Uygur, and E. Kaya, 'Corrosion behavior of dual phase 600 and 800 steels in 3.5 wt.% NaCl environment', *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 34, no. 8, pp. 903–915, Apr. 2020, doi: 10.1080/01694243.2019.1688925.
- [256] Y. Qiang, S. Zhang, B. Tan, and S. Chen, 'Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution', *Corrosion Science*, vol. 133, pp. 6–16, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.01.008.

- [257] A. Igual Muñoz, J. García Antón, J. L. Guiñón, and V. Pérez Herranz, ‘Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques’, *Corrosion Science*, vol. 49, no. 8, pp. 3200–3225, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2007.03.002.
- [258] Y. Ye, D. Yang, H. Chen, S. Guo, Q. Yang, , L. Chen, , H. Zhao, and L. Wang, ‘A high-efficiency corrosion inhibitor of N-doped citric acid-based carbon dots for mild steel in hydrochloric acid environment’, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 381, p. 121019, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121019.
- [259] F. Z. Bouanis, C. Jama, M. Traisnel, and F. Bentiss, ‘Study of corrosion resistance properties of nitrided carbon steel using radiofrequency N₂/H₂ cold plasma process’, *Corrosion Science*, vol. 52, no. 10, pp. 3180–3190, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.05.021.
- [260] T. Koopmans, ‘Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms’, *Physica*, vol. 1, no. 1, pp. 104–113, Jan. 1934, doi: 10.1016/S0031-8914(34)90011-2.
- [261] A. Popova and M. Christov, ‘Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds’, *Corrosion Science*, vol. 48, no. 10, pp. 3208–3221, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2005.11.001.
- [262] I. Dehri and M. Erbil, ‘The effect of relative humidity on the atmospheric corrosion of defective organic coating materials: an EIS study with a new approach’, *Corrosion Science*, vol. 42, no. 6, pp. 969–978, Jun. 2000, doi: 10.1016/S0010-938X(99)00126-2.
- [263] M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma, and E. E. Ebenso, ‘Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions: A review’, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 256, pp. 565–573, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.02.045.
- [264] S. Rekkab, H. Zarrok, R. Salghi, A. Zarrouk, Lh Bazzi, B. Hammouti, Z. Kabouche, R. Touzani, and M. Zougagh. ‘Green corrosion inhibitor from essential oil of *Eucalyptus globulus* (Myrtaceae) for C38 steel in sulfuric acid solution’, *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 3, no. 4, pp. 613–627, 2012.
- [265] M. Quraishi and D. Jamal, ‘Corrosion inhibition of N-80 steel and mild steel in 15% boiling hydrochloric acid by a triazole compound — SAHMT’, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 68, no. 1, pp. 283–287, Feb. 2001, doi: 10.1016/S0254-0584(00)00369-2.

- [266] Z. Murthy and K. Vijayaragavan, 'Mild steel corrosion inhibition by acid extract of leaves of Hibiscus sabdariffa as a green corrosion inhibitor and sorption behavior', *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 7, no. 3, pp. 209–219, Jul. 2014, doi: 10.1080/17518253.2014.924592.
- [267] N. Chaubey, Savita, V. K. Singh, and M. A. Quraishi, 'Corrosion inhibition performance of different bark extracts on aluminium in alkaline solution', *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, vol. 22, no. 1, pp. 38–44, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jaubas.2015.12.003.
- [268] R. Ganapathi Sundaram, M. Thamaraiselvi, G. Vengatesh, and M. Sundaravadivelu, 'Surface Protection and Morphological Study of Copper by Green Corrosion Inhibitor: 8QSC in HNO₃ Medium', *J Fail. Anal. and Preven.*, vol. 18, no. 5, pp. 1168–1180, Oct. 2018, doi: 10.1007/s11668-018-0506-5.
- [269] M. Mobin and M. Rizvi, 'Polysaccharide from Plantago as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1M HCl solution', *Carbohydrate Polymers*, vol. 160, pp. 172–183, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.12.056.
- [270] M. Salah, L. Lahcène, A. Omar, and H. Yahia, 'Study of corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl solution by polyethyleneiminemethylene phosphonic acid', *Int J Ind Chem*, vol. 8, no. 3, pp. 263–272, Sep. 2017, doi: 10.1007/s40090-017-0123-2.
- [271] S. Kaya and C. Kaya, 'A new method for calculation of molecular hardness: A theoretical study', *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1060, pp. 66–70, May 2015, doi: 10.1016/j.comptc.2015.03.004.
- [272] S. Kaya and C. Kaya, 'A new equation for calculation of chemical hardness of groups and molecules', *Molecular Physics*, vol. 113, no. 11, pp. 1311–1319, Jun. 2015, doi: 10.1080/00268976.2014.991771.
- [273] S. Kaya and C. Kaya, 'A new equation based on ionization energies and electron affinities of atoms for calculating of group electronegativity', *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1052, pp. 42–46, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.comptc.2014.11.017.
- [274] B. Zhang, C. He, C. Wang, P. Sun, F. Li, and Y. Lin, 'Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water', *Corrosion Science*, vol. 94, pp. 6–20, May 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2014.11.035.

- [275] S. A. Abd El-Maksoud, 'The effect of organic compounds on the electrochemical behaviour of steel in acidic media. A review', *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 3, no. 5, pp. 528–555, 2008. doi.org/10.1016/S1452-3981(23)15542-8
- [276] W. Belmaghraoui, A. Mazkour, H. Harhar, M. Harir, and S. El Hajjaji, 'Investigation of corrosion inhibition of C38 steel in 5.5 M H₃PO₄ solution using Ziziphus lotus oil extract: an application model', *Anti-Corrosion Methods and Materials*, vol. 66, no. 1, pp. 121–126, Jan. 2018, doi: 10.1108/ACMM-02-2018-1901.
- [277] A. Berrani, H. Benassaoui, M. Zouarhi, A. Alrhorfi, N. Hajjaji, and R. Bengueddour, 'Evaluation of inhibitory effect of the methanolic extract of the two parts from anabasis aretioides plant against the corrosion of E 24 steel in a neutral solution NaCl 3.5%', *Anal. and Bioanal. Electrochem*, vol. 10, pp. 1299–1316, 2018.
- [278] X. Li, S. Deng, H. Fu, and X. Xie, 'Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H₃PO₄ solution', *Corrosion Science*, vol. 78, pp. 29–42, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2013.08.025.
- [279] S. A. Umoren, M. M. Solomon, I. I. Udosoro, and A. P. Udoh, 'Synergistic and antagonistic effects between halide ions and carboxymethyl cellulose for the corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution', *Cellulose*, vol. 17, no. 3, pp. 635–648, Jun. 2010, doi: 10.1007/s10570-010-9409-7.
- [280] K. Benchekroun, F. Dalard, J.-J. Rameau, and A. E. Ghazali, 'Inhibition de la corrosion du fer dans HCL 1 M. Partie II. Etude des propriétés inhibitrices du 2-aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure, par spectroscopie d'impédance', *New J. Chem.*, vol. 26, no. 7, pp. 946–952, Jun. 2002, doi: 10.1039/B110771M.
- [281] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Traisnel, and M. Lagrenée, 'Synergistic effect of iodide ions on inhibitive performance of 2, 5-bis (4-methoxyphenyl)-1, 3, 4-thiadiazole during corrosion of mild steel in 0.5 M sulfuric acid solution', *Journal of applied electrochemistry*, vol. 39, no. 8, pp. 1399–1407, 2009. doi.org/10.1007/s10800-009-9810-9
- [282] M. Lebrini, F. Robert, H. Vezin, and C. Roos, 'Electrochemical and quantum chemical studies of some indole derivatives as corrosion inhibitors for C38 steel in molar hydrochloric acid', *Corrosion Science*, vol. 52, no. 10, pp. 3367–3376, Oct. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2010.06.009.

- [283] A. Pandey, T. Belwal, K. C. Sekar, I. D. Bhatt, and R. S. Rawal, ‘Optimization of ultrasonic-assisted extraction (UAE) of phenolics and antioxidant compounds from rhizomes of *Rheum moorcroftianum* using response surface methodology (RSM)’, *Industrial Crops and Products*, vol. 119, pp. 218–225, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.04.019.
- [284] D. Hmamou, R. Salghi, , A. Zarrouk, , H. Zarrouk, , M. Errami, , B. Hammouti, L. Bazzi, ‘Adsorption and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by verbena essential oil’, *Res Chem Intermed*, vol. 39, no. 3, pp. 973–989, Mar. 2013, doi: 10.1007/s11164-012-0609-7.
- [285] X. Li, F. Chen, S. Li, J. Jia, H. Gu, and L. Yang, ‘An efficient homogenate-microwave-assisted extraction of flavonols and anthocyanins from blackcurrant marc: Optimization using combination of Plackett-Burman design and Box-Behnken design’, *Industrial Crops and Products*, vol. 94, pp. 834–847, décembre 2016, doi: 10.1016/j.indcrop.2016.09.063.

Résumé

La corrosion des métaux est un problème coûteux en science des matériaux, apparu dès le jour de la découverte des métaux. L'acier est le matériau d'ingénierie et de construction le plus important au monde. Il est utilisé dans tous les aspects de notre vie. L'acide chlorhydrique (HCl) est un minéral important ayant de nombreuses utilisations, notamment le décapage de l'acier, le traitement acide des puits de pétrole, ainsi que le nettoyage et le traitement chimiques. Cet acide est extrêmement corrosif et son agressivité peut changer radicalement en fonction de sa concentration, de sa température et de sa contamination par des impuretés oxydantes. Ce travail est consacré à l'examen de la capacité d'inhibition de la corrosion des extraits alcooliques de certaines plantes du Yémen et du Maroc pour la corrosion de l'acier au carbone dans 1 M HCl par des techniques électrochimiques. Les résultats ont été efficaces du point de vue scientifique, économique et environnemental. En plus de l'étude électrochimique, une étude de la topographie de surface du métal étudié a été réalisée, qui a confirmé la présence d'une couche de composants des extraits utilisés, ce qui a motivé sa protection contre la corrosion.

Mots-clefs (5) : L'acier C38, HCl 1M, Extrait de plantes, Electrochimie Méthodes, MEB,

Abstract

Corrosion of metals is a costly problem in materials science, having arisen since the day of the discovery of metals. Steel is the most important engineering and construction material in the world. It is used in every aspect of our lives. Hydrochloric acid (HCl) is an important mineral with many uses, including steel pickling, acid treatment of oil wells, and chemical cleaning and processing. This acid is extremely corrosive; its aggressiveness can change radically depending on its concentration, temperature, and contamination with oxidizing impurities. This work is devoted to examining the corrosion inhibition capacity of alcoholic extracts of some plants from Yemen and Morocco for the corrosion of carbon steel in 1 M HCl by electrochemical techniques. The results were effective from a scientific, economic and environmental point of view. In addition to the electrochemical study, a study of the surface topography of the studied metal was carried out, which confirmed the presence of a layer of components of the used extracts, which motivated its protection against corrosion.

Keywords (5) : C38 steel, 1M HCl, Plant extract, Electrochemistry Methods, SEM,