

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Larbi Tébessi - Tébessa



Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des sciences de la matière

THESE DE DOCTORAT

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie Organique

Thème :

**Inhibition de la corrosion d'un acier au
carbone par les plantes *Taxus baccata* et *Cedrus
atlantica* et leurs utilisations comme additifs dans
les bains d'électrodéposition**

Présentée par :

Mme. Karima HANINI

Devant le jury :

Abdelkrim GOUASMIA	Professeur	Université de Tébessa	Président
Merzoug BENAHMED	Professeur	Université de Tébessa	Rapporteur
Amira-Habiba GUEBAILIA	Professeur	Université de Guelma	Examinatrice
Yasmina BOULAHLIB	M. C. A.	Université de Constantine	Examinatrice
Sabrina BOUGUessa	M. C. A.	Université de Tébessa	Examinatrice
Ali KALLA	M. C. A.	Université de Tébessa	Examineur

Soutenue le : 14/03/2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

أعوذ بالله من الشيطان الرجيم

قال تعالى

«لَقَدْ أَرْسَلْنَا رُسُلَنَا بِالْبَيِّنَاتِ وَأَنْزَلْنَا مَعَهُمُ الْكِتَابَ وَالْمِيزَانَ لِيَقُومَ النَّاسُ
بِالْقِسْطِ وَأَنْزَلْنَا الْحَدِيدَ فِيهِ بَأْسٌ شَدِيدٌ وَمَنْفَعٌ لِلنَّاسِ وَلِيَعْلَمَ اللَّهُ مَنْ يَنْصُرُهُ
وَرُسُلَهُ بِالْغَيْبِ إِنَّ اللَّهَ قَوِيٌّ عَزِيزٌ» (25)

صدق الله العظيم

سورة الحديد

Dédicace

A mon très cher Père

A ma très chère mère

A mon cher mari

A mes chères sœurs

A mon cher frère

A ma très chère nada

A mon cœur, mon fils Mohamed-el-hadi

A toute ma famille

A mes meilleurs amis (es)

Je dédie ce travail

Remerciements

*Nous tenons à remercier tout d'abord **Dieu** le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il nous a donné durant toutes ces longues années.*

*Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse **Merzoug BENAHMED**, Professeur à l'université de Tébessa, pour son énorme aide et pour son soutien, ses précieux conseils, sa patience et pour sa disponibilité.*

*À celle qui, n'a pas lésiné un seul instant, à m'encourager, à me remonter le moral, à me donner un second gout à m'accrocher à ce but qu'est la réussite dans mes études ; sa gentillesse, sa compréhension et son tact à mon égard, mon amie et ma compagne de toujours, Docteur **Sameh BOUDIBA**.*

Je voudrais remercier les membres de jury d'avoir accepté de juger ma thèse:

*Monsieur **Abdelkrim GOUASMIA**, Professeur à l'Université de Tébessa, qui m'a honoré en acceptant d'être président de jury. Je tiens à lui témoigner ici ma respectueuse reconnaissance et ma considération.*

*Madame **Amira-Habiba GUEBAILIA**, Professeur à l'Université de Guelma, à qui j'exprime ma gratitude d'avoir accepté d'examiner ma thèse.*

*Madame **Yasmina BOULEHLIB**, Docteur à l'Université de Constantine, à qui j'exprime ma gratitude d'avoir accepté d'examiner ma thèse.*

*Mes vifs remerciements vont à Madame **Sabrina BOUGUESSA**, Docteur à l'université de Tébessa, mon enseignante que j'ai toujours estimée, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.*

*Mes vifs remerciements vont à Monsieur **Ali KALLA**, Docteur à l'université de Tébessa, mon enseignant que j'ai toujours estimé, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.*

Je remercie tout le personnel technique et administratif du Département Des Sciences de la Matière de l'Université Cheikh Larbi Tébessi - Tébessa.

*En outre, je remercie également Messieurs **Issam BENARFA** – Cadre à l'usine ANABIB – El ma Labiod et **Noureddine DJEDDI** Cadre à la SONATRACH, pour leurs contributions matérielles.*

*Une particularité inoubliable pour l'aide précieuse que m'avait fournie,
Mlle Amel HALFAYA, Cadre à l'usine ENAP à Souk-Ahras.*

*Enfin, mes remerciements vont à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin
à la réalisation de ce travail.*

*À tous ceux et celles qui ont sans faillir, avec moi, fait un bout du chemin, qui m'ont soutenu,
guidé, conseillé, orienté ; que toutes ces honorables personnes, trouvent ici ma profonde
gratitude et mes sincères reconnaissances.*

تم دراسة تثبيط التآكل لفولاذ يحوي الكربون في محلول حمض الكلور (1 مولاري) بواسطة مستخلصات "الطقسوس التوتي" و "الأرز الأطلسي" (الألكالويد ، ثنائي ميثيل الكلوريد، إيثيل الأسيتات، البوتانوليك)، كما تم تقييم هذه المستخلصات كمضافات في التغليف باستعمال الكهرباء باستخدام طرق الاستقطاب، المطيافية الممانعة الكهروكيميائية، فقدان الوزن وكذا طريقة الفحص المجهر الإلكتروني (MEB). تشير النتائج التجريبية أن جميع المستخلصات التي تم اختبارها أظهرت تثبيطاً جيداً ضد التآكل. ومع ذلك، فإن فعالية الحماية تقل كلما زادت درجة الحرارة. أظهرت منحنيات الاستقطاب أن جميع المستخلصات تعمل كمثبطات من النوع المختلط. كشفت الطاقة الحرة للامتزاز للمستخلصات والتي تتراوح من (-28 كيلوجول/مول) إلى (-19 كيلوجول/مول) وجود امتزاز فزيائي تلقائي على سطح الفولاذ وفقاً لنموذج لونقمير لجميع المستخلصات باستثناء مستخلص إيثيل الأسيتات لنبات الأرز الأطلسي الذي كان امتزازه وفق نموذج فرنديش. تم إجراء دراسة نظرية ومحاكاة ديناميكا الجزيئات للمكونات الغالبة في مستخلص الألكالويد لنبات الطقسوس التوتي من أجل ربط الخواص الإلكترونية بسلوك الامتزاز والتثبيط.

تم تغليف الفولاذ اللين بالزنك باستعمال الكهرباء في محلول الكلور باستعمال تراكيز مختلفة للمستخلصات كمضافات بواسطة التيار المستمر. وجود المستخلصات كمادة مضافة في الحمام الكهربائي يضمن جودة الطلاء، وقد لوحظت هذه النتائج من خلال العوامل التالية: اللمعان، الالتصاق وسمك الطلاء، كما أن عملية الطلاء الكهربائي تتغير عندما يكون هناك تغيير في تركيز المادة المضافة أو نوع المستخلص. بالإضافة إلى ذلك تم تقييم كفاءة العينات ضد التآكل مشيرة إلى أن العينات المطلية في وجود المقطعات كانت أكثر مقاومة.

الكلمات المفتاحية: التآكل، التثبيط، التغليف باستعمال الكهرباء، دراسة نظرية.

The corrosion inhibition of carbon steel in 1M HCl solution by the extracts of "*Taxus baccata*" and "*Cedrus atlantica*" (alkaloide, methylene dichloride, ethyl acetate, butanolic) and the evaluation of their behaviours as additives in electroplating were studied. Different methodes such as potentiodynamics polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), weight loss mesurment and scanning electron microscopy (SEM) characterisation were employed for this investigation. The experimental results indiscates that all tested extracts exhibited a good corrosion inhibition. However, the protection efficiency decreased whil temperature goes up. The polarization curves showed that all extracts acted as mixed type inhibitors. The free adsorption energies of the extracts vary from (-28 KJ/mol) to (-19 KJ/mol) revealing a spontaneous physical adsorbtion on the steel surface folowing Langmuir isotherm for all extracts except ethyl acetate extract of *Cedrus atlantica* which folowed Freundlich isotherm. Theoretical calculations and molecular dynamics simulation of the majority's components contained in the alkaloide extract of *Taxus baccata* were performed in order to correlate the electronic properties with their adsorption and inhibition behavior.

The electrodeposition of zinc on the mild steel in chloride solution using different concentrations of *Taxus baccata* and *Cedrus atlantica* extracts as additives was performed using a DC-supply. The presence of the extracts as aditives in the electrolytical bath performs the quality of the electrodeposition of the zinc. These constataion was obseved throught the deposit parameters as the brightness, the adhesion and the thikness. It was found that the electrodeposition process changed in both additive concentration and extract type. In addition their effeciency against corrosion was evaluated indicating that the samples coated in the presence of extracts were more resistant.

Keywords: Corrosion, inhibition, electrodeposition, theoretical calculations.

L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans une solution d'HCl (1M) par les extraits de "*Taxus baccata*" et "*Cedrus atlantica*" (alcaloïde, dichlorure de méthylène, acétate d'éthyle, butanolique) et l'évaluation de leurs comportements en tant qu'additifs en électrodéposition ont été étudiés. Différentes méthodes tel que la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la mesure de perte en poids ainsi que la caractérisation par microscope électronique à balayage (MEB) ont été utilisées pour cette étude. Les résultats expérimentaux indiquent que tous les extraits testés présentent une bonne inhibition contre la corrosion. Néanmoins, l'efficacité de la protection diminue lorsque la température augmente. Les courbes de polarisation ont montré que tous les extraits agissaient comme des inhibiteurs de type mixte. Les énergies d'adsorption libres des extraits qui varient de (-28 KJ / mol) à (-19 KJ / mol), ont révélé une adsorption physique spontanée sur la surface de l'acier suivant l'isotherme de Langmuir pour tous les extraits, à l'exception de l'extrait acétate d'éthyle de *Cedrus atlantica* qui suit l'isotherme de Freundlich. Des calculs théoriques et une simulation de la dynamique moléculaire des composants majoritaires de l'extrait alcaloïde de *Taxus baccata*, ont été effectués afin de corrélérer les propriétés électroniques avec leur comportement d'absorption et d'inhibition.

L'électrodéposition de zinc sur l'acier doux dans une solution de chlorure en utilisant différentes concentrations d'extraits des deux plantes investiguées en tant qu'additifs a été réalisée à l'aide d'une alimentation en courant continu. La présence des extraits en tant qu'additifs dans le bain électrolytique assure la qualité du zinc déposé. Ces constatations ont été observées à travers les paramètres de dépôt tels que : la brillance, l'adhérence et l'épaisseur. Il a été constaté que le processus d'électrodéposition change lorsque il y a une modification soit dans la concentration d'additif soit dans le type d'extrait. De plus, l'efficacité des échantillons électrodéposés contre la corrosion a été évaluée indiquant que ces derniers en présence d'extraits étaient plus résistants.

Mot clé : Corrosion, inhibition, électrodéposition, calculs théorique.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
PARTIE THÉORIQUE	
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. LA CORROSION	4
I. 1. DÉFINITION	4
I. 2. CLASSIFICATION DE LA CORROSION	4
I. 2. 1. Corrosion chimique	4
I. 2. 2. Corrosion bactérienne	5
I. 2. 3. Corrosion électrochimique	5
I. 3. CONDITIONS D'INITIATION DE LA CORROSION	5
I. 4. FORMES DE CORROSION	6
I. 4. 1. Corrosion généralisée	7
I. 4. 2. Corrosion par piqûres	7
I. 4. 3. Corrosion par érosion	8
I. 4. 4. Corrosion galvanique	9
I. 4. 5. Corrosion par cavitation	10
I. 4. 6. Corrosion par crevasse	10
I. 4. 7. Corrosion filiforme	11
I. 4. 8. Corrosion par frottement	12
I. 4. 9. Corrosion sélective	12
I. 4. 10. Corrosion intergranulaire	12
I. 4. 11. Corrosion sous contrainte	13
I. 4. 12. Corrosion sous fatigue	14
I. 4. 13. Fragilisation par l'hydrogène	14
I. 5. FACTEURS DE CORROSION	15
I. 6. CORROSION DES ACIERS EN MILIEU ACIDE	16
I. 6. 1. Influence de pH	18
I. 6. 2. Influence de la température	18
I. 6. 3. Influence de la microstructure de l'acier	18
I. 7. CORROSION DES ACIERS EN MILIEUX MARIN	19
I. 7. 1. Propriétés de l'eau de mer	19
I. 7. 2. Différentes zones du milieu marin	23
I. 7. 3. Formes de corrosion dans l'eau de mer	26
I. 7. 4. Mécanisme de corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de mer	26
I. 7. 5. Constituants de la rouille	27
I. 8. PROTECTION ET LUTTE CONTRE LA CORROSION	27
I. 8. 1. Prévention par une forme adaptée des pièces	28
I. 8. 2. Prévention par un choix judicieux des matériaux	28
I. 8. 3. Protection par revêtements	29
I. 8. 4. Protection par inhibiteurs	29
I. 8. 5. Protection électrochimique	30
II. INHIBITEURS DE CORROSION	30

II. 1. DÉFINITION D'UN INHIBITEUR	30
II. 2. CLASSIFICATION DES INHIBITEURS	30
II. 2. 1. Mécanismes d'action électrochimique	31
II. 2. 2. Mécanismes d'action interfaciale	31
II. 2. 3. Nature des molécules inhibitrices	32
II. 3. PROPRIÉTÉS DES INHIBITEURS	33
II. 4. FACTEURS AFFECTANT LA PERFORMANCE DES INHIBITEURS	33
II. 4. 1. Température	33
II. 4. 2. Vitesse d'écoulement	33
II. 4. 3. Nature du métal	34
II. 4. 4. Électrolytes	34
II. 4. 5. pH	34
II. 4. 6. Influence de la concentration sur l'effet d'inhibiteur	34
II. 5. INHIBITEURS À BASE DE SUBSTANCES NATURELLES	35
II. 5. 1. Alcaloïdes comme inhibiteur de corrosion	37
II. 5. 2. Polyphénols comme inhibiteur de corrosion	37
III. L'ÉLECTRODÉPOSITION	38
III. 1. DÉFINITION ET PRINCIPES	38
III. 2. TYPES DE REVÊTEMENT ÉLECTROLYTIQUE	39
III. 3. REVÊTEMENTS RESISTANT À LA CORROSION	39
III. 3. 1. Revêtements cathodiques	39
III. 3. 2. Revêtements anodiques	39
III. 4. AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DE L'ÉLECTRODÉPOSITION	39
III. 4. 1. Avantages	39
III. 4. 2. Inconvénients	40
III. 5. ÉTAPES DU PROCESSUS D'ÉLECTRODÉPOSITION	40
III. 6. PRINCIPAUX TYPES DE CROISSANCE (CLASSIFICATION DE FISCHER)	41
III. 6. 1. Type d'isolement (Field orientated isolation type FI)	41
III. 6. 2. Type de reproduction (Basis-orientated reproduction type BR)	42
III. 6. 3. Type de texture (Field-orientated texture type FT)	42
III. 6. 4. Type de dispersion (Unorientated dispersion type UD)	43
III. 7. PARAMÈTRES D'ÉLECTRODÉPOSITION	43
III. 7. 1. Paramètres de fonctionnement	43
III. 7. 2. Paramètres de bain	45
III. 8. PRINCIPE D'ACTION D'UN ADDITIF	46
III. 8. 1. Blocage de surface	46
III. 8. 2. Adsorption réactive	47
III. 8. 3. Complexation en solution	48
III. 9. CLASSIFICATION DES ADDITIFS	48
III. 9. 1. Agents mouillants (tensioactifs)	48
III. 9. 2. Agents nivelant	48
III. 9. 3. Agents brillants	49
III. 10. ADDITIFS À BASE DE PLANTES	49

IV. QUELQUES PRODUITS COMMERCIAUX DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION À BASE DE PLANTES	50
V. GÉNÉRALITÉS DES DEUX PLANTES <i>Taxus baccata L</i> ET <i>Cedrus atlantica</i>	51
V. 1. <i>Taxus baccata L</i>	51
V. 2. <i>Cedrus atlantica</i>	52
CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES	
I. MATÉRIELS	55
I. 1. MATÉRIEL VÉGÉTAL	55
I. 1. 1. Récolte du matériel végétal	55
I. 1. 2. Extraction	55
I. 2. MATÉRIAUX	56
I. 3. MILIEU CORROSIF	56
I. 4. BAINS D'ÉLECTRODÉPOSITION	56
II. MÉTHODES	57
II. 1. ÉTUDE GRAVIMÉTRIQUE	57
II. 2. TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES	58
II. 2. 1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (O.C.P)	58
II. 2. 2. Courbes de polarisation	58
II. 2. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	61
II. 3. CALCUL DE LA CHIMIE QUANTIQUE	66
II. 4. SIMULATIONS DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE (SMD)	66
II. 5. ÉPAISSEUR DE REVÊTEMENTS	67
II. 6. BRILLANCEMÈTRE	67
II. 7. MICROSCOPE OPTIQUE	69
II. 8. MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	69
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	
CHAPITRE III : ÉVALUATION DES EXTRAITS DE PLANTES COMME INHIBITEURS DE CORROSION	
I. ÉTUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE LA CORROSION DE L'ACIER API 5L-X60 EN MILIEU HCL 1M PAR LES EXTRAITS DE PLANTE <i>Taxus baccata</i>	70
I. 1. ÉTUDE GRAVIMÉTRIQUE	70
I. 1. 1. Influence de la concentration des extraits et de la température sur la vitesse de corrosion	70
I. 1. 2. Isotherme d'adsorption	73
I. 2. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE	82
I. 2. 1. Les courbes de polarisations	82
I. 2. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	85
I. 3. MORPHOLOGIE DE SURFACE	88
I. 4. CALCULS QUANTIQUES	90
I. 5. SIMULATION DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE	92
II. ÉTUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE LA CORROSION DE L'ACIER API 5L-60 EN MILIEU HCl 1M PAR LES EXTRAITS DE PLANTE " <i>Cedrus atlantica</i> "	94
II. 1. ÉTUDE GRAVIMÉTRIQUE	94

II. 1. 1. Influence de la concentration des extraits et de la température sur la vitesse de corrosion	94
II. 1. 2. Isotherme d'adsorption	97
II. 2. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE	102
II. 2. 1. Les courbes de polarisations	102
II. 2. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	104
II. 3. MÉCANISME D'INHIBITION PROPOSÉ	107
II. 4. MORPHOLOGIE DE SURFACE	107
III. CONCLUSION	109
Chapitre IV : EVALUATION DES EXTRAITS DE PLANTES COMME ADDITIFS DANS L'ÉLECTRODÉPOSITION	
I. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES	110
II. ÉTUDE DE L'EFFET DES EXTRAITS DE <i>Taxus baccata</i> COMME ADDITIFS DANS LES BAINS DE ZINCAGE DE L'ACIER DOUX E24-2	110
II. 1. QUALITÉ DE LA COUCHE DE ZINC DÉPOSÉE	110
II. 2. MÉSURES DE POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE	112
II. 3. ÉTUDE GRAVIMÉTRIQUE	114
III. ÉTUDE DE L'EFFET DES EXTRAITS DE <i>Cedrus atlantica</i> COMME ADDITIFS DANS LES BAINS DE ZINCAGE DE L'ACIER DOUX E24-2	116
III. 1. QUALITÉ DE LA COUCHE DE ZINC DÉPOSÉE	116
III. 2. MÉSURES DE POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE	117
III. 3. ÉTUDE GRAVIMÉTRIQUE	119
IV. CONCLUSION	122
CONCLUSION GÉNÉRALE	123
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	125
ANNEXES	

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : Principaux facteurs de corrosion.	15
Tableau I.2 : La contribution en ions, la concentration et le pourcentage de la salinité totale dans l'eau de mer.	20
Tableau I.3 : Des inhibiteurs à base d'extraits de plante.	36
Tableau I.4 : Des additifs à base de plante.	50

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Tableau II.1 : La lecture de la brillance.	68
--	----

CHAPITRE III : ÉVALUATION DES EXTRAITS DE PLANTES COMME INHIBITEURS DE CORROSION

Tableau III.1 : Influence de la concentration des extraits de <i>Taxus baccata</i> sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (293, 303 et 313K).	71
Tableau III.2 : Paramètres du coefficient de corrélation et la constante d'adsorption pour les extraits de <i>Taxus baccata</i> .	75
Tableau III.3 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption des extraits de <i>Taxus baccata</i> sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution de 1M HCl.	77
Tableau III.4 : Paramètres d'activation pour l'acier au carbone dans HCl 1 M pour différentes concentrations des extraits de <i>Taxus baccata</i> .	81
Tableau III.5 : Paramètres de polarisation pour la corrosion d'acier dans une solution d'HCl 1M contenant différentes concentrations des extraits de <i>Taxus baccata</i> à 293 K.	83
Tableau III.6 : Paramètres d'impédance et valeurs d'efficacité d'inhibition pour un acier au carbone dans une solution d'HCl 1 M contenant différentes concentrations des extraits de <i>Taxus baccata</i> à 293 K.	87
Tableau III.7 : Paramètres chimiques quantiques des composés majoritaires d'EALTB étudiés.	91
Tableau III.8 : Influence de la concentration des extraits de <i>Cedrus atlantica</i> sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (293, 303 et 313K).	94
Tableau III.9 : Paramètres du coefficient de corrélation et les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption des extraits de <i>Cedrus atlantica</i> sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution de 1M HCl.	98

Tableau III.10 : Paramètres d'activation pour l'acier au carbone dans HCl 1 M pour différentes concentrations des extraits de <i>Cedrus atlantica</i> .	101
Tableau III.11 : Paramètres de polarisation pour la corrosion d'acier dans une solution d'HCl 1M contenant différentes concentrations des extraits de <i>Cedrus atlantica</i> à 293 K.	103
Tableau III.12 : Paramètres d'impédance et valeurs d'efficacité d'inhibition pour l'acier API 5L-X60 dans une solution d'HCl 1 M contenant différentes concentrations des extraits de <i>Cedrus atlantica</i> à 293 K.	106
Chapitre IV : EVALUATION DES EXTRAITS DE PLANTES COMME ADDITIFS DANS L'ÉLECTRODÉPOSITION	
Tableau IV.1 : L'adhérence, la masse, l'épaisseur, la brillance de la couche de zinc déposée lors de l'utilisation des extraits de <i>Taxus baccata</i> comme additifs.	111
Tableau IV.2 : Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier doux dans l'eau de mer contenant différentes concentrations des extraits de <i>Taxus baccata</i> à 293 K.	113
Tableau IV.3 : Paramètres de corrosion dans l'eau de mer obtenus à partir des mesures de perte en poids de l'acier doux électrodéposé contenant diverses concentrations des extraits de <i>Taxus baccata</i> comme additifs.	115
Tableau IV.4 : L'adhérence, la masse, l'épaisseur, la brillance de la couche de zinc déposée lors de l'utilisation des extraits de <i>Cedrus atlantica</i> comme additifs.	116
Tableau IV.5 : Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier doux dans l'eau de mer contenant différentes concentrations des extraits de <i>Cedrus atlantica</i> à 293 K.	118
Tableau IV.6 : Paramètres de corrosion dans l'eau de mer obtenus à partir de mesures de perte en poids d'acier doux électrodéposé contenant diverses concentrations des extraits de <i>Cedrus atlantica</i> comme additifs.	120

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : Les différentes formes de la corrosion.	6
Figure I.2 : a) Corrosion généralisée, b) Corrosion généralisée d'une pièce en acier dans un échangeur.	7
Figure I.3: a) Corrosion par piqûres, b) Corrosion par piqûre dans les tuyaux en acier doux.	8
Figure I.4 : a) Corrosion par érosion, b) Corrosion par érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau.	9
Figure I.5 : a) Corrosion galvanique, b) Corrosion galvanique de tuyaux en acier doux raccordés à un connecteur en cuivre.	9
Figure I.6 : a) Corrosion par cavitation, b) Corrosion par cavitation dans la doublure cylindrique d'un moteur diesel.	10
Figure I.7 : a) Corrosion par crevasse, b) Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.	11
Figure I.8 : a) Corrosion filiforme, b) Corrosion filiforme de substrats en acier peints avec une peinture acrylique transparente.	11
Figure I.9 : Corrosion par frottement d'un frein de disque.	12
Figure I.10 : a) Corrosion sélective, b) Une coupe métallographique de corrosion sélective d'un laiton.	12
Figure I.11 : Corrosion intergranulaire.	13
Figure I.12 : Fissuration par corrosion sous contrainte.	14
Figure I.13 : Une défaillance par la corrosion sous fatigue d'un tube d'économiseur à basse pression.	14
Figure I.14 : Des cloques proviennent de la diffusion d'atomes d'hydrogène formés pendant le processus de corrosion par les sulfures à la surface du matériau.	15
Figure I.15 : Corrosion des aciers en milieu acide.	16
Figure I.16 : Schéma de la corrosion localisée sous un tubercule de rouille.	17
Figure I.17 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du pH.	18
Figure I.18 : Vitesse de corrosion d'un acier en fonction de la teneur en carbone dans une solution H_2SO_4 de concentration 6.5 mol/L et un temps d'immersion 24 heures.	19
Figure I.19 : Taux de corrosion de l'acier à différentes salinités.	22

Figure I.20 : Vitesse de corrosion d'un acier en eau de mer dans différentes zones.	23
Figure I.21 : L'effet de la profondeur dans différentes paramètres hydrologiques.	24
Figure I.22 : Nombre de publications par période de 20 ans allant de 1920 à 2018.	36
Figure I.23 : Schéma de montage d'une cellule d'électrodéposition.	38
Figure I.24 : Étapes du processus d'électrodéposition.	41
Figure I.25 : Croissance selon le type d'isolement d'argent	42
Figure I.26 : Croissance selon le type de reproduction de cuivre	42
Figure I.27 : Croissance selon le type de texture du cobalt	43
Figure I.28 : Croissance selon le type de dispersion de cuivre	43
Figure I.29 : Trois modes de description des étapes initiales de la croissance des couches de revêtement.	44
Figure I.30 : Mécanisme d'action d'un additif par blocage des sites actifs.	47
Figure I.31 : Mécanisme d'action d'un additif par adsorption réactive.	47
Figure I.32 : Quelques produits de protection contre la corrosion à base de plantes.	51
Figure I.33 : Illustration des différents organes de l'if (<i>Taxus baccata L.</i>)	52
Figure I.34 : Illustration des différents organes de <i>Cedrus atlantica</i> .	53
CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES	
Figure II.1 : Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel.	60
Figure II.2 : Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de matière (diffusion de l'oxygène dissous par exemple)	61
Figure II.3 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.	62
Figure II.4 : Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.	63
Figure II.5 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.	64
Figure II.6 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.	64
Figure II.7 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.	65
Figure II.8 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.	66

Figure II.9 : Photographie de l'Elektro-Physik (eXacto).	67
Figure II.10 : Photographie de Poly Gloss meter.	68
Figure II.11 : Les différents angles de la réflexion de la lumière de Poly Gloss meter.	68
Figure II.12 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.	69
Figure II.13 : Dispositif microscopique à balayage : JEOL JSM-6360LV.	69
CHAPITRE III : ÉVALUATION DES EXTRAITS DE PLANTES COMME	
INHIBITEURS DE CORROSION	
Figure III.1 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des extraits de <i>Taxus baccata</i> dans la solution 1M HCl à différentes températures.	72
Figure III.2 : Effet de la température et de la concentration sur l'efficacité d'inhibition des extraits de <i>Taxus baccata</i> dans une solution HCl 1 M.	73
Figure III. 3 : Isotherme de Langmuir des extraits de <i>Taxus baccata</i> à différentes températures.	74
Figure III.4 : Variation de la constante d'adsorption en fonction de 1/T pour les extraits de <i>Taxus baccata</i> .	77
Figure III.5 : Tracé de $\ln V_{\text{corr}}$ en fonction de 1/T en absence et présence des extraits de <i>Taxus baccata</i> .	80
Figure III.6 : Tracé d'Arrhenius de $\ln \frac{V_{\text{corr}}}{T}$ en fonction de 1/T en absence et présence des extraits de <i>Taxus baccata</i> .	80
Figure III.7 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier dans une solution d'HCl 1 M en absence et en présence des extraits de <i>Taxus baccata</i> .	84
Figure III.8 : Représentation de Nyquist pour HCl 1 M en absence et présence des extraits de <i>Taxus baccata</i> .	86
Figure III.9 : Circuit équivalent utilisé pour ajuster la boucle capacitive.	86
Figure III.10 : Photomicrographies MEB et microscope optique de la surface de l'acier API 5L-X60 à 293 K	89
Figure III.11: Distribution des HOMO et des LUMO des composés majoritaires d'EALTB.	90
Figure III.12 : Configurations d'adsorption à l'équilibre des molécules inhibitrices de l'EALTB sur la surface de Fe (1 1 0) obtenues par des simulations de dynamique moléculaire (Vue de dessus et de côté).	93
Figure III.13 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des extraits de <i>Cedrus atlantica</i> dans la solution 1M HCl à différentes températures.	95

Figure III.14 : Effet de la température et de la concentration sur l'efficacité d'inhibition des extraits de <i>Cedrus atlantica</i> dans une solution d'HCl 1 M.	96
Figure III.15 : Modèles d'isotherme d'adsorption des extraits de <i>Cedrus atlantica</i> à différentes températures.	97
Figure III.16 : Variation de $\ln V_{\text{corr}}$ en fonction de $1/T$ en absence et en présence des extraits de <i>Cedrus atlantica</i> .	100
Figure III.17 : Variation de $\ln \frac{V_{\text{corr}}}{T}$ en fonction de $1/T$ en absence et en présence des extraits de <i>Cedrus atlantica</i> .	101
Figure III.18 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier dans une solution d'HCl 1 M en absence et présence des extraits de <i>Cedrus atlantica</i> .	103
Figure III.19 : Représentation de Nyquist pour HCl 1 M en absence et présence des extraits de <i>Cedrus atlantica</i> .	105
Figure III.20 : Schéma proposé pour le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface d'acier en milieu HCl.	107
Figure III.21 : Photomicrographies de microscope optique de la surface de l'acier API 5L-X60 à 293 K.	108
Chapitre IV : EVALUATION DES EXTRAITS DE PLANTES COMME ADDITIFS DANS L'ÉLECTRODÉPOSITION	
Figure IV.1 : Courbes de polarisation potentiodynamiques pour l'acier doux dans l'eau de mer, sans et avec l'ajout, des extrait de <i>Taxus baccata</i> .	112
Figure IV.2 : Variation du taux de corrosion en fonction du temps d'exposition pour des échantillons d'acier doux non revêtu et revêtu sans et avec les extraits de <i>Taxus baccata</i> .	115
Figure IV.3 : Courbes de polarisation potentiodynamiques pour l'acier doux dans l'eau de mer, sans et avec l'ajout des extrait de <i>Cedrus atlantica</i> .	118
Figure IV.4 : Variation du taux de corrosion en fonction du temps d'exposition pour des échantillons d'acier doux non revêtu et revêtu sans et avec les extraits de <i>Cedrus atlantica</i> .	120

LISTE DES ABRÉVIATIONS

API 5L-X60	The American Institute Piping Products stocks API 5L pipe in grades B and X42 – X120
E24-2	EURONORME, 24-2 indiquant sa limite d'élasticité minimale
BS	British Standard
DIN	Deutsches Institut für Normung
EN	Européen Normalisation
ASTM	American Society for Testing and Materials
EALTB	Extrait alcaloïde <i>Taxus baccata</i>
EDTB	Extrait dichlorure de méthylène <i>Taxus baccata</i>
EATB	Extrait acétate d'éthyle <i>Taxus baccata</i>
EBTB	Extrait butanolique <i>Taxus baccata</i>
EDCA	Extrait dichlorure de méthylène <i>Cedrus atlantica</i>
EACA	Extrait acétate d'éthyle <i>Cedrus atlantica</i>
EBCA	Extrait butanolique <i>Cedrus atlantica</i>
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
MEB	Microscope électronique à balayage
OCP	Suivi du potentiel en circuit ouvert
CPE	Élément de phase constante
NACE	National Association of Corrosion Engineers
NACE TM0208-2008	Laboratory Test to Evaluate the Vapor-Inhibiting Ability of Volatile Corrosion Inhibitor Materials for Temporary Protection of Ferrous Metal Surfaces
ASTM D1384	Standard Test Method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware
ASTM D523	Standard Test Method for Specular Gloss
ASTM D2457	Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics
ASTM D3359	Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test
ASTM B633	Standard Specification for Electrodeposited Coatings of Zinc on Iron and Steel

ASTM A879	Standard Specification for Steel Sheet, Zinc Coated by the Electrolytic Process for Applications Requiring Designation of the Coating Mass on Each Surface
BS 3900	Methods of test for paints
NF EN ISO 2813	Peintures et vernis - Détermination de l'indice de brillance à 20 °, 60 ° et 85 °
DIN 67530	Reflectometer as a means for gloss assessment of plane surfaces of paint coatings and plastics
PNB	Produit Nationale Brut
FDA	Food and Drug Administration
ISO8044	International Organization for Standardization - Corrosion des métaux et alliages
ISO 9001	International Organization for Standardization - Systèmes de management de la qualité - Exigences
FPH	La fragilisation par l'hydrogène
BR	Basis-orientated reproduction type
FT	Field-orientated texture type
UD	Unorientated dispersion type
ECS	Une électrode de référence au calomel saturé
CEE	Circuit électrique équivalent
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital

Introduction

générale



Le fer est l'élément le plus abondant sur terre (34,6% en fraction massique), représentant environ 5% de la croûte terrestre externe. Cet élément est considéré comme l'un des minéraux les plus importants et les plus anciens selon ce qui est mentionné dans le Noble Coran, Dieu le Tout-Puissant l'a assoupli à notre prophète « David » dans sourate Al hajj (21) « **وَلَهُمْ مَقَامِعٌ** **وَلَقَدْ آتَيْنَا دَاوُودَ مِنَّا فَضْلًا طَيَّا جِبَالَ أُوبِي مَعَهُ وَالطَّيْرَ طَوَّانًا لَهُ الْحَيْدِيَّةَ** » et dans sourate Saba (10) « **إِذَا سَأَوِي بَيْنَ الصَّدَفَيْنِ قَالَ انْفُخُوا حَتَّى إِذَا جَعَلَهُ نَارًا قَالَ آتُونِي أُفْرِغْ عَلَيْهِ قِطْرًا** » Sourate Al Kahf (96).

Il est aussi le métal le plus fréquemment utilisé dans la société essentiellement comme constituant majeur des aciers. Les métaux, notamment le fer et l'acier, ont été massivement employés dans la construction, dans le domaine du patrimoine, que ce soit mobilier (objets) ou immobilier (bâtiment patrimoine). Ces matériaux possèdent aussi de nombreuses applications dans des secteurs industriels (automobile, bâtiment...) [1, 2]

La large utilisation de l'acier est rendue possible grâce à sa disponibilité et son usinage facile avec des coûts relativement abordables. En revanche, ils présentent l'inconvénient d'être corrodables au contact de l'air et de l'eau, et en particulier en présence d'espèces corrosives, telles que les chlorures et les sulfates [3-6] ; ce qui entraîne beaucoup de préjudices matériels à l'économie des entreprises et des pays, estimés à des centaines de milliards de dollars à l'échelle mondiale. Par exemple, d'après la NACE, en 2013 le coût global de la corrosion était estimé à 2,5 trillion de dollars, ce qui équivaut à 3,4% P.N.B (Produit Nationale Brut) [7].

La corrosion de l'acier est un phénomène naturel qui dégrade le matériau en le transformant en rouille. Cette dernière n'ayant pas les mêmes propriétés mécaniques que celles de l'acier, ce qui conduit à une perte de la résistance de ce dernier. Cette altération est directement liée à la perte de section d'acier, et donc à la profondeur de rouille sur la surface exposée. Afin de garantir le niveau de performance exigée d'une pièce en acier avec le temps, il est important de ralentir ou de stopper la progression de la corrosion, et pour cela de mettre en œuvre un ou plusieurs procédés de protection contre ce phénomène. Ces méthodes de protection sont applicables selon le contexte ou le niveau de performance requis.

Parmi ces méthodes, les inhibiteurs constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif. En effet, les inhibiteurs sont des composés qui diminuent la vitesse de corrosion d'un métal lorsqu'ils sont ajoutés en quantités appropriées, sans modification

importante de la concentration d'autres agents. Le principe d'action de ces composés repose sur leurs adsorptions sur la surface du métal en bloquant les sites actifs réduisant considérablement le taux de corrosion. La plupart des inhibiteurs bien connus sont des composés organiques synthétiques contenant des hétéroatomes (N, O, S, P.....), des liaisons multiples et des cycles aromatiques dans leurs structures [8-10]. Cependant, quelle que soit l'efficacité d'inhibition, leur utilisation est limitée en raison du coût de production élevé, la non biodégradabilité et la nocivité pour l'homme et l'environnement. À titre d'exemple les composés à base de Cr (chrome hexavalent), le benzotriazole et ses dérivés ont été interdits à cause de leur toxicité et leur caractère cancérigène [11, 12]. Pour surmonter ces inconvénients, de nombreux groupes de recherche ont rapportés l'utilisation réussie des substances d'origine naturelle comme inhibiteurs de corrosion dans divers environnements tels que *Glycyrrhiza glabra* [13], *Saccocalyx satureioides* [14], *Bupleurum lancifolium* [15], *Elaeoselinum thapsioides* et *Reutera lutea* [16], *Echium italicum L* [17], *Reutera lutea* [18] et *Thapsia villosa* [19].

En plus de son aspect décoratif, l'électrodéposition est une autre technique de protection contre la corrosion, son principe consiste à appliquer un courant continu afin de réduire les cations métalliques dissous, conduisant à la formation d'une couche cohérente sur le substrat à protéger. Le développement de revêtements nécessite l'ajout de petites quantités de certains additifs synthétiques au bain d'électrolyse. Ces derniers, contribuent à réduire la rugosité de surface et à améliorer l'adhérence et la brillance du dépôt. La nouvelle tendance de la recherche actuelle est axée sur la substitution des additifs synthétiques par des produits naturels moins coûteux, biodégradables et efficaces comme les extraits de produits naturels tels que *Ananas* [20], *Manihot esculenta* [21], *Saccharum officinarum* et *Ananas comosus* [22], *Allium cepa* [22] et *Daphne gnidium L* [23].

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail développé dans cette thèse ; où nous nous intéressons à l'utilisation de deux plantes de la flore Algérienne (*Taxus baccata* et *Cedrus atlantica*) aussi bien qu'inhibiteur de corrosion de l'acier au carbone API 5L-X60 en milieu acide, qu'additifs dans les bains d'électrodéposition pour le zincage d'un acier doux E24-2.

Cedrus atlantica est une espèce aromatique appartenant à la famille des Pinacées. Cette espèce possède des propriétés anti-inflammatoires [24], antifongiques [25] et antimicrobiennes [26]. Elle est localisée dans les forêts domaniales de Tissemsilt, Megress, Beni-Oudjana, Belezma, Ouled Yacoub Bainem et Tala Guilef [27-29].

Quant au *Taxus baccata*, elle appartient à la famille des Taxacées et s'étend sur une vaste zone en Algérie précisément dans les ravins humides et les milieux ombragés de l'Atlas de Blida, Djurdjura, Babors et Aurès entre les altitudes 500 à 2500 m [30, 31]. C'est une source naturelle de Paclitaxel (Taxol) qui est l'un des agents chimiothérapeutiques les plus importants et les plus chères approuvés par le FDA (Food and Drug Administration) pour le traitement des cancers du sein, de l'ovaire et du poumon [32, 33].

En plus d'une introduction générale et d'une conclusion générale comportant des perspectives, ce manuscrit est divisé en quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est dédié à une synthèse bibliographique comportant une approche générale sur la corrosion, les inhibiteurs ainsi que des généralités sur le procédé d'électrodéposition.
- ✓ Nous présentons dans le second chapitre les procédés expérimentaux de notre travail, où on décrit les méthodes d'obtention des différents extraits des deux plantes investiguées : extrait alcaloïde *Taxus baccata* (EALTB), extrait dichlorure de méthylène *Taxus baccata* (EDTB), extrait acétate d'éthyle *Taxus baccata* (EATB), extrait butanolique *Taxus baccata* (EBTB), extrait dichlorure de méthylène *Cedrus atlantica* (EDCA), extrait acétate d'éthyle *Cedrus atlantica* EACA et extrait butanolique *Cedrus atlantica* (EBTB). En outre, les différentes méthodes électrochimiques et non électrochimiques employées pour l'évaluation de ces extraits sont décrites dans cette partie.
- ✓ Le troisième chapitre discutera les résultats obtenus lors de l'emploi des extraits des deux plantes comme inhibiteurs de corrosion afin d'inhiber l'effet corrosif sur l'acier au carbone API 5L-X60 dans une solution chlorhydrique HCl 1M. Des calculs de la chimie quantique et une simulation de la dynamique moléculaire des composants majoritaires existants dans l'EALTB ont été effectués afin de corrélérer les propriétés électroniques avec leur comportement d'absorption et d'inhibition.
- ✓ Le quatrième chapitre évaluera l'effet de l'addition des extraits comme additifs dans les bains chlorure pour le zincage d'un acier doux E24-2, à savoir sur la qualité du dépôt de zinc, d'une part et d'autre part sur la résistance du dépôt à la corrosion.



*Partie
théorique*

Chapitre I : Synthèse Bibliographique



I. CORROSION

La corrosion est la destruction spontanée des métaux et alliages provoquée par des interactions chimiques, biochimiques et électrochimiques entre les matériaux et leurs environnements. Ces environnements contiennent l'humidité, l'oxygène, les acides inorganiques et organiques, les pressions élevées, la température, les chlorures.....etc. Lors de la corrosion, les métaux ont tendance à se convertir en composés plus stables sur le plan thermodynamique.

I. 1. DÉFINITION

Plusieurs définitions peuvent être adoptées :

✓ Définition 1

Selon ISO8044, la corrosion est une interaction physico – chimique entre un métal et son environnement entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui – même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs [34].

✓ Définition 2

Selon NACE (National Association of Corrosion Engineers) la corrosion est la détérioration d'un matériau, généralement métallique, qui résulte d'une réaction avec son environnement. C'est-à-dire soit un environnement gazeux (oxygène de l'air par exemple), soit un environnement liquide (eau de mer par exemple), soit un environnement de contraintes dans de tels milieux, soit même biologique (bactéries se déposant dans les tuyères industrielles – chimique ou pétrochimique – ou d'extraction pétrolière) [35]

I. 2. CLASSIFICATION DE LA CORROSION

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction, la corrosion peut être classée en trois grandes classes : chimique, bactérienne et électrochimique [36].

I. 2. 1. Corrosion chimique

C'est une réaction entre le matériau et une phase gazeuse ou liquide. Lorsque cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée « corrosion sèche » ou

corrosion à haute température. Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques.

I. 2. 2. Corrosion bactérienne

Les activités microbiennes produisant des sulfures, des acides organiques ou inorganiques, qui sont les principaux moteurs de la bio-corrosion. Ce type de corrosion est favorisé par les eaux stagnantes, le sol et les produits organiques.

I. 2. 3. Corrosion électrochimique

Ce type est régi par la cinétique électrochimique et peut affecter la totalité de la surface métallique (corrosion générale) ou localement, entraînant une corrosion par piqûre ou par taches. Elle attaque les métaux exposés aux électrolytes (corrosion liquide), aux sols (corrosion du sol) et aux gaz en présence d'humidité à la surface du métal (corrosion atmosphérique). La détérioration aura lieu lorsqu'une différence de potentiel est établie entre deux zones électrochimiquement actives d'une structure métallique ; une zone cathodique et une zone anodique. La corrosion électrochimique consiste en deux réactions électrochimiques partielles, une anodique (oxydation / dissolution du métal) et une autre cathodique (réduction de l'eau, de l'hydrogène ou de l'oxygène gazeux) [37].

I. 3. CONDITIONS D'INITIATION DE LA CORROSION

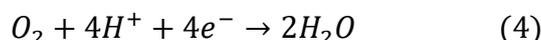
Les processus de corrosion ont des caractéristiques qui les différencient des processus d'électrodes irréversibles. La corrosion ne nécessite pas l'application d'un courant externe (spontané). La réaction de corrosion globale du fer dans les solutions neutres ou alcalines est décrite comme suit [37] :



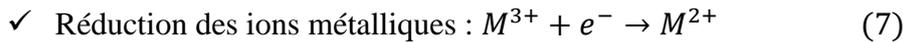
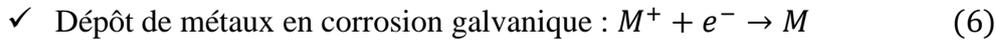
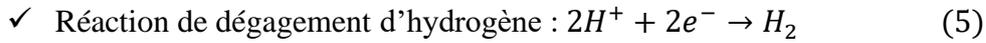
La réaction de corrosion (1) peut être séparée en réactions anodiques et cathodiques :



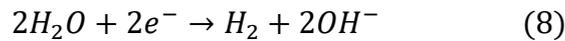
Dans les solutions acides, la réaction de réduction de l'oxygène (3) est :



En (2), chaque atome de fer libère deux électrons et augmente son état de valence de 0 à 2. Les réactions partielles cathodiques consistent en une réduction de l'oxygène dissous dans des solutions alcalines ou neutres (3) et des solutions acides (4). Les autres réactions de réduction cathodique sont :



En l'absence d'autres réactions de réduction, l'eau sera réduite de :



I. 4. FORMES DE CORROSION

Diverses classifications de la corrosion ont été suggérées dans la littérature. Selon la nature, la composition chimique de l'environnement, des propriétés électrochimiques et la température la corrosion est classée comme suit :

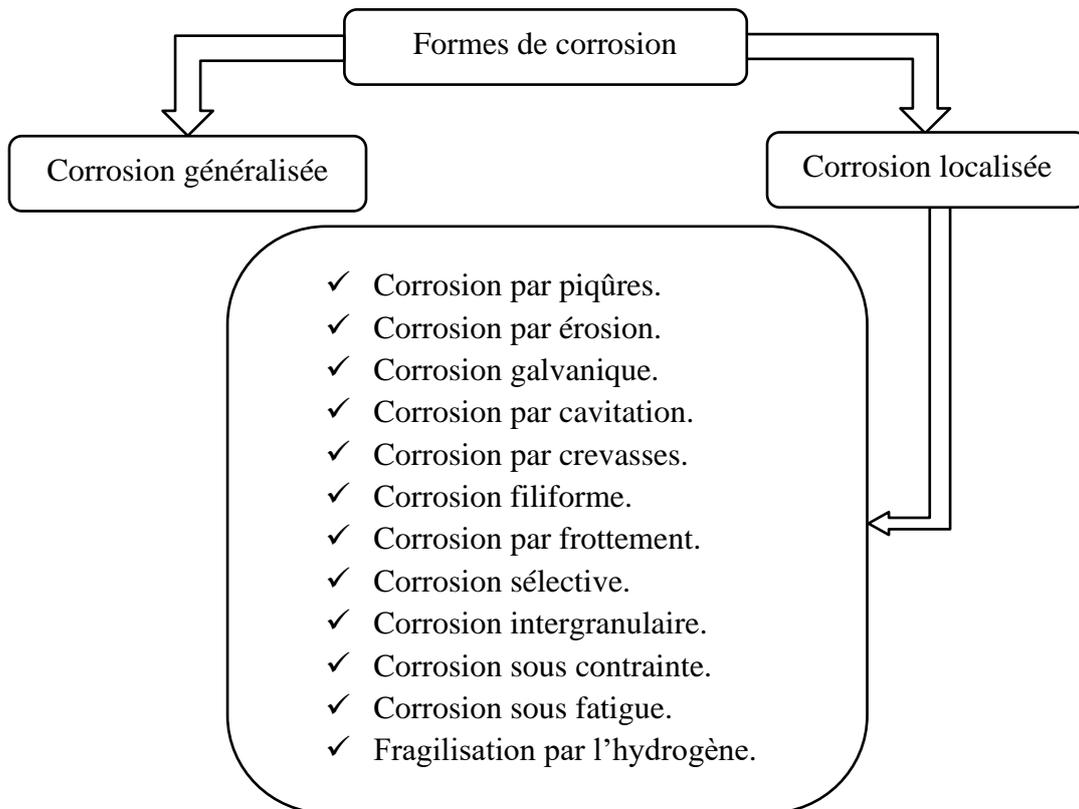


Figure I.1 : Les différentes formes de la corrosion.

I. 4. 1. Corrosion généralisée

La corrosion généralisée est la plus courante, elle se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal (Figure I.2.a). Elle se caractérise par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit sur la surface exposée. Cette forme ne présente pas une grande menace du point de vue technique car la durée de vie de l'équipement peut être estimée à partir de taux de corrosion obtenus par immersion d'un échantillon de matériau dans le milieu considéré. La corrosion générale peut être empêchée ou réduite par le choix approprié des matériaux, par l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion ou par la protection cathodique [38]. Figure (I.2.b) montre une corrosion généralisée d'une pièce en acier dans un échangeur [39].

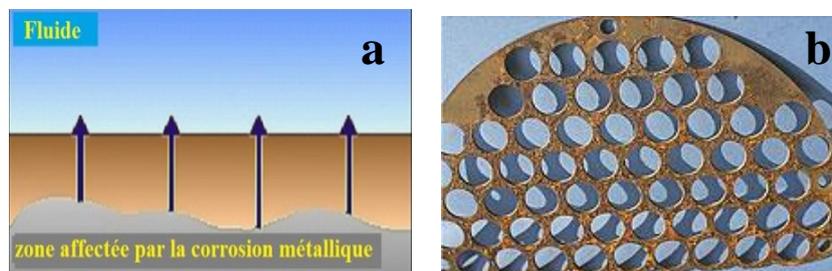


Figure I.2 : a) Corrosion généralisée, b) Corrosion généralisée d'une pièce en acier dans un échangeur.

I. 4. 2. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est une attaque limitée à des trous localisée et intense dans le métal (Figure I.3.a). À cet endroit, les trous se créent ainsi une anode et le reste de la surface fait office de cathode. La petite surface de l'anode et la grande surface de la cathode provoquent un courant de forte densité du côté anodique conduisant une vitesse de corrosion élevée. L'appellation corrosion par piqûres fait référence au fait que la corrosion se manifeste surtout en profondeur dans le matériau et que sa profondeur est bien plus grande que son diamètre. Cette forme est difficile à détecter car ces petits trous peuvent être masqués par des dépôts de corrosion et aussi la quantité de métal corrodé est très faible qui fait que cette forme est la plus destructrice et insidieuse de corrosion.

La corrosion par piqûres peut avoir de nombreuses causes comme les courants vagabonds, une corrosion bactériologique, des concentrations d'oxygène, des températures ou des taux d'acidité plus élevés, des halogénures notamment les ions chlorures sur les métaux passivables (aluminium, chrome, cobalt, cuivre, acier inoxydable, acier dans le béton, etc) ou

à une passivation incomplète (quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion par exemple) ; même des défauts de matière peuvent accentuer le problème.

Le mécanisme précis de la corrosion par piqûres est mal connu mais des essais ont montré que le phénomène se manifeste plutôt avec des fluides stagnants qu'avec des fluides en mouvement. Les moyens pour réduire cette corrosion sont d'éviter les zones stagnantes et les dépôts, en travaillant aux températures les plus faibles possibles ou d'utiliser une protection cathodique. Dans l'industrie pétrochimique, nous constatons régulièrement que des produits contenant du soufre peuvent induire une corrosion par piqûres [40]. Un exemple de corrosion par piqûre dans les tuyaux en acier doux est présenté à la figure (I.3.b) [37].

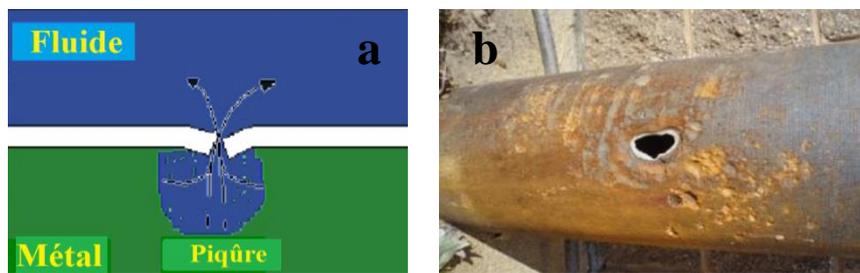


Figure I.3: a) Corrosion par piqûres, b) Corrosion par piqûre dans les tuyaux en acier doux.

I. 4. 3. Corrosion par érosion

La corrosion par érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a lieu, souvent, sur des métaux exposés à un écoulement rapide d'un fluide (Figure I.4.a). La plupart des métaux et alliages sont sensibles, en particulier les métaux mous (cuivre, plomb) ou ceux dont la résistance à la corrosion dépend de l'existence d'un film superficiel (aluminium, aciers inoxydables). Parmi les moyens prises pour prévenir les dommages de cette forme sont de choisir des matériaux offrant une bonne résistance à la corrosion, la bonne conception, le revêtement et la protection cathodique [40]. La figure (I.4.b) illustre le dommage causé par une corrosion par érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau [39].

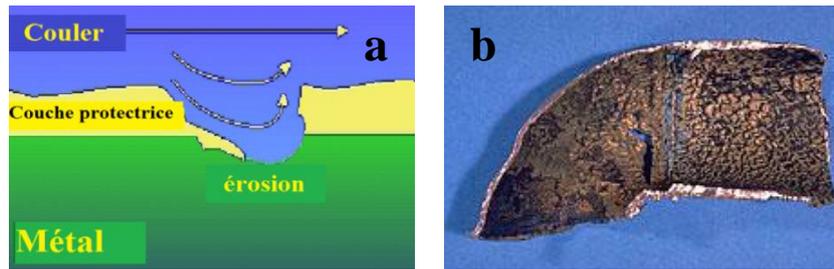


Figure I.4 : a) Corrosion par érosion, b) Corrosion par érosion d'un tube en cuivre véhiculant de l'eau.

I. 4. 4. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique ou bimétallique se produit lorsqu'il existe une différence de potentielle entre deux métaux immergés dans une solution corrosive. Cette différence produit un flux d'électrons entre les métaux, le métal le moins résistant étant l'anode (métal actif) et le plus résistant la cathode (métal noble). Cette attaque peut être extrêmement destructive et accélère considérablement le taux de corrosion du métal le plus réactif (Figure I.5.a). le degré de risque de ce forme ne dépend pas seulement de la différence de potentiel entre les deux métaux mais aussi sur les rapports de surface impliqués [40]. Certaines mesures préventives pour lutter contre ce type sont la sélection de métaux proches les uns des autres, assurant l'isolation entre les deux métaux différents, le revêtement, l'utilisation d'inhibiteurs, éviter les joints filetés entre les deux métaux différents, l'utilisation d'une conception appropriée permettant un remplacement facile des pièces anodiques et l'utilisation d'un troisième métal anodique aux deux métaux. La figure (I.5.b) montre une corrosion galvanique de tuyaux en acier doux raccordés à un connecteur en cuivre [37].

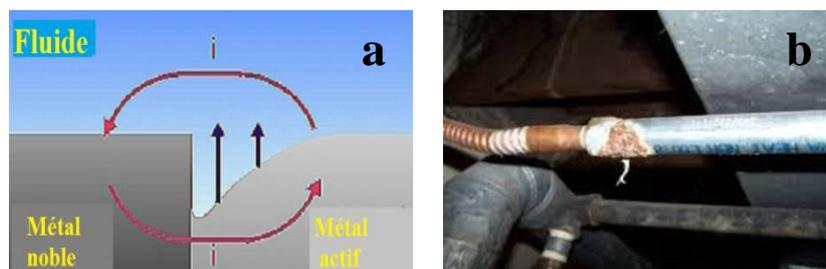


Figure I.5 : a) Corrosion galvanique, b) Corrosion galvanique de tuyaux en acier doux raccordés à un connecteur en cuivre.

I. 4. 5. Corrosion par cavitation

La corrosion par cavitation est une forme particulière d'érosion provoquée par la formation des bulles de vapeur et leur écroulement dans le liquide près d'une surface métallique (Figure I.6.a). Cette forme de destruction se produit dans les turbines hydrauliques, les roues de pompes et les autres surfaces en contact avec un écoulement de liquide à grande vitesse ainsi que des pressions élevées. Les dégâts dus à la cavitation peuvent être réduits en choisissant des métaux ou alliages plus résistants, choisir un modèle pour minimiser les pertes de charge hydrodynamiques [40]. La figure (I.6.b) montre un corrosion par cavitation dans la doublure cylindrique d'un moteur diesel [38].

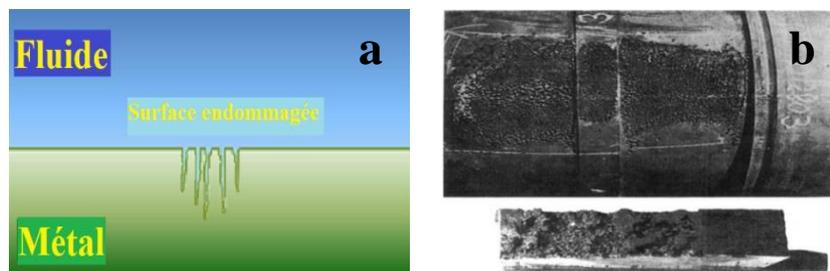


Figure I.6 : a) Corrosion par cavitation, b) Corrosion par cavitation dans la doublure cylindrique d'un moteur diesel.

I. 4. 6. Corrosion par crevasse

Cela ressemble à la corrosion par piqûre, elle se produit généralement dans les crevasses et les zones blindées sur les surfaces métalliques en contact avec des milieux corrosifs. Ce type est généralement associé à de petits volumes de solution stagnante emprisonnée dans des trous, des surfaces de joints, des joints à recouvrement, des dépôts superficiels et des crevasses sous les têtes de boulons et de rivets (Figure I.7.a).

Le mécanisme de cette forme consiste à la réduction de l'oxygène donnant un ion hydroxyle et l'oxydation du métal dans la crevasse. La charge positive du métal dissocié est équilibré par la migration de l'anion chlorure produisant le chlorure ferrique ou ferreux. Ces derniers peuvent s'hydrolyser dans la crevasse et constituant l'hydroxyde de fer et l'acide chlorhydrique qui diminue la valeur de pH avec une concentration élevée de chlorure. Les métaux dont la résistance à la corrosion dépend de leur film d'oxyde superficiel comme l'aluminium et l'acier inoxydable sont particulièrement sujets à ce type, en particulier dans des environnements tels que l'eau de mer contenant des ions chlorures.

Certaines mesures préventives contre cette forme sont : l'utilisation de joints soudés bout à bout à la place de joints rivés ou boulonnés, la fermeture des fissures dans les joints à recouvrement par soudure continue, la conception des canots permet un drainage complet sans stagnation, l'élimination des dépôts solides et l'utilisation des inhibiteurs [39]. La figure (I.7.b) montre une corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint [39].

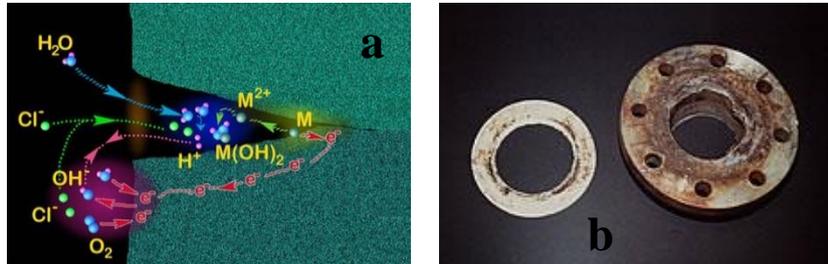


Figure I.7 : a) Corrosion par crevasse, b) Corrosion caverneuse d'un acier allié sous un joint.

I. 4. 7. Corrosion filiforme

La corrosion filiforme est observée sous des revêtements organiques minces (typiquement 0,1 mm) sur un matériau. Ce phénomène est observé dans les structures d'aéronefs, les canettes de boisson, les joints d'étanchéité et les zones de soudure. Ce type de corrosion commence par les défauts des revêtements et s'accélère par la présence des sulfates, des chlorures et du dioxyde de carbone qui augmentent l'acidification au site de corrosion. La structure cellulaire du filament consiste en une tête corrode active et une queue inactive saturée de produits de corrosion. Comme indiqué sur la figure I.8.a, l'eau et l'oxygène se diffusent sous le revêtement dans la zone délamérée et se réduisent sur le site activement corrodé (la tête du filament). Le mécanisme est identique à la corrosion par crevasses [37]. Figure I.8.b montre une corrosion filiforme de substrats en acier peints avec une peinture acrylique transparente [37].

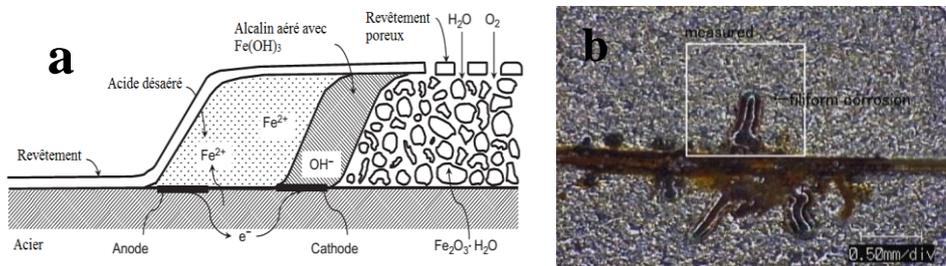


Figure I.8 : a) Corrosion filiforme, b) Corrosion filiforme de substrats en acier peints avec une peinture acrylique transparente.

I. 4. 8. Corrosion par frottement

La corrosion par frottement concerne les dégâts provoqués au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations et à des effets de compression. En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de **tribocorrosion** [41]. Figure I.9 représente un exemple de corrosion par frottement d'un frein de disque.



Figure I.9 : Corrosion par frottement d'un frein de disque.

I. 4. 9. Corrosion sélective

Ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé, conduisant ainsi à la formation d'une structure métallique poreuse (Figure I.10.a) [41]. La dézincification (dissolution sélective du zinc) dans un laiton est l'exemple le plus connu (Figure I.10.b) [39].

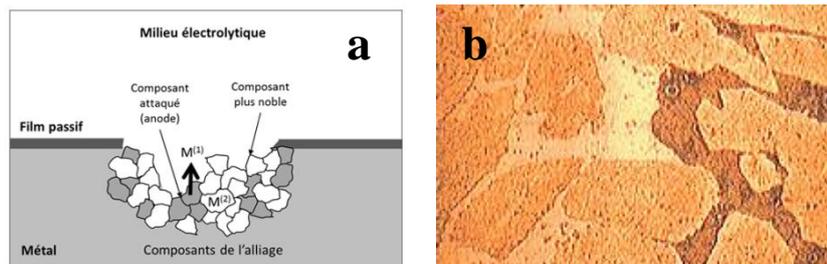


Figure I.10 : a) Corrosion sélective, b) Une coupe métallographique de corrosion sélective d'un laiton.

I. 4. 10. Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau (Figure I.11). En effet, ces derniers constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallin plus régulier des grains. Elles contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases

intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures ou la ségrégation d'impuretés en solution solide. Les joints de grain sont chimiquement plus actifs et par conséquent sont attaqués plus rapidement que les faces des grains lorsqu'ils sont exposés à un milieu corrosif. De ce fait, les joints de grains sont le siège d'une corrosion localisée très importante alors que le reste du matériau n'est pas attaqué. Cette manifestation est pratiquement invisible à l'œil nu mais affecte considérablement la cohésion et les propriétés mécaniques du matériau. En fait, de nombreux alliages peuvent subir ce type de corrosion, mais l'exemple le plus important dans la pratique industrielle est celui relatif à la corrosion des aciers inoxydables. Le mode de dégradation est alors lié à un phénomène de déchromisation au voisinage des joints de grains, consécutive à la précipitation de carbure de chrome de type $Cr_{23}C_6$ dans ces joints, lors d'un traitement thermique de «sensibilisation» [39].

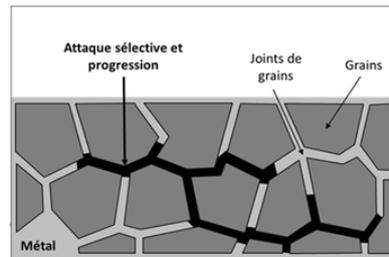


Figure I.11 : Corrosion intergranulaire.

I. 4. 11. Corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion correspond à une fissuration du métal qui résulte d'une action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique. Elle se définit comme un processus de développement de fissures, pouvant aller jusqu'à la rupture complète de la pièce sous l'action combinée d'une tension mécanique et d'un milieu corrosif (Figure I.12). Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou transe-granulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte. Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation ou compression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement...). Les surfaces de rupture présentent un aspect fragile et la perte de matière est généralement très faible [40].

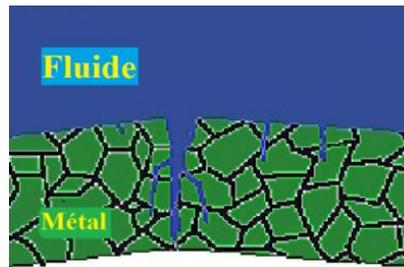


Figure I.12 : Fissuration par corrosion sous contrainte.

I. 4. 12. Corrosion sous fatigue

La corrosion sous fatigue est un phénomène très comparable à la corrosion sous contrainte mais les contraintes appliquées dans ce type ne sont plus statiques mais cycliques. Elle se manifeste par un abaissement de la résistance du matériau. Le plus souvent, et compte tenu des cinétiques de dissolution et de repassivation assez lentes comparées aux phénomènes mécaniques. Ce type d'endommagement survient pour des pièces sollicitées à basse fréquence (fatigue oligocyclique). Par exemple lors de cycles de chauffage-refroidissement de structures. Figure I.13 montre une défaillance par la corrosion sous fatigue d'un tube d'économiseur à basse pression [42].

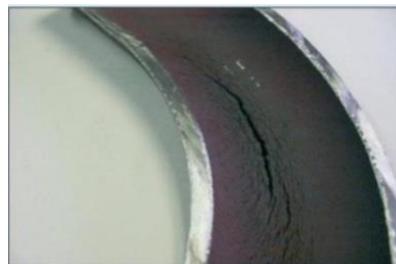


Figure I.13 : Une défaillance par la corrosion sous fatigue d'un tube d'économiseur à basse pression.

I. 4. 13. Fragilisation par l'hydrogène

L'hydrogène, peut être facilement absorbé et diffuser dans un réseau métallique cristallin puis il sera piégé. Lorsque la source d'hydrogène affecte une microstructure sous contraintes (résiduelles ou appliquées) ou présentant des ségrégations, les interactions hydrogène/métal (chargement, piégeage et/ou recombinaison) peuvent conduire à la fissuration fragile de la structure selon différents modes, internes ou externes. Ces phénomènes décrivent la fragilisation par l'hydrogène (FPH). La source d'hydrogène est très souvent liée à des processus de corrosion acide résultant de la réduction du proton. La FPH fait ainsi partie de la problématique générale de la corrosion assistée mécaniquement. La

figure I.14 montre des cloques provenant de la diffusion d'atomes d'hydrogène formés pendant le processus de corrosion par les sulfures à la surface du matériau [39].



Figure I.14 : Des cloques proviennent de la diffusion d'atomes d'hydrogène formés pendant le processus de corrosion par les sulfures à la surface du matériau.

I. 5. FACTEURS DE CORROSION

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion. Le tableau I.1 résume les principaux facteurs de corrosion.

Tableau I.1 : Principaux facteurs de corrosion.

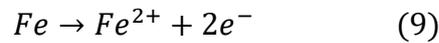
Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none">✓ Concentration du réactif.✓ Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO_2, H_2S).✓ Acidité (pH) du milieu, salinité, température, pression.✓ Présence de bactéries.
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none">✓ Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines.✓ Impuretés dans l'alliage, inclusions.✓ Traitements thermiques, mécaniques.✓ Additions protectrices.
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none">✓ Etat de surface, défaut de fabrication.✓ Emploi d'inhibiteurs.✓ Croûtes d'oxydes superficielles.✓ Force électromotrice extérieure (électrolyse).

Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Vieillessement. ✓ Température. ✓ Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous. ✓ Apparition d'un dépôt (calcique ou autre).
-----------------------------	---

I. 6. CORROSION DES ACIERS EN MILIEU ACIDE

Les aciers sont les matériaux les plus utilisés dans les installations (exemple : l'industrie de pétrole et gaz) [6]. Lorsqu'un acide entre en contact avec l'acier, une attaque immédiate sur le métal a lieu avec la formation de gaz d'hydrogène et d'ion ferreux (Figure I.15), comme le montre les réactions (9) et (10).

a) La réaction anodique (oxydation)



b) La réaction cathodique (réduction)

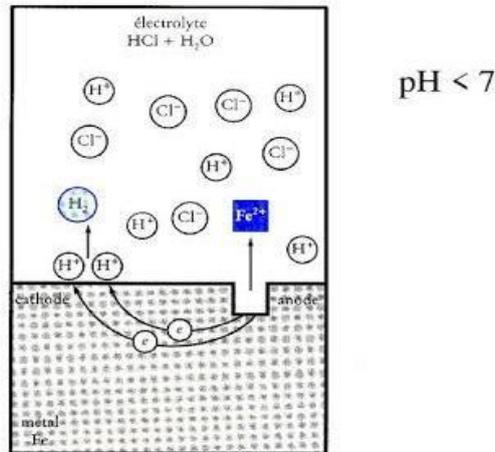
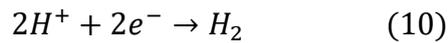
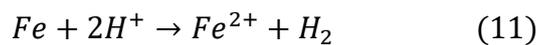


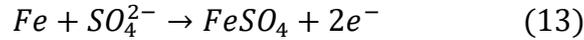
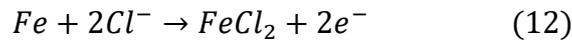
Figure I.15 : Corrosion des aciers en milieu acide.

Donc, la corrosion de l'acier est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal (Fe) et un agent oxydant (H^{+}), comme le montre la réaction globale (11).

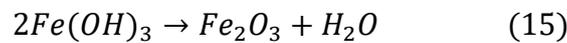
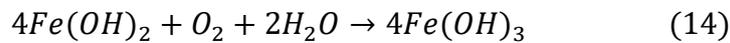


Sous certaines conditions, notamment en milieu neutre et alcalin, mais aussi en milieu acide, les produits de corrosion sont peu solubles et se précipitent à la surface du métal sous forme d'hydroxydes ou sels. Des films superficiels peu compacts ou poreux se forment. Alors, ils ne protègent pas le métal contre la corrosion, mais provoquent un ralentissement de

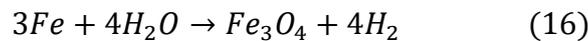
la réaction [6]. Généralement, en milieu acide, les anions comme Cl^- et SO_4^{2-} peuvent accélérer la corrosion en favorisant probablement la dissolution anodique. Le mécanisme peut être exprimé comme suit :



$FeCl_2$ et $FeSO_4$ qui sont des produits instables seraient oxydés en $Fe(OH)_2$, et par conséquent Cl^- et SO_4^{2-} sont libérés à nouveau, puis redémarrent un nouveau cycle [6]. L'hydroxyde ferreux $Fe(OH)_2$ subit une deuxième oxydation pour former l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$ qui est à son tour un produit instable se transformé en oxyde de fer hydraté Fe_2O_3 rouille rouge [43].



Une accumulation de rouille se produit sur les sites anodiques, formant des monticules appelés tubercules. Sous ces derniers, la corrosion localisée s'accélère (Figure I.16). Lorsque l'oxygène est insuffisant, la corrosion de l'acier est fortement réduite en formant un film protecteur uniforme de magnétite Fe_3O_4 selon la réaction suivante [43]:



En général, en milieu acide aérés, l'acier subit une corrosion généralisée induite par les protons solvatés H^+ et il se forme une couche de produits de corrosion composée principalement de Fe_2O_3 . Les distributions inégales des produits de corrosion peuvent se former sur la surface du métal, entraînant une corrosion localisée [6, 43].

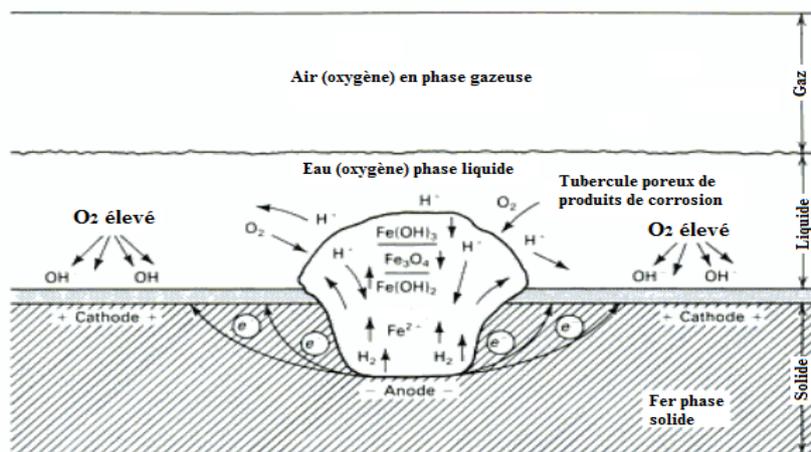


Figure I.16 : Schéma de la corrosion localisée sous un tubercule de rouille.

I. 6. 1. Influence de pH

En milieu aqueux, la corrosion des aciers dépend du pH (Figure I.17) [44]. Aux pH bas, il y a réduction de protons et la corrosion est d'autant plus élevée que le milieu est basique.

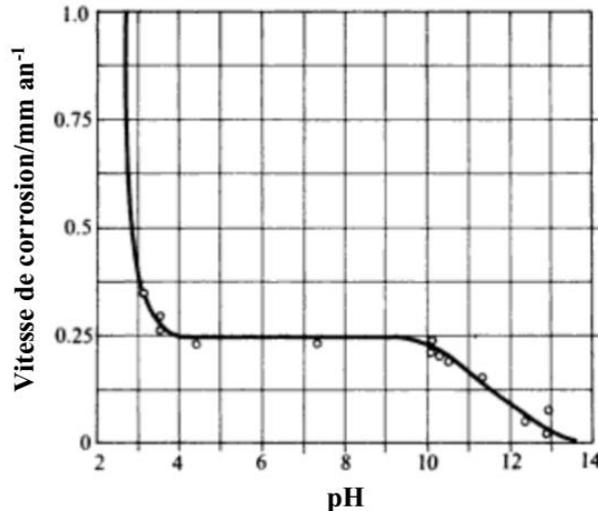


Figure I.17 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du pH.

I. 6. 2. Influence de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [37].

I. 6. 3. Influence de la microstructure de l'acier

D'après Dean et Grab [45], la vitesse de corrosion des aciers en milieux acides dépend fortement de la composition chimique de l'acier ; en particulier, la teneur en carbone. En conséquence, la réaction d'oxydation anodique du fer (équation 9) se produit sur la phase de ferrite, et la réaction de réduction cathodique d'hydrogène (équation 10) se produit sur la phase de cémentite (perlite)[46]. Ces réactions expliquent le rôle important de la teneur en carbone sur la vitesse de corrosion de l'acier. La figure I.18 présente la vitesse de corrosion d'un acier dans un milieu acide sulfurique de concentration 6,5 mol/L, en fonction de la teneur en carbone. L'acier contenant 0,19% de carbone présente la plus faible vitesse de corrosion [46].

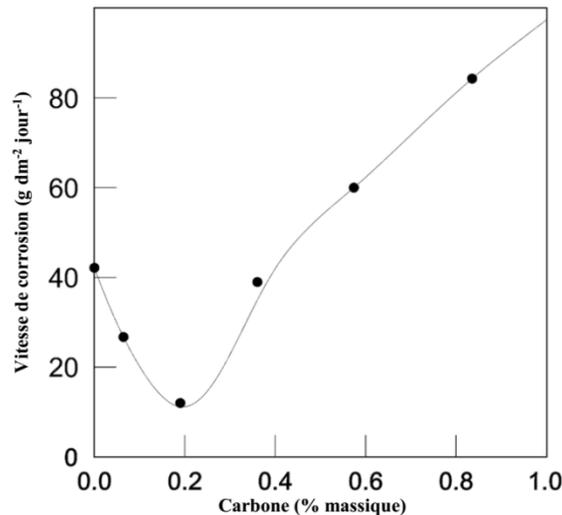


Figure I.18 : Vitesse de corrosion d'un acier en fonction de la teneur en carbone dans une solution H_2SO_4 de concentration 6.5 mol/L et un temps d'immersion 24 heures.

I. 7. CORROSION DES ACIERS EN MILIEUX MARIN

L'eau de mer couvre plus de 70% de la surface de la terre, elle est riche aux ressources naturelles mais constitue aussi un environnement très agressif vis-à-vis de nombreux métaux, en particulier les aciers et les alliages. Les exemples de structures métalliques soumis aux conditions marines sont (plateforme d'exploitation des ressources naturelles, bateaux, pipelines, palplanches, circuit de refroidissement...).

Dans un premier temps, nous intéressons aux différentes constituantes du milieu marin et à leur influence sur la corrosion. L'exposition des structures métalliques dans l'environnement marin peut être continue ou intermittente et cela dépend de la zone dans laquelle il se trouve : zone atmosphérique, des éclaboussures, de marnage, immergée et des sédiments.

I. 7. 1. Propriétés de l'eau de mer

A. Composition chimique

L'eau de mer est un milieu très complexe contenant de nombreux éléments en solution, dont les majeurs sont représentés dans le tableau I.2 [47]. Les autres éléments mineurs sont sous forme dissoute, colloïdale, en suspension minérale ou organique (dont les animaux, végétaux ou leurs résidus) et des gaz dissous. La corrosivité de l'environnement marin est la combinaison de différentes actions : chimique et électrochimique par réaction des métaux avec l'eau de mer, mécaniques par l'action des vagues et des courants sur les structures

induisant des efforts dynamiques et quasi statiques, biologiques par la fixation de micro-organismes et par les possibles modifications du milieu dues aux produits de leur métabolisme.

Tableau I.2 : La contribution en ions, la concentration et le pourcentage de la salinité totale dans l'eau de mer.

Produit chimique contribuant à la salinité	Concentration d'ions en parties par millier	Pourcentage de salinité totale
Chlorure	19.345	55.03
Sodium	10.752	30.59
Sulfate	2.701	7.68
Magnésium	1.295	3.68
Calcium	0.416	1.18
Potassium	0.390	1.11
Bicarbonate	0.145	0.41
Bromure	0.066	0.19
Borate	0.027	0.08
Strontium	0.013	0.04
Fluorure	0.001	0.003
Autre	Moins que 0.001	Moins que 0.001

Un litre d'eau de mer contient environ 30 à 40g de sels dissous et seulement une dizaine de milligramme de matières en suspension. En effet, si la masse totale des sels dissous peut varier, l'analyse d'échantillons d'eau provenant de différentes parties du globe a montré que le rapport des concentrations des différents éléments est stable. Ainsi, la mesure de la concentration d'un des constituants permet de connaître les autres éléments.

B. Concentration en dioxygène dissous

L'eau de mer contient de nombreux gaz dissous dont le dioxygène qui est l'un des moteurs principaux de la corrosion dans ce milieu, sa teneur est liée aux échanges avec l'atmosphère, au phénomène d'oxydation, à la respiration des organismes vivants et à la photosynthèse. La concentration en dioxygène dissous varie selon le lieu géographique, la profondeur et la saison, depuis des zones totalement désaérées jusqu'à des zones sursaturées.

La valeur de la solubilité du dioxygène dans l'eau de mer est en fonction de la température et de la salinité. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec l'augmentation de la pression [48]. Pour la majorité des métaux, leur oxydation est d'autant plus importante que la concentration en dioxygène dissous est élevée, jusqu'à atteindre un maximum pour une teneur de la saturation. La quantité d'oxygène dissous de provenance atmosphérique peut être théoriquement calculée d'après la loi de Henry, qui stipule que le volume de gaz dissous est proportionnel à la concentration de ce gaz dans la phase vapeur en contact avec le liquide :

$$V = \alpha \cdot C \cdot P \quad (17)$$

V : Volume du gaz dissous dans la phase liquide.

α : Coefficient de la solubilité du gaz.

C : Concentration du gaz dans la phase vapeur.

P : Pression totale.

L'écart constaté, entre les quantités calculées et mesurées est dû aux phénomènes internes de production et de consommation d'oxygène dissous (photosynthèse et respiration).

C. Salinité

La salinité est définie par la masse totale en gramme de sels contenu dans un kilogramme d'eau de mer. Elle peut varier suivant les zones géographiques et les saisons. L'agressivité du milieu marin est due à l'abondance de Cl^- , principalement présent sous forme de $NaCl$ et $MgCl_2$. Les effets principaux des chlorures sur la corrosion sont :

- ✓ L'augmentation de la conductivité de l'électrolyte. La très faible résistivité de l'eau de mer (de l'ordre 20 $\Omega \cdot cm$ alors que celle de l'eau douce est environ cent fois supérieure) rend actif un couplage galvanique sur de plus grandes distances. Cependant, cette faible résistivité est bénéfique dans le cas de l'utilisation de la protection cathodique.
- ✓ Leur action sur la rupture des films passifs. Dans le cas par exemple des aciers inoxydables et de l'aluminium, une salinité élevée favorise le développement des piqures et des cavernes par destruction de la couche passive.
- ✓ Leur concentration locale induit une acidification du milieu.

L'effet de la concentration en NaCl sur la vitesse de corrosion des aciers dans des solutions aérées à température ambiante est illustré dans la figure I.19 [49]:

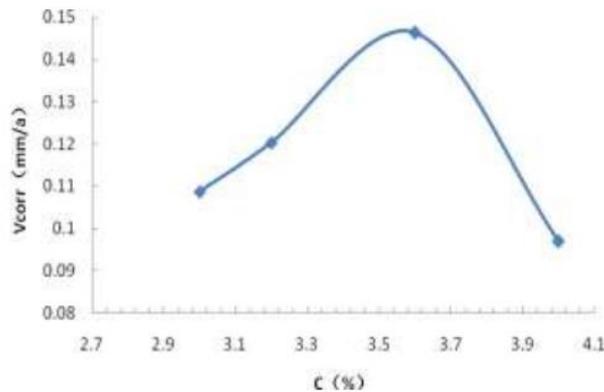


Figure I.19 : Taux de corrosion de l'acier à différentes salinités.

Comme le montrent la figure, avec l'augmentation de la salinité le taux de corrosion d'acier augmente puis diminue et atteignant un maximum lorsque la teneur en sel est de 3,6%. Ce phénomène est dû à la salinité de l'eau de mer qui affecte directement la conductivité et l'oxygène dissous, elle aurait inévitablement un impact sur la corrosion d'acier. Lorsque la salinité de l'eau de mer augmente, la conductivité augmente avec une diminution de la teneur en oxygène dissous. Il en résulte une vitesse de corrosion maximale pour une certaine salinité [49].

D. Température

La température des océans est dépendante des échanges thermiques entre les masses d'eaux et l'environnement. Au cours d'une année, la température des eaux de surface subit des variations suivant la latitude (quelques degrés Celsius dans les zones équatoriales, une dizaine dans les zones tempérées). Il est difficile de dissocier l'action de la température des autres paramètres et d'évaluer son action ; en effet, une augmentation de température entraîne une diminution de la concentration en dioxygène dissous, une augmentation de l'activité biologique, et une modification des équilibres chimiques, comme ceux impliqués dans la précipitation du dépôt calcomagnésien ; autant de paramètres qui peuvent jouer un rôle important dans les cinétiques de corrosion ou de protection [48].

E. pH

Le pH de l'eau de mer en surface est très stable et proche de 8.2. Il varie très légèrement selon l'activité de la photosynthèse du plancton et des algues marines, mais également avec la profondeur. Sa variation est assez étroite car l'eau de mer est tamponnée.

F. Activité biologique

L'immersion en eau de mer d'un matériau, non toxique d'un point de vue biologique, conduit dans les heures qui suivent à la formation d'un biofilm, contenant des bactéries, des micro-algues, des détritux. La présence de ce biofilm et de ces salissures marines, en changeant localement les conditions physicochimiques du milieu, modifie le comportement à la corrosion du matériau. Ce biofilm et ces salissures marines peuvent soit promouvoir certains processus de corrosion, soit réduire l'attaque de ces matériaux en faisant écran à la diffusion du dioxygène [48].

I. 7. 2. Différentes zones du milieu marin

Le comportement à la corrosion des matériaux peut varier considérablement en fonction de leur condition d'exposition : zone atmosphérique, des éclaboussures, de marnages, immergés et des sédiments [50]. Dans ces différentes zones, on peut observer des vitesses de corrosion très variables. A titre d'exemple, la figure I.20 représente la corrosion d'un acier dans les différentes zones [48].

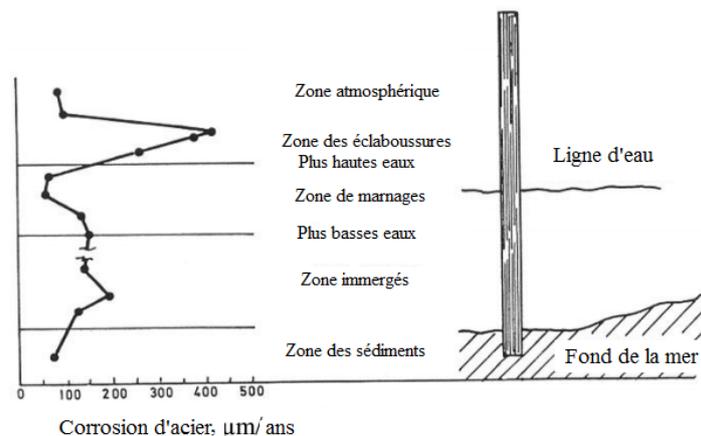


Figure I.20 : Vitesse de corrosion d'un acier en eau de mer dans différentes zones.

Chacune de ces zones présente des caractéristiques de corrosion différentes :

- ✓ Le taux de corrosion au-dessous du niveau d'eau est limité en raison de la basse disponibilité de l'oxygène.
- ✓ Les faibles concentrations en chlorure et en humidité limitent le taux de corrosion dans la zone atmosphérique.
- ✓ Le taux de corrosion le plus important se situe dans la zone d'éclaboussure et de marée où le mouillage et le séchage sont alternatifs, dans ce cas les teneurs en chlorure et en oxygène sont très élevées. La haute teneur en humidité dans cette zone contribue également à la conductivité électrique élevée. Le couplage électrochimique de cette zone avec les autres zones de la structure permettra le développement de l'activité de corrosion de macrocellule.

La figure I.21 résume l'effet de la profondeur dans différents paramètres hydrologiques [51] :

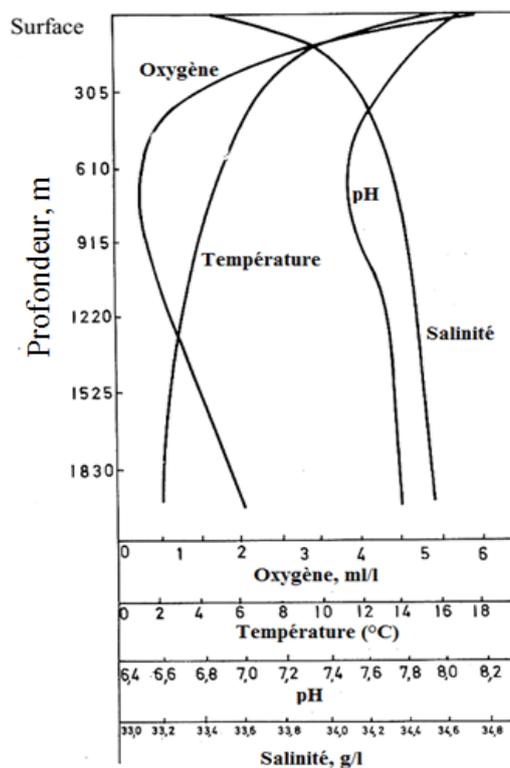


Figure I.21 : L'effet de la profondeur dans différents paramètres hydrologiques.

A. Zone atmosphérique

Elle comprend la partie de l'atmosphère dont laquelle des particules d'origine marine peuvent être présentes. Toutes les parties émergées d'un ouvrage sont en contact avec cette atmosphère. Dans cette zone, la corrosion est aggravée par la présence de sel dans la vapeur d'eau dans l'air. Ces sels, chlorures de sodium, calcium et de magnésium principalement, peuvent se déposer sur la surface métallique ; étant hygroscopique, ils vont retenir l'humidité et former un film liquide mince jouant le rôle de l'électrolyte, favorisant ainsi les mécanismes de corrosion [48].

B. Zone d'éclaboussures

Elle correspond pour les ouvrages fixes en mer à la zone immédiatement au-dessus des mureaux les plus hautes. Pour un grand nombre de matériaux ne formant pas de films passifs adhérents, en particulier les aciers au carbone ou acier faiblement alliés, cette zone est particulièrement sensible à la corrosion du fait de l'effet mécanique des vagues et du vent associé au contact d'une eau de mer oxygénée ; des revêtements ne résistent que difficilement à une telle agression [48].

C. Zone de marnage

Elle est comprise entre le niveau de l'eau à marée basse et celui à marée haute. Le métal se trouve parfois immergé, parfois hors de l'eau, mais comme pour la zone précédente, il est en contact avec une eau très aérée [48].

D. Zone immergée

La zone d'immersion concerne la mer proprement dit. La corrosivité dépend des caractéristiques de l'eau de mer. Les salissures marines modifient les conditions de surface [48].

E. Zone des sédiments (enterrée)

Elle correspond aux parties enfouies ; cet environnement est très complexe. En général, elle est caractérisée par une concentration d'oxygène faible avec la possibilité de développement bactérien du type bactérie sulfato-réductrices [48].

I. 7. 3. Formes de corrosion dans l'eau de mer

Presque toutes les formes de corrosion sont possibles dans l'eau de mer. En raison de la forte agressivité de ce milieu riche en chlorures et de la très faible résistivité électrique de l'eau de mer, rendant très aisées la plupart des réactions électrochimiques.

La résistivité d'une eau douce est comprise entre 1000 et 3000 Ω .cm selon la salinité ; celle de l'eau de mer est de 10 Ω .cm seulement. L'eau de mer est donc un milieu facilitant la conductivité ionique.

A. Corrosion par piqûre

Cette forme de corrosion concerne uniquement quelques types d'alliages comme les aciers inoxydables et les alliages d'aluminium. On constate ainsi que la piqûration intéresse les aciers et les métaux passivables. Ce type de corrosion se caractérise par une attaque très localisée en surface pouvant aller jusqu'à la perforation. Les causes de la corrosion par piqûre sont diverses : défauts de surface, contaminations, ions chlorures provoquant une rupture localisée du film passif protecteur, ce type de corrosion est lié à la formation de petites anodes proches à de larges cathodes [52].

B. Corrosion galvanique

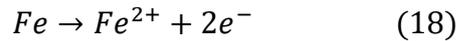
La très forte conductivité électrique de l'eau de mer est propice au développement de la corrosion galvanique. C'est la raison pour laquelle plusieurs solutions peuvent être envisagées afin de protéger les métaux plongés dans l'eau de mer, parmi lesquelles, on peut citer : la protection cathodique, les revêtements et le courant imposé.

I. 7. 4. Mécanisme de corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de mer

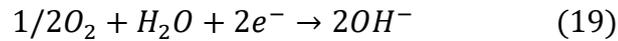
Les mécanismes de corrosion des aciers en milieu marin sont assez complexes. En surface, il peut se former après plusieurs années des produits de corrosion épais et, du fait de la présence du dioxygène, plusieurs degrés d'oxydation du fer sont possibles.

D'après Ashby et Ghali, le mécanisme de la corrosion du fer ou de l'acier au carbone est le suivant [53, 54] :

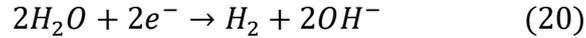
- ✓ **Anodes** : le fer passe en solution sous forme d'ions :



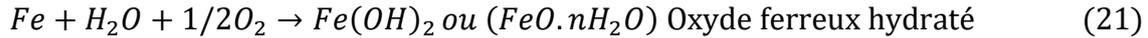
- ✓ **Cathodes** : l'oxygène se réduit en ions hydroxydes :



Les protons de l'eau peuvent également participer dans les réactions de réduction :



Les ions Fe^{2+} réagissent avec les hydroxydes pour donner un précipité d'oxyde ferreux.



La surface extérieure du film d'oxyde en contact avec l'oxygène dissous et se transforme en oxyde ferrique hydraté ($2Fe_2O_3.nH_2O$).

Une ferrite hydratée dite magnétite ($Fe_2O_3.nH_2O$) forme souvent une couche noire intermédiaire entre Fe_2O_3 hydraté et FeO .

I. 7. 5. Constituants de la rouille

La rouille désigne un mélange complexe de différentes phases, cristallines et amorphes, d'oxydes et d'hydroxydes de fer. Ainsi, les films de rouille sont formés généralement de trois couches d'oxyde de fer à différents états d'oxydation. Les trois composants principaux de la rouille rencontrés sont successivement [43]:

- ✓ La lépidocrocite ($\gamma - FeOOH$) de structure rhomboédrique (coloration rouille).
- ✓ La goethite ($\alpha - FeOOH$) de structure rhomboédrique (coloration rouille).
- ✓ La magnétite (Fe_3O_4) de structure cubique (couleur noire).

En réalité, la couche d'oxyde est très complexe, elle peut renfermer aussi des espèces organiques piégées au moment de sa formation. Dans le temps, cette couche peut être protectrice mais il arrive fréquemment qu'elle se craquelle, entraînant une augmentation de la vitesse de corrosion.

I. 8. PROTECTION ET LUTTE CONTRE LA CORROSION

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques

d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. La lutte contre la corrosion englobe les méthodes suivantes :

- ✓ Prévention par une forme adaptée des pièces.
- ✓ Prévention par un choix judicieux des matériaux.
- ✓ Protection par revêtements.
- ✓ Protection par inhibiteurs.
- ✓ Protection électrochimique.

I. 8. 1. Prévention par une forme adaptée des pièces

Il est possible de diminuer les risques de la corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation. Il y'a quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion par exemple [55] :

- ✓ Eviter la formation de couples galvaniques entre des métaux différents (les isoler électriquement l'un de l'autre).
- ✓ Eviter la formation d'interstices dans les assemblages afin de ne pas favoriser la corrosion caverneuse.
- ✓ Eviter l'accumulation d'eau stagnante ou de résidus de boues afin d'éviter la corrosion par aération différentielle.
- ✓ Eviter dans les conduites, les changements brusques de section, les coudes à angle vif, les vannes trop petites ou les irrégularités, qui peuvent engendrer des zones de turbulences et favoriser ainsi la corrosion par érosion.

I. 8. 2. Prévention par un choix judicieux des matériaux

Le choix du matériau doit principalement tenir en compte de l'influence défavorable et des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas de métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît uniquement des matériaux résistant à la corrosion dans certains milieux agressifs. Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres dans le choix des matériaux, bien qu'il s'avère souvent, déterminant. La résistance à la corrosion est une propriété du système métal-milieu et non du métal seul.

I. 8. 3. Protection par revêtements

Un revêtement ayant pour fonction d'isoler le métal du milieu corrosif, il doit être continu, adhérent et inerte par rapport à l'environnement. A cet effet, il faut préparer soigneusement les surfaces à traiter ; c'est à dire éliminer toute trace d'oxydation, de graisse ou de tout autre corps étranger, afin que le revêtement joue totalement son rôle de barrière au passage des électrons. On peut classer les revêtements en deux types :

A. Revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. Les revêtements métalliques outre leurs effets anticorrosifs remplissent souvent une fonction décorative [55].

Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques :

- ✓ Revêtements anodiques.
- ✓ Revêtements cathodiques

B. Revêtements non métalliques

Les revêtements non métalliques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles [55] :

- ✓ Les peintures et vernis.
- ✓ Les bitumes.
- ✓ Les polymériques.

I. 8. 4. Protection par inhibiteurs

Un inhibiteur est une substance chimique que l'on ajoute en petite quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion du matériau métallique à protéger. Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur, et les eaux de refroidissement. En général, les inhibiteurs sont classés en fonction de leur mode d'action [38, 56-58].

I. 8. 5. Protection électrochimique

La corrosion électrochimique d'un métal est le résultat du passage d'un courant anodique dans les piles locales. Pour supprimer le phénomène de corrosion, il faut porter le métal à un potentiel pour lequel l'intensité de la réaction élémentaire anodique est nulle ou très faible. On distingue deux méthodes de protection :

- ✓ La protection cathodique.
- ✓ La protection anodique.

II. INHIBITEURS DE CORROSION

II. 1. DÉFINITION D'UN INHIBITEUR

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [34].

II. 2. CLASSIFICATION DES INHIBITEURS

Les inhibiteurs sont classés généralement en fonction de leurs compositions chimiques, de la nature électrochimique du processus, ou de leurs mécanismes d'action interfaciale. Cependant, cette classification n'est pas tout à fait adéquate car un même inhibiteur peut présenter à la fois des propriétés propres à chaque classement.

On distingue :

- ✓ Le mécanisme d'action électrochimique (anodique ou cathodique).
- ✓ Le mécanisme d'interface (adsorption sur le métal ou formation d'un film).
- ✓ La nature des molécules inhibitrices (organique ou inorganique).

II. 2. 1. Mécanismes d'action électrochimique

On peut distinguer les inhibiteurs anodiques et cathodiques dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, et certains inhibiteurs sont dits mixtes s'ils possèdent les deux propriétés. L'inhibiteur de corrosion va former une couche barrière sur la surface métallique, les sites anodiques (oxydation du métal) ou cathodiques (réduction de l'oxygène en milieu aéré ou des protons H^+ en milieu acide) vont être bloqués engendrant ainsi une modification des réactions électrochimiques. Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode par une piqûre profonde qui est particulièrement dommageable. La piqûre va se propager très rapidement en profondeur en laissant le reste de la surface indemne, elle est donc difficilement détectable [44, 59].

II. 2. 2. Mécanismes d'action interfaciale

A. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique

L'adsorption des composés organiques peut être décrite selon deux principaux types d'interaction à savoir ; adsorption physique ou chimique. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [60].

- ✓ L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique, ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée [61, 62].
- ✓ La chimisorption consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique. Les liaisons chimiques formées sont plus stables avec des énergies de liaisons plus importantes. Les doublets non liants présents dans les molécules inhibitrices telles que les hétéroatomes sont responsables de la formation de ces liaisons. Ce type d'adsorption s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. La chimisorption est généralement un phénomène irréversible [63].

B. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition, appelée également inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules inhibitrices. Les inhibiteurs d'interphase ne se contentent pas d'être adsorbés aux interfaces métal/oxyde et oxyde/électrolyte mais sont également incorporés dans les couches barrières (en formant des complexes par exemple) [64].

II. 2. 3. Nature des molécules inhibitrices

A. Inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont de plus en plus utilisées pour le développement des inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est privilégiée par rapport aux inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [34]. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- ✓ Le radical aminé ($-NH_2$).
- ✓ Le radical mercapto ($-SH$).
- ✓ Le radical hydroxyle ($-OH$).
- ✓ Le radical carboxyle ($-COOH$).

Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'action inhibitrice de ces composés, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie. Cette barrière empêche l'accès de la solution au métal. L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'augmentation de la température par ce que les molécules organiques étant souvent instables à haute température [65].

B. Inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{+2} et Zn^{+2} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{-n} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates et les silicates [65]. Le nombre de molécules en usage est en cour de restriction, car la plupart des produits efficaces présentent un effet néfaste pour l'environnement [66].

II. 3. PROPRIÉTÉS DES INHIBITEURS

Un inhibiteur de corrosion doit réduire la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physicochimiques. Il doit être stable en présence des autres constituants du milieu sans influencer sur la stabilité des autres espèces présentes dans ce même milieu. Un inhibiteur doit être également stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Les dernières caractéristiques essentielles d'un inhibiteur de corrosion sont une compatibilité avec les normes de non toxicité. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente ou bien alors agir comme protection temporaire lorsque la pièce métallique est soumise à des risques de corrosion comme le stockage, l'usinage ou le décapage [67].

II. 4. FACTEURS AFFECTANT LA PERFORMANCE DES INHIBITEURS

II. 4. 1. Température

Avec l'augmentation de la température, la vitesse de corrosion des métaux augmente et l'efficacité de la plupart des inhibiteurs diminue à cause de la diminution de recouvrement de la surface de métal par les inhibiteurs adsorbés [68].

II. 4. 2. Vitesse d'écoulement

La performance d'inhibiteurs est généralement affectée par une forte agitation. La vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement. Une relation

linéaire a été observée entre la vitesse du fluide et la vitesse de corrosion de l'acier au carbone en milieu HCl, en présence des inhibiteurs commerciaux [69].

II. 4. 3. Nature du métal

L'action des inhibiteurs est sélective et dépend de la nature du métal à protéger, sa composition et son traitement métallurgique. Un inhibiteur qui est très efficace pour un métal, peut ne pas être satisfaisant pour un autre. De nombreux inhibiteurs pour les métaux ferreux sont inefficaces pour les métaux non ferreux comme le zinc et l'aluminium. Toutefois, certains inhibiteurs ou leurs mélanges protègent plus d'un métal [68, 70].

II. 4. 4. Électrolytes

La nature de l'électrolyte a un effet considérable sur la protection des inhibiteurs. Par exemple, la *quinoléine* et les *amines* retardent la vitesse de corrosion des aciers en milieu acide chlorhydrique beaucoup plus fortement que dans l'acide sulfurique [68, 71].

II. 4. 5. pH

De nombreux inhibiteurs deviennent satisfaisants à un pH inférieur ou supérieur à pH optimum. Par exemple, le *benzoate de sodium* n'est pas efficace dans des électrolytes avec pH inférieur à 5,5 [68, 72].

II. 4. 6. Influence de la concentration sur l'effet d'inhibiteur

Avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dissous, l'efficacité de l'inhibiteur augmente et la vitesse de corrosion diminue car l'adsorption de l'inhibiteur augmente également. Si l'adsorption de l'inhibiteur atteint le degré de saturation, la vitesse de corrosion atteint sa valeur minimum et ne change pas avec des nouvelles augmentations de la concentration en inhibiteur [73]. Mais, il y a des inhibiteurs qui ont un comportement différent que les précédents, où la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur jusqu'à une concentration critique, puis augmente brusquement à partir de cette concentration [74]. Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'un des trois isothermes classiques suivantes : Langmuir, Freundlich et Temkin.

A. Isotherme de Langmuir

Ce modèle suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule [75]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1 - \theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (22)$$

θ : Taux de recouvrement.

C : La concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

K : La constante d'équilibre du processus d'adsorption.

B. Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes [76]. L'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante :

$$\log \theta = \log K + \alpha \log C \quad (23)$$

α : est un paramètre qui tient compte de l'hétérogénéité de la surface et des interactions intermoléculaires dans la couche adsorbée.

C. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin est caractérisé par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison [77]. L'équation de l'isotherme de Temkin est :

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \log (KC) \quad (24)$$

II. 5. INHIBITEURS À BASE DE SUBSTANCES NATURELLES

Les inhibiteurs traditionnels connus sont des composés synthétiques à haute efficacité dans les environnements acides ; toutefois leur application est limitée par des considérations environnementales et de santé, ainsi que par leurs coûts élevés. Pour pallier à ces inconvénients, les recherches récentes sont orientées vers des produits moins chers, biodégradables et efficaces. Comme connu universellement, les produits naturels contiennent des hétéroatomes et des liaisons π , caractéristiques d'inhibiteurs de corrosion, avec une

grande capacité de formation de liaisons électrostatiques et/ou covalentes avec les atomes de métal à la surface. D'après la littérature, il ya une augmentation de nombres de recherches concernant l'utilisation des produits d'origine naturel comme inhibiteur de corrosion comme le montre la figure I.22 [78]. Tableau I.3 montre quelques exemples des inhibiteurs à base de plante et leurs efficacités.



Figure I.22 : Nombre de publications par période de 20 ans allant de 1920 à 2018.

Tableau I.3 : Des inhibiteurs à base d'extraits de plante.

Plante	Milieu	Métal exposée	Concentration critique	Efficacité maximale %	Référence
<i>Lavandula dentata</i>	1M HCl	Acier doux	2% en poids	95	[79]
<i>Glycyrrhiza glabra</i>			800 ppm	89	[13]
<i>Fenugreek gum</i>			500 ppm	94	[80]
<i>Chrysophyllum albidum</i>			1000 ppm	96.2	[81]
<i>Rothmannia longiflora</i>			1000 ppm	84.83	[82]
<i>Rothmannia longiflora</i>			0.5M H ₂ SO ₄	1000 ppm	85.26
<i>Musa paradisiaca</i>	1M HCl	Acier au carbone	300 ppm	89	[83]
<i>Geissospermum</i>			100 mg/l	90	[84]
<i>Retama monosperma L.</i>			400 mg/l	94.42	[85]
<i>Tilia cordata</i>			300 ppm	96.5	[86]
<i>Reutera lutea</i>			800 ppm	85	[18]
<i>Bupleurum lancifolium</i>			700 ppm	97.25	[15]
<i>Bupleurum lancifolium</i>	0.5M H ₂ SO ₄	700 ppm	95.07	[15]	
<i>Saccocalyx satuireioides</i>	1M HCl	Acier au carbone	900 ppm	86.79	[14]
<i>Elaeoselinum thapsioides</i>			900 ppm	82	[16]
<i>Echium italicum L.</i>			500 ppm	72.88	[17]
<i>Thapsia villosa</i>			800 ppm	73.49	[19]

II. 5. 1. Alcaloïdes comme inhibiteurs de corrosion

Les alcaloïdes constituent l'un des plus vastes produits naturels, synthétisés par des organismes vivants. De nombreux groupes de recherche ont utilisé ces extraits comme inhibiteurs de corrosion écologiques en raison de la présence d'au moins un atome d'azote dans leur structure moléculaire [84, 85, 87-92]. La présence d'un pair électronique d'azote provoque l'interaction avec l'orbitale d vacante du métal à protéger, ces facteurs sont fondamentaux pour une inhibition efficace.

II. 5. 2. Polyphénols comme inhibiteurs de corrosion

Les polyphénols sont considérés comme d'autres classes d'importants composés naturels que l'on trouve omniprésents dans les plantes. Leur action inhibitrice de la corrosion est principalement attribuée à la présence de groupes hydroxyles aromatiques. Cela s'explique à nouveau par la capacité des hétéroatomes à coordonner leurs liaisons avec des orbitales d vacantes de métal. De plus, les interactions avec les cycles contenant des liaisons doubles, permettent l'adsorption de molécules sur la surface d'un métal. Plusieurs groupes de recherche ont prouvés que ces extraits étaient de bons inhibiteurs de corrosion [93-100].

III. ÉLECTRODÉPOSITION

III. 1. DÉFINITION ET PRINCIPES

L'électrodéposition est un processus électrochimique qui se fait selon un certain nombre d'étapes élémentaires de cristallisation électrolytique conduisant à la réduction des espèces dissoutes M^{+n} en atomes métalliques M , et à l'incorporation de ces atomes dans le réseau cristallin du substrat. Dans la plupart des cas, le dépôt métallique ainsi obtenu est cristallin ; ce processus peut donc être appelé aussi électrocristallisation ; ce terme a été introduit par le chimiste russe V. Kistiakovski au début du XXe siècle [101].

Dans les procédés d'électrodéposition, les revêtements peuvent être formés à partir de métaux purs, d'alliages de métaux et de non-métaux.

Les couches de surface, en fonction de l'usage auquel elles sont destinées, répondent aux fonctions suivantes : Protection, décoration, protection + décoration.

L'électrodéposition est maintenant utilisée dans de nombreux secteurs, par exemple : industrie d'automobile, aviation, électronique, bijouterie.....etc.

En général, pour un revêtement, nous devons faire la cathode l'objet à revêtir, l'anode est ensuite faite du métal avec lequel on souhaite revêtir et l'électrolyte doit-être une solution d'un sel de ce métal (Figure I.23).

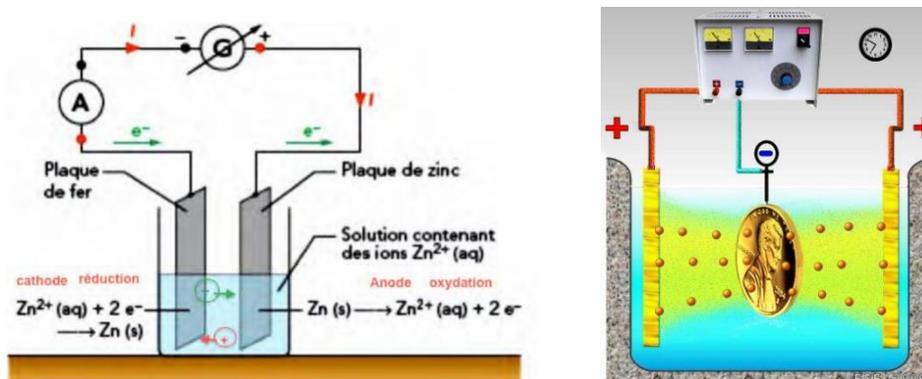


Figure I.23 : Schéma de montage d'une cellule d'électrodéposition.

III. 2. TYPES DE REVÊTEMENT ÉLECTROLYTIQUE

- ✓ Revêtements protecteurs qui sont utilisés principalement pour la protection du métal de base, généralement du fer et de l'acier par le *Zn*.
- ✓ Revêtements décoratifs qui sont appliqués pour améliorer l'aspect de la surface (couleur, brillance, douceur).
- ✓ Revêtements protecteurs décoratifs qui sont utilisés principalement pour conférer une apparence attrayante à certaines qualités protectrices, par exemple *Ni* et *Cu – Ni – Cr* sur l'acier.

III. 3. REVÊTEMENTS RESISTANT À LA CORROSION

III. 3. 1. Revêtements cathodiques

Le métal à protéger est moins noble que le métal de revêtement. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile qui se forme peut conduire à la perforation rapide du métal de base, celui-ci se corrode localement et joue un rôle d'anode. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut. On peut remplacer le cuivre par *Ni*, *Au*, *Ag* [102].

III. 3. 2. Revêtements anodiques

Les revêtements anodiques pour la protection des substrats de fer et d'acier sont presque entièrement limités au zinc et à ses alliages. Lorsque des revêtements anodiques au substrat sont appliqués, la protection contre la corrosion est appelée protection cathodique ou protection sacrificielle. Le substrat est fait pour être la cathode et le métal de revêtement l'anode [102].

III. 4. AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DE L'ÉLECTRODÉPOSITION

III. 4. 1 Avantages

- ✓ Rentable (économique).
- ✓ Simplicité et équipement à faible coût.
- ✓ Possibilité de dépôt sur de grandes surfaces et de surfaces irrégulières.
- ✓ Métal déposé à haute pureté.
- ✓ Assure un contrôle précis du processus en réglant plusieurs paramètres.

- ✓ Epaisseur de revêtement strictement défini.
- ✓ Dépôt continu.
- ✓ Facilité à automatiser.
- ✓ Basse température de traitement.

III. 4. 2. Inconvénients

Il nécessite un contact électrique tout au long du processus.

III. 5. ÉTAPES DU PROCESSUS D'ÉLECTRODÉPOSITION

L'électrodéposition est un processus plus complexe et implique plusieurs étapes intermédiaires. Les plus importants sont [102, 103]:

- ✓ Transport de l'ion métallique hydraté présent dans l'électrolyte à la cathode.
- ✓ La déshydratation de l'ion métallique à l'interface de la solution métallique.
- ✓ Transfert de charge avec formation d'atome adsorbé (ad-atome) à la surface de la cathode.
- ✓ Formation de noyaux cristallins par diffusion des ad-atomes à la surface de la cathode.
- ✓ Fusion de noyaux cristallins thermodynamiquement stables pour former une couche métallique.

La figure I.24 illustre ces différentes étapes, en sachant qu'il s'agit d'une représentation simplifiée du processus réel.

Le transport des ions métalliques de la solution à la surface de la cathode est principalement dû à la convection et à la diffusion. La décharge des ad-ions pour former des ad-atomes a lieu dans la double couche d'électrolyte, qui se forme spontanément à l'interface de la solution métallique. Pour former un film métallique cohérent, il faut encore deux étapes couplées, appelées nucléation et croissance "électrocristallisation". La nucléation résulte de la migration des ad-atomes à la surface, contrôlée par la diffusion, et cette diffusion latérale ne doit en aucun cas être confondue avec les processus de diffusion en solution. Le processus de croissance commence une fois que les noyaux ont atteint une taille critique [102, 104].

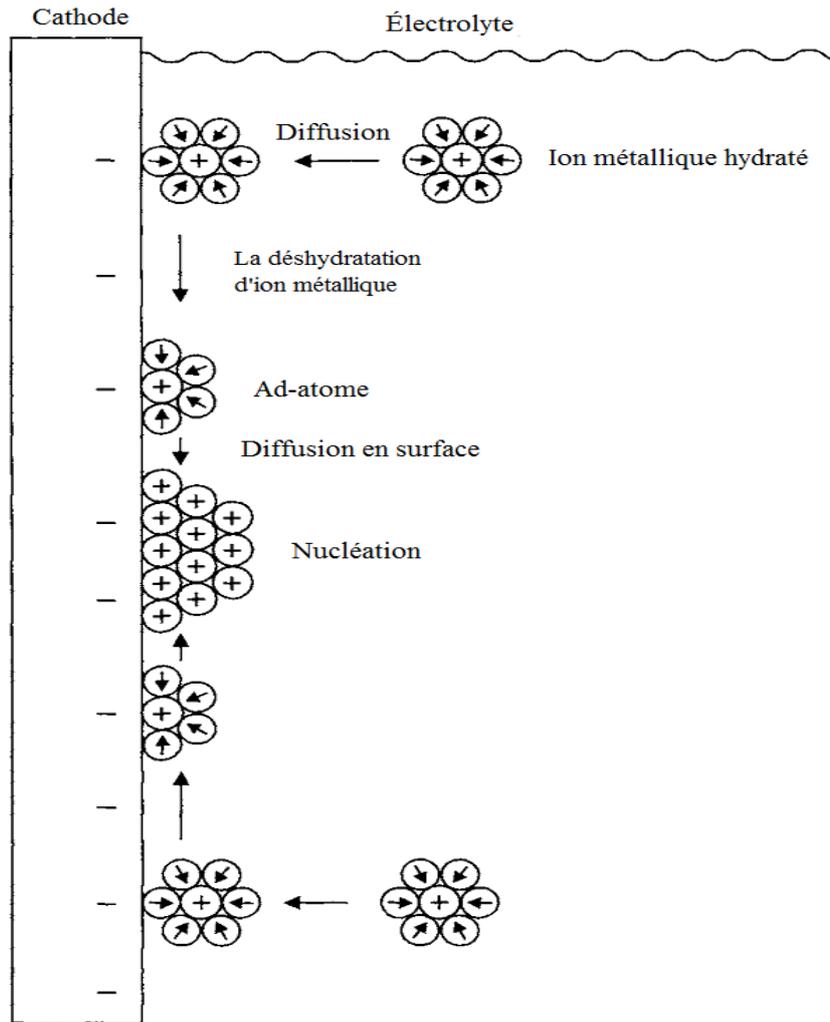


Figure I.24 : Étapes du processus d'électrodéposition.

III. 6. PRINCIPAUX TYPES DE CROISSANCE (CLASSIFICATION DE FISCHER)

Le type de croissance des différents métaux au cours de l'électrocrystallisation dépend du type de métal, de la composition de l'électrolyte et des paramètres de fonctionnement. Des combinaisons et des formes de transition se produisent souvent, rendant ainsi difficile la distinction des différents types de croissance [102].

III. 6. 1. Type d'isolement (Field orientated isolation type FI)

À des surtensions de 0 à 10 mV, une nucléation unidimensionnelle (ponctuelle) est faite. Les noyaux se développent pour former des cristallites individuelles. La croissance se produit lentement sur les faces latérales de ces cristallites, entraînant la formation de flancs lisses. En termes techniques ces dépôts, que l'on peut qualifier de dendritiques ou aciculaires, ne

forment pas de revêtement continu et ne donnent pas lieu à des dépôts aux propriétés techniques utiles [105].

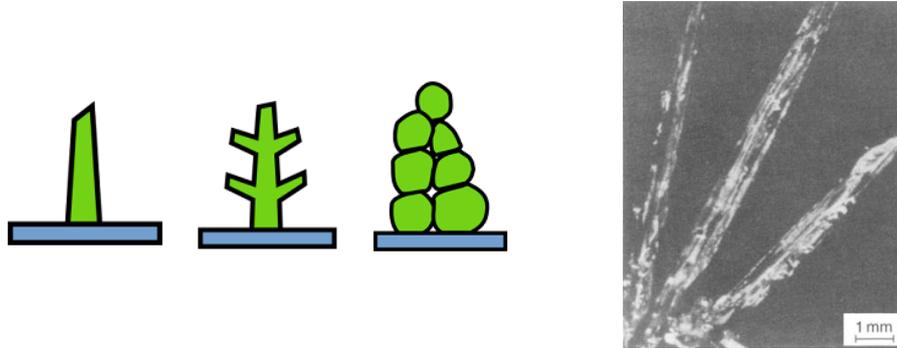


Figure I.25 : Croissance selon le type d'isolement d'argent [106].

III. 6. 2. Type de reproduction (Basis-orientated reproduction type BR)

À des surtensions de 10-100 mV, une nucléation bidimensionnelle aura lieu. L'orientation des cristallites dans le revêtement est parallèle à celui des cristallites dans le substrat métallique, les revêtements cristallisent avec un nombre relativement petit de noyaux et des cristallites relativement grands sont formés. Les propriétés techniques de ces dépôts sont principalement intéressantes [107].



Figure I.26 : Croissance selon le type de reproduction de cuivre [102].

III. 6. 3. Type de texture (Field-orientated texture type FT)

Dans la région des surtensions fluctuant entre 100 à 150 mV, une monocristallite se forme initialement. Un dépôt cohérent compacte formé de cristallites en forme de fibres fines, qui se développent parallèlement aux lignes de champ électrique et perpendiculaires au substrat. Les caractéristiques techniques de ces dépôts ne sont pas bonnes et leur utilisation pratique est restreinte. [108].

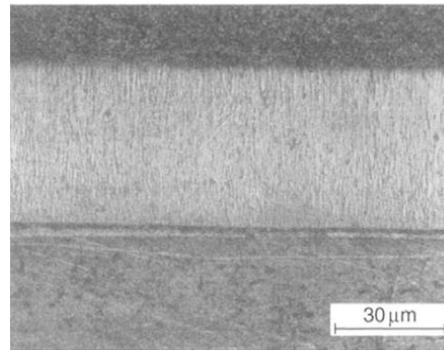
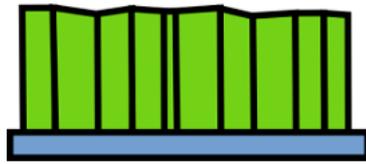


Figure I.27 : Croissance selon le type de texture du cobalt [102].

III. 6. 4. Type de dispersion (Unorientated dispersion type UD)

Ce type est formé dans le cas des surtensions supérieur à 200 mV, de très petits noyaux cristallins qui peuvent se former, entraînant la formation d'une microstructure de cristallites très fines, orientées de manière aléatoire. Grâce à leurs excellentes propriétés, les dépôts de ce type sont idéaux pour les applications techniques [102].

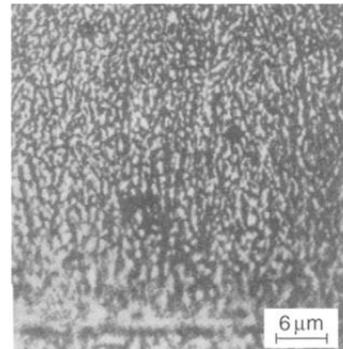
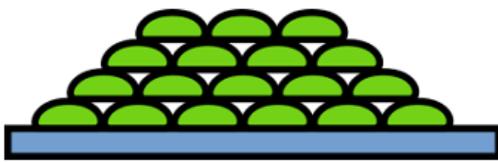


Figure I.28 : Croissance selon le type de dispersion de cuivre [102].

III. 7 PARAMÈTRES D'ÉLECTRODEPOSITION

Des différents paramètres influents sur la qualité de dépôt, on cite :

III. 7. 1. Paramètres de fonctionnement

A. Nature du substrat

En prenant en compte des facteurs tels que les forces de liaison inter-atomiques et les interactions entre le substrat et le dépôt qui le recouvre. Prenant le cas où les forces de liaison entre les atomes de dépôt sont plus fortes que celles entre le dépôt et le substrat, le modèle de Volmer-Weber prédit la formation de cristallites individuelles, qui se développent ensuite en trois dimensions sur le substrat.

Dans le cas contraire, où les forces atomiques entre les atomes de dépôt sont plus faibles que celles qui lient la couche au substrat, le modèle de Frank-van der Merwe est valable, qui prédit la croissance épitaxiale.

Toutefois, dans les cas où les forces de liaison sous les atomes dans la couche déposée sont identiques à celles entre atomes du substrat, même si les rayons atomiques des deux métaux sont différents, le modèle de Stranski-Krastanov est valable [102, 109].

Les trois modèles précédents sont illustrés à la figure I.29.

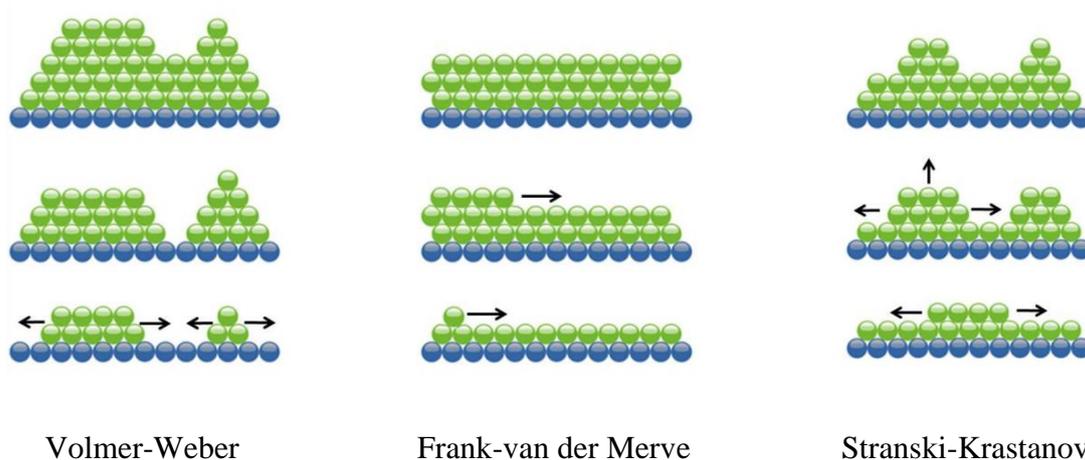


Figure I.29 : Trois modes de description des étapes initiales de la croissance des couches de revêtement.

B. Densité de courant

Une augmentation de la densité de courant facilite la formation de nouveaux germes, en augmentant le nombre d'ions déchargés par unité de surface. Elle provoque également une baisse de la concentration des cations dans la couche de diffusion, de telle sorte que ces ions se trouvent plus éloignés des surfaces de croissance des cristaux déjà formés, dans ce cas les grains cristallins du dépôt sont plus fins. Cependant, si la densité de courant dépasse une certaine valeur (valeur du courant limite) la taille des grains ne diminue plus et généralement dans ce cas, le dépôt devient poreux et spongieux et souvent peu adhérent [110].

C. Agitation de l'électrolyte

Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [111].

D. Température

L'augmentation de la température agit directement sur la vitesse de formation et la croissance des cristaux ainsi que sur la vitesse de diffusion. Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, la température peut modifier différemment les surtensions. Ce facteur exerce en outre, une influence sur la vitesse de décomposition de certains sels en augmentant leur solubilité [112]. L'élévation de la température, permet d'accroître les densités de courant limites et donc la vitesse de formation du dépôt tout en diminuant considérablement les contraintes internes. Cette variation des contraintes, pourrait être reliée à une modification de la morphologie et/ou de la texture des dépôts [110, 113].

III. 7. 2. Paramètres de bain

A. Concentration de l'électrolyte

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro-cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre d'ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croît et cela favorise le dépôt de grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure d'étain, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [102].

B. Nature de l'électrolyte

L'utilisation de sels complexes donne des dépôts très cohérents qui adhèrent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse de sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir de sels simples. Par exemple, le dépôt d'argent réalisé en électrolysant une solution d'un sel simple (par exemple, nitrate d'argent $AgNO_3$) est formé de longues aiguilles et est peu consistant, alors qu'avec des solutions cyanurées, le dépôt est très compact et très adhérent [114].

C. pH du bain

Les réactions cathodiques et anodiques qui ont lieu durant l'électrolyse conduisent à des variations de pH, il faut donc contrôler ce paramètre régulièrement. L'augmentation du pH au niveau de la cathode, entraîne la formation d'hydroxydes nuisibles à la qualité du dépôt. De ce fait, il faut utiliser des solutions tampons pour maintenir le pH constant [115].

D. Additifs

L'élaboration des revêtements nécessite, en courant continu, l'ajout en faible quantité, de certains additifs de nature organique ou inorganique au bain d'électrolyse. Ils vont modifier les mécanismes d'électrodéposition en affectant de manière sélective la vitesse de germination et/ou de croissance. L'utilisation d'additifs dans les bains d'électrolyse est exprimée par la réduction de la rugosité de la surface, l'augmentation de la dureté, l'amélioration de la brillance du dépôt et la morphologie des dépôts [102].

III. 8. PRINCIPE D'ACTION D'UN ADDITIF

Les additifs organiques pouvant être des molécules fonctionnalisées ou polymères adoptent différents rôles au sein d'un électrolyte : brillanteur, affineur, nivelant, antioxydant, inhibiteur de corrosion [116]. Ils sont susceptibles de s'adsorber à la surface du revêtement et ont la capacité à modifier la cristallisation du métal. Les additifs organiques peuvent avoir aussi des effets significatifs sur le rendement de la réaction de réduction des espèces métalliques en influant sur le dégagement d'hydrogène ainsi que sur les vitesses des étapes d'électrodéposition. Ces changements affectent non seulement l'organisation collective des cristallites (texture, structure dendritique) mais aussi l'organisation interne (microstructure, morphologie) de chaque cristallite. C'est pourquoi, les propriétés macroscopiques intrinsèques des revêtements s'en trouvent affectées au-delà de l'aspect de la surface. Malgré la grande diversité des additifs et leurs rôles, d'après Franklin [117], trois types de mécanismes d'action des additifs peuvent être distingués.

III. 8. 1. Blocage de surface

L'additif vient s'adsorber sur la surface métallique, et bloque certains sites de transfert de charge [117] ; cela induit une modification de l'aire de la surface à déposer. La réduction des ions métalliques s'effectue sur une aire plus faible, sans pour autant modifier la constante de cinétique (Figure I.30).

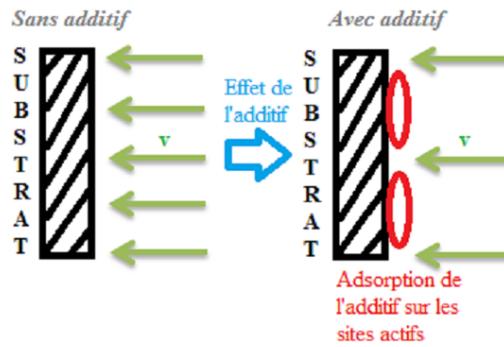


Figure I.30 : Mécanisme d'action d'un additif par blocage des sites actifs.

Le mécanisme de cristallisation n'est pas modifié mais la quantité d'espèces électro-actives réduites est directement fonction du taux de recouvrement de l'additif. Ce paramètre est lui-même fonction de la nature du substrat, de l'affinité de chaque molécule avec la surface (pour des raisons soit géométriques, soit électroniques ...), du pH, du potentiel imposé, de la température....

III. 8. 2. Adsorption réactive

Lors de cette étape, il y a adsorption de l'additif à la surface du substrat, ce qui modifie la cinétique de réaction de certains sites (Figure I.31). L'additif agit principalement sur la constante de cinétique notée V' soit en modifiant le potentiel d'Helmholtz, soit en modifiant la tension de surface à l'interface du substrat, soit par effet de catalyse (effet de pontage) [117].

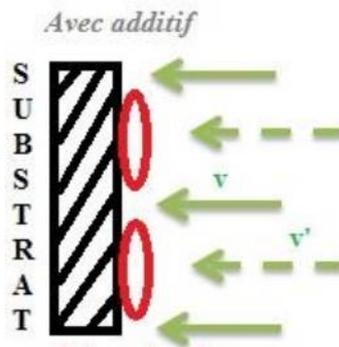


Figure I.31 : Mécanisme d'action d'un additif par adsorption réactive.

III. 8. 3. Complexation en solution

Les additifs permettent de former un complexe avec l'espèce électroactive diminuant ainsi la concentration en ions métalliques libres présents en solution. Ce mécanisme permet de favoriser le décalage du potentiel de réduction dans le domaine cathodique et ainsi d'augmenter la surtension et la vitesse de germination. Les additifs complexant peuvent dans certains cas faciliter l'adsorption de l'ion métallique à la surface de la cathode, agissant comme un pont ionique ; le transfert d'électron peut alors se faire sans l'étape de décomplexation [118].

III. 9. CLASSIFICATION DES ADDITIFS

III. 9. 1. Agents mouillants (tensioactifs)

Les bains de revêtement contiennent généralement des agents mouillants, également appelés tensioactifs. Ceux-ci se caractérisent par leur asymétrie et leur nature dipolaire. Ils ont une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Les tensioactifs peuvent être anioniques, cationiques ou non ioniques en fonction de la charge à l'extrémité hydrophile. Les agents mouillants sont des espèces actives en surface, c'est-à-dire qu'ils agissent en s'accumulant à une surface ou à une interface. À une interface air-électrolyte, ils sont orientés avec la tête hydrophile dans la solution, la queue hydrophobe du côté air. De cette façon, ils réduisent la tension superficielle d'un liquide [102, 117].

III. 9. 2. Agents nivelant

Avant ou après l'électrodéposition, il peut être nécessaire de finir mécaniquement le travail, en utilisant des étapes de meulage, puis de polissage, ce qui peut augmenter considérablement le coût total, en particulier lorsque le métal déposé est dur, par exemple le chrome dur. Les agents de nivellement peuvent agir pour lisser des irrégularités préexistantes dans la surface, telles que des piqûres ou des égratignures, et compensent ainsi la mauvaise qualité de surface des travaux. L'action nivelant d'un électrolyte, c'est-à-dire sa capacité à former une surface plus lisse que celle du substrat d'origine. Par nivellement, on entend le dépôt d'une plus grande épaisseur de métal dans les profondeurs d'une gorge, que sur son bord extérieur [102, 119].

III. 9. 3. Agents brillants

Dans les finitions en métal, les surfaces brillantes peuvent revêtir une importance à la fois décorative et fonctionnelle. Définissant la brillance d'une surface comme étant le degré de réflexion de la lumière incidente, il s'ensuit que la rugosité et l'inégalité de la surface sont antithétiques pour une bonne réflectance. Ainsi, on trouve des dépôts hautement réfléchissants dans des conditions de formation de dépôts à grain fin. Pour y parvenir, il est de pratique établie d'ajouter des composés inorganiques ou organiques, appelés brillanteurs. Leur utilisation est basée sur l'empirisme. Il n'existe aucun moyen sûr de prédire leurs effets [102].

III. 10. ADDITIFS À BASE DE PLANTES

De nombreux additifs sont utilisés aujourd'hui dans les bains électrolytiques. Cependant, la plupart de ces substances sont toxiques pour l'être humain et néfastes pour l'environnement, comme exemple le furfurale et la thiourée qui sont des additifs très toxiques utilisés dans les bains de zincage [101, 120-123]. La toxicité de ces composés, se manifeste durant la synthèse ou l'application. Par conséquent, de nombreuses études ont été menées dans le but de trouver un moyen de remplacer ces produits synthétiques par d'autres respectueux de l'environnement. D'après ces études, les additifs d'origine naturelle présentent de bonne qualité de dépôt et de résistance à la corrosion [21-23, 124-127]. Tableau I.4 montre quelques études menées sur l'évaluation des additifs à base de plante.

Tableau I.4 : Des additifs à base de plante.

Plante	Bain électrolytique	Métal exposée	Milieu de teste de corrosion	Efficacité maximale %	Référence
<i>Manihot esculenta C</i>	Solution acide de chlorure de zinc	Acier doux	0.5M HCl	64.57	[21]
<i>Daphne gnidium L</i>	Watts	Cuivre	/	/	[23]
<i>Ananas comosus</i>	Solution acide de chlorure de zinc	Acier doux	Eau de mer	59.52	[124]
<i>Nicotiana tobaccum</i>				70.88	[125]
<i>Saccharum officinarum</i>				50.07	[126]
<i>Saccharum officinarum</i> + <i>Nicotiana tobaccum</i> + <i>Ananas comosus</i>				74.65	[127]
<i>Saccharum officinarum</i> + <i>Ananas comosus</i>				78.17	[22]
<i>pineapple</i>				Eau du robinet	39.74
	3.5% NaCl	51.77			
	3% HCl	35.38			

IV. QUELQUES PRODUITS COMMERCIAUX DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION À BASE DE PLANTES

- ✓ La société BioCortec, l'un de ces produits BioPouch, une matière de protection contre la corrosion sans danger pour l'environnement, est un inhibiteur de corrosion « vert » révolutionnaire en phase vapeur. Il vise à protéger les pièces métalliques dans un espace non aéré. Testé selon la norme NACE TM0208-2008 et conforme aux directives RoHS (Figure I.32.a).
- ✓ La société XCP, l'un de ces produits XCP™ professionnel, spray de maintenance, lubrification et protection contre la rouille, leader sur le marché. Développé à l'origine pour des applications industrielles, maintenant disponible dans les marchés du commerce et de la vente au détail. Certifié selon ISO 9001(Figure I.32.b).
- ✓ La société EK-CryoFuel, l'un de ces produits EK-CryoFuel Solid Neon Green, contient des inhibiteurs de corrosion synergiques destinés à protéger les métaux couramment rencontrés dans les systèmes de refroidissement. Il a été testé conformément à la norme ASTM D1384 et s'est avéré conforme aux normes de corrosion pour le cuivre, le laiton, l'aluminium et l'acier inoxydable (Figure I.32.c).



Figure I.32 : Quelques produits de protection contre la corrosion à base de plantes.

V. GÉNÉRALITÉS DES DEUX PLANTES *Taxus baccata L* ET *Cedrus atlantica*

V. 1. *Taxus baccata L*

Taxus baccata communément appelée l'if, est une espèce de conifères de la famille des Taxaceae. L'if est un arbre qui mesure de 12 à 15 mètres de hauteur et peut atteindre 20 mètres de haut. L'écorce de l'arbre va du brun à un brun rougeâtre (parfois très foncé voire pourpre). L'écorce est assez fine et se détache généralement en fines écailles. Les feuilles sont des aiguilles souples, plates de couleur vert foncé dessus et vert plus clair dessous, elles mesurent généralement entre 20 et 35 mm (Figure I.33) [128].

L'if est une espèce dioïque : Les fleurs des pieds mâles, jaunâtres produisent au printemps un pollen jaune et abondant. Les fleurs des pieds femelles sont verdâtres et forment des fruits charnus, rouge vif. Seule la chair du fruit de cette espèce n'est pas toxique [129].

La toxicité de l'if est due à un mélange d'alkaloïdes : taxoïdes, diterpènes cycliques, taxine A, B, C, paclitaxel, 10-désacétylbaccatine III, taxiphilline, cephalomannine, etc. En plus de ces derniers, une centaine de composés ont été isolés chez l'if : paclitaxel, 10-deacetylpacitaxel, cephalomannine, 10-deacetylcephalomannine, taxcultine, taxusin, baccatin VI, baccatin III, taxine B, isotaxine B, 2-deacetyltaxine A, 10-deacetylbaccatin III, 10-deacetylbaccatin V, 7-xyloside-10-deacetylpacitaxel, 10-deacetyltaxol, 7-epi-10-deacetylpacitaxel, betuloside, sciadopitysin, ginkgetin and sequoiaflavone [32, 130-133].



Figure I.33 : Illustration des différents organes de l'if (*Taxus baccata* L) [128].

Originnaire du nord de l'Afrique, d'Asie Mineure et d'Europe, c'est une espèce assez répandue dans les forêts et les plaines humides et de basse altitude. Il est souvent utilisé dans les parcs et jardins comme petit arbre d'ornement [129].

En Algérie, l'if est présent dans les forêts des hautes montagnes calcaires et siliceuses bien humidifiées, souvent localisé dans les ravins humides et les milieux ombrés de l'Atlas entre les altitudes 500 à 2500m de Blida, Djurdjura, Aurès et Babors d'où on récolte l'espèce sujet de notre travail [134].

Le taxol qui est un alcaloïde extrait de *Taxus baccata* est largement utilisé dans les hôpitaux et les cliniques, notamment dans le traitement des cancers de l'ovaire, du sein et du poumon [135].

V. 2. Cedrus atlantica

Cèdre de l'atlas, *Cedrus atlantica*, est un magnifique conifère persistant, de la famille des Pinacées. C'est une espèce endémique des montagnes de l'Afrique du nord exactement au

Maroc et en Algérie. En Algérie, les cédraies algériennes occupent une superficie de 30 400 ha et sont réparties sur deux blocs [136] :

- ✓ Au niveau de l'Atlas Tellien.
 - Les cédraies de Djurdjura (Tala Guilef, Tikjda et Ait Ouabaine) avec 2000ha.
 - La cédraie des Babors, avec 500 ha.
 - La cédraie de Chrea avec 1000 ha.
 - La cédraie de Theniet-El-Had avec 1000 ha.
- ✓ Au niveau de l'Atlas saharien, le cèdre est en régression drastique dans les Monts de Hodna (8000 ha), à Belezma avec (5000 ha) et dans les Aurès (5000 ha).

Cet arbre, à la cime large et conique, avec des branches très espacées, présente souvent une cime aplatie à l'âge adulte. Plus imposant que les autres espèces de Cèdres, il peut mesurer jusqu'à 40 m de haut. L'écorce est gris clair, plus foncée sur les vieux arbres et fissurée en plaques écailleuses. Les feuilles sont aciculaires, à pointe aigüe et de couleur gris vert à vert foncé, translucides à l'extrémité. *Cedrus atlantica* est une espèce monoïque, les fleurs sont dressées en groupes séparés, de couleur jaune pour les mâles et verte pour les femelles. Le jeune cône est de forme ovoïde et mesure 2 à 3 cm. Les cônes mûrs sont en forme de tonneau, avec un sommet légèrement creusé (parfois rempli de résine) et mesurent environ 8 cm de long. Leur couleur varie du vert pourpre au pourpre brun. Au bout de 2 ou 3 ans, les cônes achèvent leur maturité et se désarticulent sur l'arbre pour libérer des graines munies d'aile triangulaire (Figure I.34) [134, 137].



Figure I.34 : Illustration des différents organes de *Cedrus atlantica* [134, 137].

L'huile essentielle de *Cedrus atlantica* possède des propriétés anti-inflammatoires, antiseptiques, cicatrisantes et antifongiques, il est également utilisé en parfumerie,

cosmétologie [138] et antimicrobiens. La cellulose et ses dérivées extraite de l'écorce est utilisée dans le traitement des bronchites, de la toux et des indigestions [139].

Les constituants chimiques de *Cedrus atlantica* sont regroupés ci-dessous selon Agrawal [140]:

- ✓ **Simple Cétones :** En 1902, et pour la première fois la cétone et la cadinene sont isolées par Grimal.
- ✓ **Terpenoïdes :** Norin et winell (1971) ont reporté que l'extrait d'éther des cônes de *C. atlantica* est composé de cinq acides résiniques déférents qui sont : l'abiétique, le neoabiétique, le dehydroabiétique, le levoperaique et l'acide palustrique.
- ✓ **Flavonoïdes :** le bois, l'écorce et les aiguilles de *Cedrus atlantica* contiennent le taxifolin et ses 3'-O-glucoside.

*Chapitre II :
Matériels
et méthodes*



La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation de plusieurs méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la dissolution d'un métal.

En plus de la méthode gravimétrique qui repose sur la détermination de la perte en poids au cours du temps reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est dans l'état spontané. Les méthodes électrochimiques présentent une sensibilité et une précision remarquables. L'utilisation de ces méthodes est courante voir indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion. Dans ce chapitre nous décrivons les matériels et les techniques utilisées.

I. MATÉRIELS

I. 1. MATÉRIEL VÉGÉTAL

I. 1. 1. Récolte du matériel végétal

Les tiges et les feuilles de *Taxus baccata* ont été récoltées en avril 2016 à Babor (altitude 2000m), en Petite Kabylie à l'extrémité nord de la wilaya de Sétif, en Algérie.

Les tiges et les feuilles de *Cedrus atlantica* ont été récoltées en septembre 2017 à Megress (altitude 1450 - 1600m), localisé à une vingtaine de kilomètres au nord-ouest de Sétif, en Algérie.

I. 1. 2. Extraction

A. Extraction des polyphénols

Les tiges et les feuilles de deux plantes sont coupées en petits morceaux, elles sont ensuite extraites par macération dans un mélange Méthanol-Eau à chaud (7/3 : V/V) pendant 24 heures. Cette opération est répétée trois fois. Les diverses fractions récupérées sont ensuite réunies et évaporées sous pression réduite à une température inférieure à 70 °C jusqu'à l'obtention d'un résidu sirupeux. Ce dernier est repris par de l'eau bouillante, une décantation pendant trois nuits permet l'élimination de la chlorophylle. Le mélange filtré est soumis à une extraction liquide-liquide en utilisant plusieurs solvants séparément dans une séquence de polarité croissante en partant du dichlorométhane, acétate d'éthyle et le *n*-butanol, où la phase organique est récupérée pour chaque solvant. Les dernières solutions ont été évaporées à sec en utilisant un évaporateur rotatif pour obtenir les extraits désirés [141].

B. Extraction des alcaloïdes totaux

L'extraction des alcaloïdes est réalisée sur 1 Kg des tiges et des feuilles de *Taxus baccata*. Les parties séchées, broyées sont humectées par 500 ml d'ammoniaque à 28% diluée de moitié qui déplace les alcaloïdes de leurs combinaisons salines. Les bases ainsi libérées sont ensuite solubilisées le dichlorométhane. On réalise ensuite une évaporation à pression réduite pour obtenir un extrait concentré. Ce dernier subit une extraction classique des alcaloïdes en passant d'un milieu acide à un milieu basique, permettant l'obtention d'une phase organique contenant les alcaloïdes totaux [142].

I. 2. MATÉRIAUX

Lors de l'étude de l'inhibition de la corrosion, un acier au carbone de nuance API 5L-X60 ayant une composition en % de poids (0.26 de C, 1.35 de Mn, 0.03 de P, 0.03 de S et le reste Fe) a été utilisé. Des spécimens de 1 cm x 1 cm x 1 cm de dimensions ont été préparés pour les mesures de perte en poids. Pour les mesures électrochimiques, un des spécimens a été incorporé dans une résine époxy en laissant une surface d'exposition de 1cm². Tandis que pour l'électrodéposition, les essais ont été réalisés sur un acier doux de nuance E24-2 ayant une composition chimique en % de poids (C, 0,17 ; Mn, 0,6 ; P, 0,035 ; S, 0,035; Si, 0,04 ; Al, 0,02 à 0,05 ; N, 0,01 ; Fe restant). Des plaques de 2 cm x 6 cm x 0.1 cm de dimension ont été recouvertes de résine époxy en laissant une seule surface d'exposition. Les plaques ont été marquées à une extrémité de 4 cm de long pour l'électrodéposition du zinc (99,91%). Avant chaque expérience, les surfaces de tous les échantillons étaient abrasées mécaniquement à l'aide de différents types de papier émeri au carbure de silicium, nettoyées à l'acétone, puis rincées à l'eau distillée pour être séchées.

I. 3. MILIEU CORROSIF

Deux milieux agressifs ont été utilisés pour évaluer la corrosion. Le premier une solution acide HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations des extraits investigués. Tandis que la deuxième est un milieu marin.

I. 4. BAINS D'ÉLECTRODÉPOSITION

La solution de chlorure pour le revêtement était un mélange de ZnCl₂ (65 g/l), KCl (200 g/l), H₃BO₃ (20 g/l) et différentes concentrations d'extraits de *Taxus baccata* et *Cedrus atlantica* (1 g/l à 1,6 g/l) [143].

II. MÉTHODES

II. 1. ÉTUDE GRAVIMÉTRIQUE

Cette méthode est très simple elle ne nécessite pas un appareillage important, elle nécessite juste une balance analytique pour mesurer la perte en poids (Δm) résultant sur un échantillon de surface (S), pendant un temps d'immersion (t) dans une solution corrosive maintenue à température constante.

La vitesse de la corrosion est calculée par la relation suivante [17] :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{St} \quad (1)$$

Avec $\Delta m = m_1 - m_2 \quad (2)$

Où :

m_1 : Masse de l'échantillon avant l'essai en mg.

m_2 : Masse de l'échantillon après l'essai en mg.

S : Surface de l'échantillon en (cm^2).

t : Temps d'immersion d'échantillon dans la solution en (h).

V_{corr} : Vitesse de corrosion ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$).

L'efficacité inhibitrice est donnée par la relation suivante [15] :

$$EI(\%) = \frac{V_{corr}^0 - V_{corr}^{inh}}{V_{corr}^0} \quad (3)$$

Où V_{corr}^0 et V_{corr}^{inh} représentent respectivement les vitesses de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur testé.

Néanmoins cette méthode ne permet pas d'accéder à des paramètres cinétiques, elle ne permet pas aussi l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion. Le recours donc à des techniques électrochimiques s'avère nécessaire pour compléter l'étude de la corrosion et l'inhibition contre la corrosion.

II. 2. TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES

II. 2. 1. Suivi du potentiel en circuit ouvert (O.C.P)

Le principe général de cette technique, réside dans le suivi de potentiel d'abandon au repos, encore appelé potentiel libre (E_{ocp}), en fonction du temps d'immersion d'une électrode dans une solution électrolytique. Cette technique est simple et permet d'apporter des informations préliminaires sur la nature des processus, qui se produisent à l'interface métal/électrolyte (corrosion, formation d'une couche passive...etc). Ainsi, elle permet de déterminer le temps minimal nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et les diagrammes d'impédances électrochimiques. Cette mesure est effectuée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (ECS). Le suivi de potentiel en circuit ouvert (OCP) est la seule technique, qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié [48].

II. 2. 2. Courbes de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion (E_{corr}). Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensité-potentiel $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ ainsi obtenues constituent les courbes de polarisation.

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...). Étant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion [144].

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

A. Cinétique d'activation ou transfert de charge

Ce premier cas est vérifié quand la réaction se produisant à l'interface électrode/électrolyte n'entraîne pas de changement important de concentration des espèces électroactives dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique. Dans ce cas, la relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode η ($\eta = E - E_{corr}$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de *Butler-Volmer* [145] :

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left[\exp\left(\frac{2.303}{b_c} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2.303}{b_a} \eta\right) \right] \quad (4)$$

Où I_a et I_c sont les densités des courants partiels anodique et cathodique, I_{corr} le courant de corrosion, b_a et b_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique en représentation $\log I = f(E)$; avec :

$$b_a = \frac{2.303.RT}{\alpha nF} \text{ et } b_c = \frac{2.303.RT}{(1 - \alpha)nF} \quad (5)$$

Où F est la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons transférés, et α le coefficient de transfert de charge. Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (> 100 mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient négligeable, dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Volmer, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel :

$$\log I = a + \frac{\eta_i}{b_i} \text{ (pour les branches anodique (i = a) et cathodique (i = c))} \quad (6)$$

Où a est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion (Figure II.1).

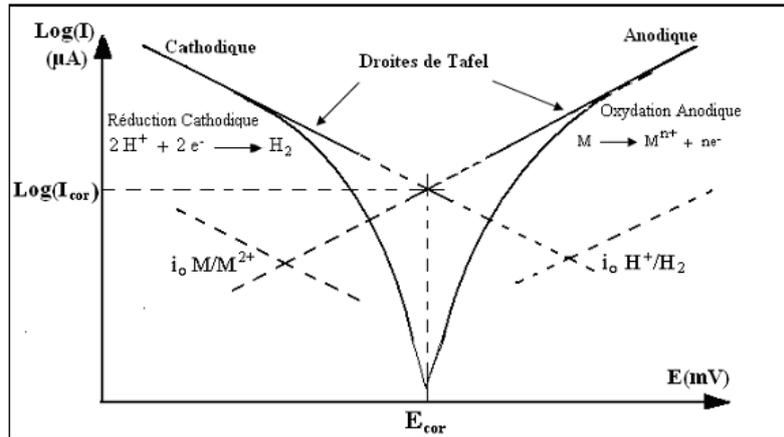


Figure II.1 : Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel.

B. Cinétique de diffusion ou transport de matière (polarisation de concentration)

Elle intervient lorsque la vitesse de diffusion d'une molécule ou d'un ion vers l'électrode limite la vitesse de réaction à l'électrode. Ce phénomène est rencontré notamment en milieu aéré où la consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte n'est pas totalement compensée par le flux d'oxygène dissous venant du cœur de la solution. La réaction est alors limitée par le transport de matière. Dans ce cas, les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L (Figure II.2), le courant de corrosion est directement proportionnel à la quantité d'oxygène dissous dans la solution :

$$I_{corr} = I_L = \frac{nFC_{O_2}D_{O_2}}{\delta 10^{-3}} \quad (7)$$

Avec :

C_{O_2} : Concentration en oxygène dissous de la solution (mol/l).

D_{O_2} : Coefficient de diffusion (cm²/s).

δ : Épaisseur de la couche de diffusion (cm).

n : Nombre d'électrons mis en jeu (coefficient stœchiométrique des électrons dans la réaction d'électrode).

F : Constante de Faraday 96485 C/mol.

La vitesse de corrosion est alors égale à la densité du courant limite de diffusion ; elle est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode [146].

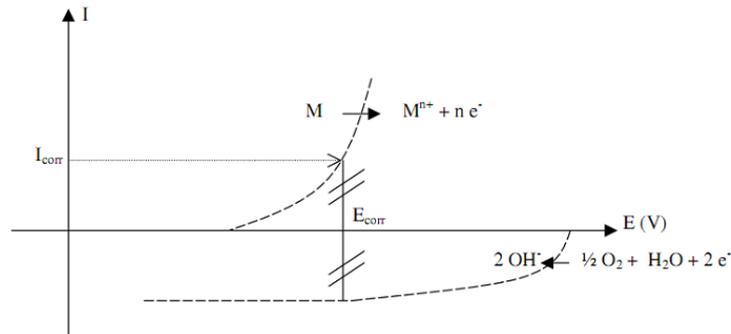


Figure II.2 : Contrôle de la réaction électrochimique de corrosion par un processus de transfert de matière (diffusion de l'oxygène dissous par exemple)

C. Cinétique mixte

Grâce à une correction de la diffusion à l'aide de la formule :

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I'} + \frac{1}{I_L} \quad (8)$$

où I est le courant mesuré, correspondant au processus mixte d'activation diffusion, I' le courant corrigé de la diffusion et I_L le courant limite de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et I_{corr} est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure [146].

II. 2. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global se déroulant à l'interface électrode/électrolyte qui y prennent place en termes de circuits électriques équivalents. Ces circuits ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption,...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité, ...) qui sont placés en parallèle et/ou en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction, on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents.

Le principe de cette technique consiste à appliquer un signal sinusoïdal en potentiel (ou en courant) de faible amplitude à un système électrochimique et à suivre la réponse sinusoïdale en courant (ou en potentiel), pour fréquences du signal de perturbation. Le courant est déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel. En régime potentiostatique la perturbation suit l'équation :

$$E(t) = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (9)$$

Avec : $\omega = 2\pi f \quad (10)$

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

Si l'amplitude ΔE reste suffisamment petite pour satisfaire la condition de linéarité, l'expression du courant s'écrira :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(\omega t + \varphi) \quad (11)$$

Généralement, il existe deux façons de représenter les diagrammes d'impédance électrochimique, ce qui nous concerne consiste à les tracer dans le plan complexe de Nyquist en coordonnées cartésiennes en plaçant les valeurs de $Z_{R_e}(\omega)$ en abscisses et $-Z_{I_m}(\omega)$ en ordonnées. L'interprétation des diagrammes dans le plan de Nyquist permet d'identifier le mécanisme de corrosion du système et lorsque des processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent proposé permet de modéliser ces diagrammes. Parmi les interprétations des diagrammes de Nyquist on site :

- ✓ Un simple système de corrosion sous contrôle de transfert de charge est décrit par un simple circuit équivalent dit de Randles (Figure II.3). Dans ce cas l'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist [147].

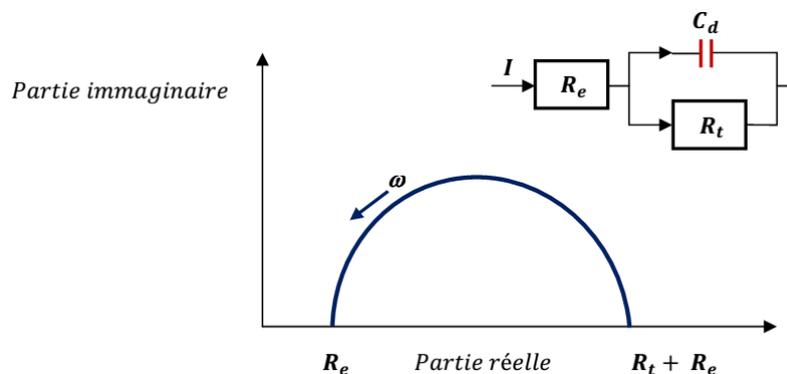


Figure II.3 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.

Avec :

R_e : Résistance de l'électrolyte de conductivité finie.

R_t : Résistance de polarisation.

C_d : Capacité de la double couche.

- ✓ Dans certains cas, la modélisation par un circuit électrique équivalent de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode. Les sites de réaction ne sont pas alors uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati (Figure II.4). La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE) qui est représentée par la valeur n qui est le paramètre d'écart du CPE ($0 \leq n \leq 1$) [148].

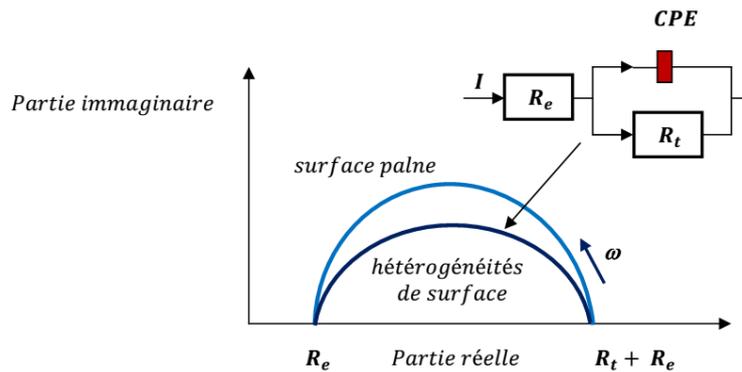


Figure II.4 : Représentation dans le plan de Nyquist de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.

- ✓ Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de métal, l'impédance dans le plan de Nyquist est représentée par une boucle capacitive liée au transfert de charge pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (Figure II.5). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple). Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche C_d) en parallèle avec l'impédance de diffusion (l'impédance de Warburg) W montée en série avec la résistance de transfert de charge R_t [147].

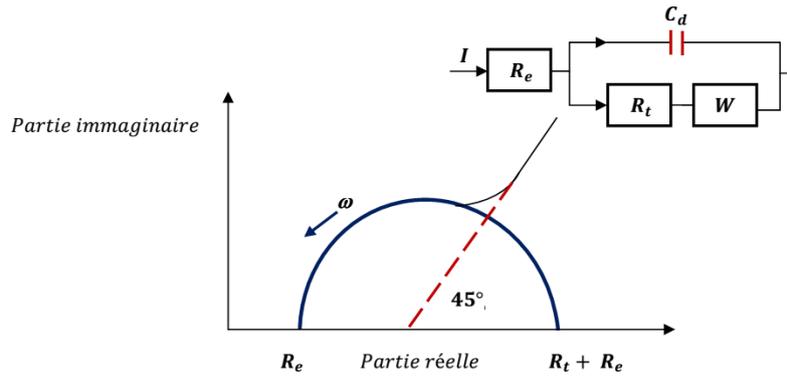


Figure II.5 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.

- ✓ Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, présente une droite de diffusion en hautes fréquences qui forme un angle de 22.5° avec l'axe des abscisses (Figure II.6) [149].

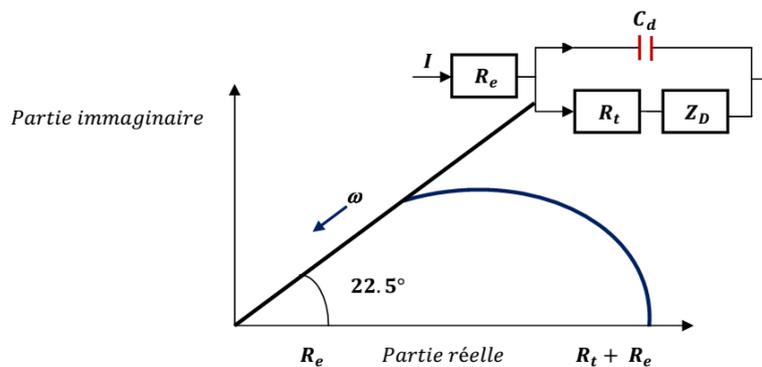


Figure II.6 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.

L'impédance de Warburg W est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion notée Z_D à travers des pores macroscopiques. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche [150].

- ✓ Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste, sur le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (Figure II.7). Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles [151].

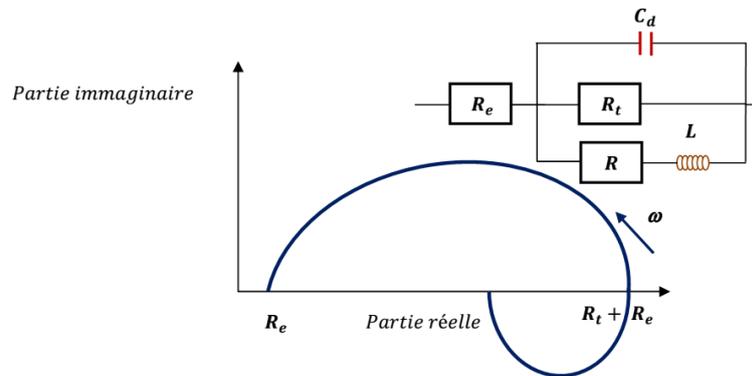


Figure II.7 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive, présente en basses fréquences, signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

Dans le présent travail toutes les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat Radiometer PGZ301 avec un logiciel Volta Master 4, dans une cellule classique (en verre pyrex d'une contenance de 200 ml) à trois électrodes, une électrode de travail (acier API 5L X60), une électrode de référence au calomel saturé (ECS) couplée à un capillaire fin dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail afin de minimiser la contribution ohmique, et une contre-électrode inerte chimiquement (en platine). Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant. Le système a été connecté à un ordinateur. Avant la mesure, l'électrode de travail est plongée dans la solution d'essai au potentiel en circuit ouvert pendant 1 heure pour atteindre un état stable. Notons qu'un bain thermostaté a été utilisé pour maintenir la température de la solution à la valeur désirée (Figure II.8). Pour tracer les courbes, traiter et analyser les mesures électrochimiques, tous les résultats sont transférés du logiciel Volta Master 4 à ORIGIN 6.0 (logiciel de traitement et d'analyse de données scientifiques).

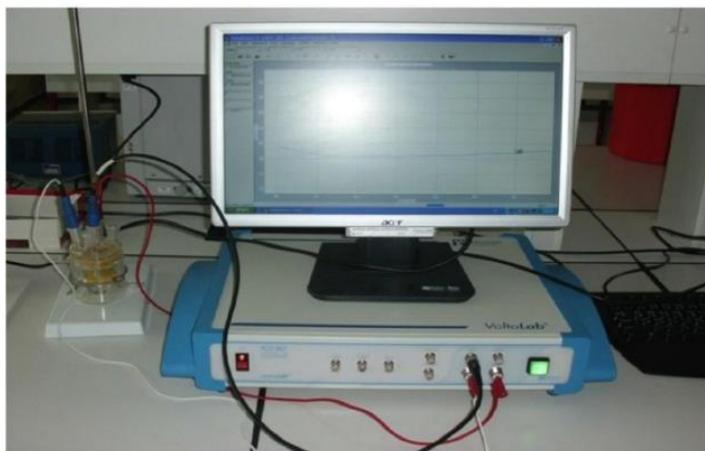


Figure II.8 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.

II. 3. CALCUL DE LA CHIMIE QUANTIQUE

Afin d'optimiser la géométrie des molécules responsables de l'inhibition, divers calculs quantique ont été réalisés à l'aide du module DMol3 non corrompu dans le logiciel "Materials Studio 7.0 Software" [152]. En plus, différents paramètres quantiques tels que les analyses de l'énergie d'orbitale moléculaire la plus élevée (E_{HOMO}), l'énergie d'orbitale moléculaire la plus basse occupée (E_{LUMO}) et du gap d'énergie (ΔE) ont été réalisés à l'aide de la base de double polarisation numérique (DNP) approximation de gradient (GGA) fonctionnelle de l'échange de Becke plus corrélation Lee – Yang – Parr (BLYP) [153]. Le modèle COSMO a été inclus pour étudier l'effet du solvant (solution aqueuse).

II. 4. SIMULATIONS DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE (SMD)

La simulation de la dynamique moléculaire des extraits a été réalisée à l'aide d'une boîte de simulation ($25.10 \times 25.10 \times 34.55 \text{ \AA}$) avec des conditions aux limites périodiques en utilisant le module "Discover" dans le Software "Materials studio 7.0" (from Accelrys Inc) [154-156]. La simulation a été réalisée à 298 K avec un temps de simulation de 50 ps en utilisant le champ de force COMPASS [157]. L'énergie d'interaction $E_{interaction}$ entre la surface de Fe et la molécule d'inhibiteur et l'énergie de liaison ont été calculées à l'aide des équations suivantes [158].

$$E_{interaction} = E_{totale} - (E_{surface+H_2O} + E_{inhibiteur}) \quad (12)$$

$$E_{liaison} = -E_{interaction} \quad (13)$$

Où E_{totale} est défini comme l'énergie totale du système entier, $E_{surface+H_2O}$ est définie comme l'énergie totale des molécules de surface et d'eau de Fe et $E_{inhibiteur}$ est l'énergie de la molécule d'inhibiteur adsorbée à la surface.

II. 5. ÉPAISSEUR DE REVÊTEMENTS

Pour une mesurer non destructive, rapide et précise de l'épaisseur de la couche déposée, l'ElektroPhysik (eXacto) qui est un petit appareil de poche a été conçu. Cet appareille convienne parfaitement pour l'électrodéposition, l'industrie automobile, la construction navale et aéronautique (Figure II.9).



Figure II.9 : Photographie de l'Elektro-Physik (eXacto).

II. 6. BRILLANCEMÈTRE

Pour une mesurer non destructive, rapide et précise de la brillance l'appareil de Poly Gloss Meter a été conçu (Figure II.10). La brillance est l'une des propriétés optiques d'une surface, on la voit lorsque la lumière arrive directement sur une surface puis réfléchi (Figure II.11). La brillance est mesurée en gloss units (GU). Une mesure de brillance doit être effectuée au moins à trois endroits différents sur un objet à mesurer. L'écart maximum de mesure ne doit pas excéder 5 unités (GU) sinon il est nécessaire de reprendre deux mesures supplémentaires. Le résultat correspond à la moyenne des mesures exprimées en unités (GU).

Les angles de mesure sont : 20° Haut brillant / 60° Semi brillant ou satiné / 85° Mat. Cette mesure de brillance répond aux normes ASTM D 523, ASTM D 2457, BS 3900, NF EN ISO 2813 et DIN 67530. Si l'on mesure une surface (mate par ex.) on doit effectuer trois mesures sur la pièce. Exemple : Si les résultats des trois mesures sont 24.1, 27.4 et 25.7 l'écart entre les deux mesures extrêmes est de $27.4 - 24.1 = 3.3$. Il se situe dans la limite de 5 unités GU, on calcule alors la moyenne $24.1 + 27.4 + 25.7 = 77.2 / 3 = 25.7$ GU, cette valeur est le niveau de brillance de la pièce. Si les résultats des trois mesures sont 24.1, 30.2 et 28.4 l'écart

entre les deux mesures extrêmes est de $30.2 - 24.1 = 6.1$. Il se situe en dehors de la limite des 5 unités, on doit remesurer deux endroits supplémentaires de la pièce (mesure 4 = 29.4 / mesure 5 = 27) on calcule alors la moyenne des cinq mesures $24.1 + 30.2 + 28.4 + 29.4 + 27.4 = 139.5 / 5 = 27.9$ GU.



Figure II.10 : Photographie de Poly Gloss meter.

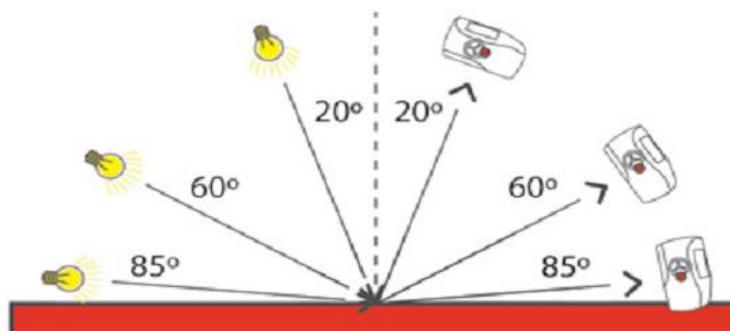


Figure II.11 : Les différents angles de la réflexion de la lumière de Poly Gloss meter.

La lecture de la brillance sur l'appareil se fait par l'angle et selon le tableau II.1.

Tableau II.1 : La lecture de la brillance.

Sélection de la géométrie	Unité GU	Degré de brillance
Haut brillant 20°	70-100	Surface très brillante à peu brillante
Semi brillant ou satiné 60°	10-70	Surface satinée à mate
Brillant très faible 85°	0-10	Surface mate à mat profond

II. 7. MICROSCOPE OPTIQUE

Les observations optiques de surface de métal ont été réalisées avec un microscope optique LEICA DMLP permettant des grossissements de 4 à 50 fois (Figure II.12). Un capteur numérique monté sur ce microscope permet de visualiser les différentes microstructures de nos pièces.



Figure II.12 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.

II. 8. MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

La microscopie électronique à balayage est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de références JEOL JSM-6360LV (Figure II.13). Ce dernier est un microscope à haute résolution et a notamment permis les observations fines des microstructures et des zones de contact après les essais tribométriques. Il est équipé d'un canon à émission de champ, permettant une excellente résolution jusqu'aux basses tensions d'accélération, ce qui permet de pouvoir observer des échantillons non conducteurs sans métallisation. Pour certaine analyse, les échantillons non conducteurs ont été préalablement métallisés à l'or. La tension d'accélération utilisée était de 25 kV.

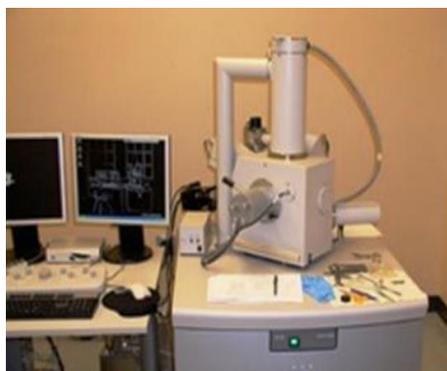


Figure II.13 : Dispositif microscopique à balayage : JEOL JSM-6360LV.

Résultats expérimentaux





*Chapitre III : Evaluation
des extraits
de plantes comme
inhibiteurs
de corrosion*

Ce chapitre est consacré à l'évaluation des extraits de deux plantes *Taxus baccata* et *Cedrus atlantica* comme inhibiteurs de corrosion de l'acier API 5L-X60 en milieu HCl 1M. Afin de réaliser cette étude, nous avons fait appel aux méthodes non électrochimiques et électrochimiques. Dans le but d'avoir une idée sur la morphologie des surfaces des aciers la microscopie électronique à balayage et le microscope optique ont été utilisés. De plus, des paramètres de la chimie quantique ont été calculés pour corréler les propriétés électroniques avec leurs comportements d'absorption et d'inhibition.

I. ÉTUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE LA CORROSION DE L'ACIER API 5L X60 EN MILIEU HCl 1M PAR LES EXTRAITS DE PLANTE "*Taxus baccata*"

I. 1. ÉTUDE GRAVIMÉTRIQUE

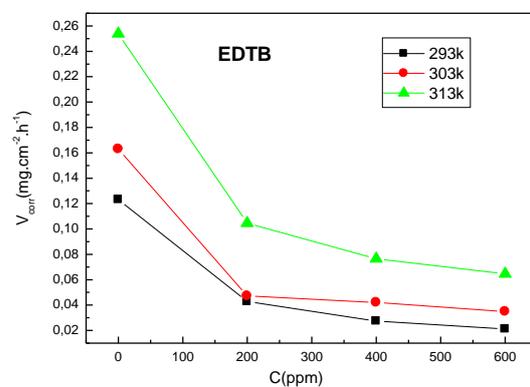
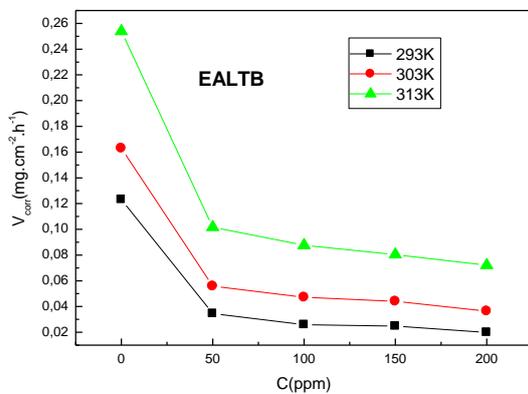
I. 1. 1. Influence de la concentration des extraits et de la température sur la vitesse de corrosion

L'évaluation de la vitesse de corrosion à partir des mesures de perte en poids est une approche pour la caractérisation de l'inhibition de la corrosion des échantillons de l'acier API 5L-X60 en milieu acide chlorhydrique 1M HCl. Les échantillons ont été pesés et mis en suspension dans des solutions stagnantes aérées sans et avec l'ajout des différentes concentrations des extraits de plante *Taxus baccata* comme inhibiteurs pendant 2 h, dans un intervalle de température allant de 293 à 313 K. Après cela, les échantillons ont été prélevés, rincés séparément à l'eau bidistillée, puis à l'acétone, lavés une deuxième fois à l'eau bidistillée, séchés et pesés à nouveau.

Le tableau III.1 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice (EI %) en absence et en présence des extraits de plante *Taxus baccata* (EALTB, EDTB, EATB et EBTB), testés séparément comme inhibiteur de corrosion à différentes concentrations.

Tableau III.1 : Influence de la concentration des extraits de *Taxus baccata* sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (293, 303 et 313K).

C (ppm)	Température									
	293K			303K			313K			
	V_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	EI(%)	V_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	EI(%)	V_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	EI(%)	
0	0.1232	-	-	0.1630	-	-	0,2538	-	-	
EALTB	50	0.0345	0.7199	71.99	0.0558	0.6579	65.79	0.1016	0.5997	59.97
	100	0.0259	0.7897	78.97	0.0472	0.7104	71.04	0.0876	0.6548	65.48
	150	0.0248	0.7987	79.87	0.0440	0.7300	73.00	0.0803	0.6836	68.36
	200	0.0199	0.8385	83.85	0.0364	0.7767	77.67	0.0721	0.7159	71.59
EDTB	200	0.0428	0.6526	65.26	0.0472	0.6171	61.71	0.1045	0.5882	58.82
	400	0.0274	0.7769	77.69	0.0420	0.7423	74.23	0.0765	0.6958	69.58
	600	0.0211	0.8286	82.86	0.0349	0.7858	78.58	0.0646	0.7455	74.55
EATB	200	0.0665	0.4602	46.02	0.0949	0.4178	41.78	0.1559	0.3857	38.57
	400	0.0573	0.5349	53.49	0.0855	0.4755	47.55	0.1432	0.4357	43.57
	600	0.0489	0.6031	60.31	0.0787	0.5172	51.72	0.1313	0.4826	48.26
	700	0.0316	0.7435	74.35	0.0668	0.5902	59.02	0.1229	0.5157	51.57
	800	0.0256	0.8208	82.08	0.0588	0.6392	63.92	0.1106	0.5642	56.42
EBTB	200	0.0606	0.5081	50.81	0.0867	0.4681	46.81	0.1436	0.4342	43.42
	400	0.0537	0.5641	56.41	0.0782	0.5202	52.02	0.1276	0.4972	49.72
	600	0.0372	0.6980	69.80	0.0578	0.6454	64.54	0.1020	0.5981	59.81
	700	0.0278	0.7743	77.43	0.0433	0.7343	73.43	0.0970	0.6178	61.78



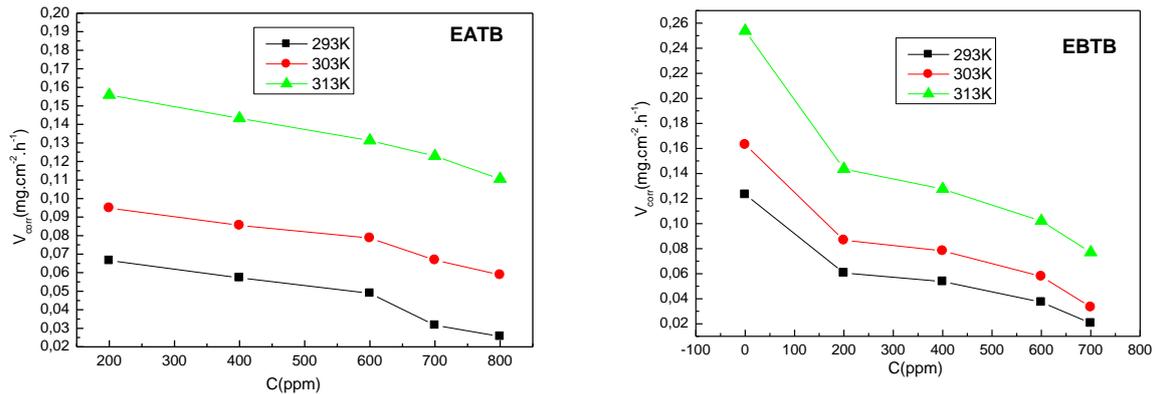
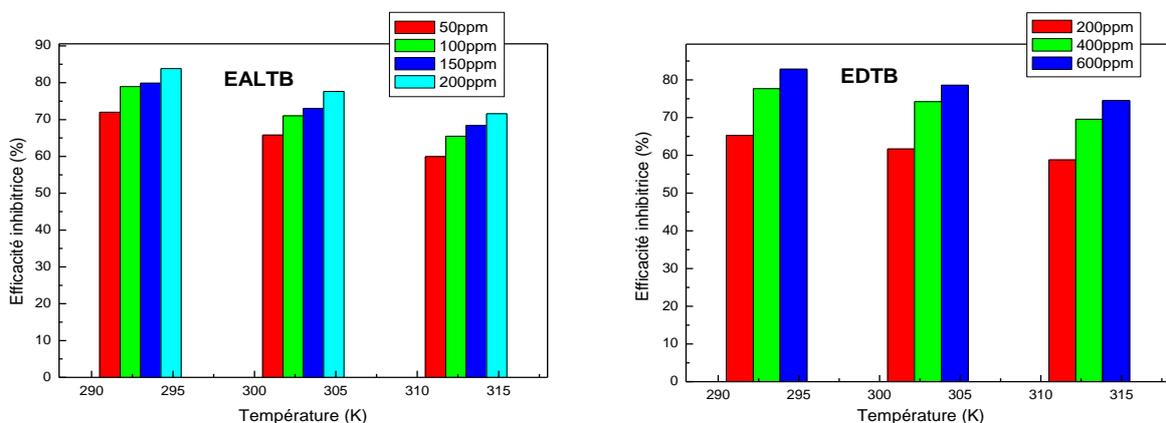


Figure III.1 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des extraits de *Taxus baccata* dans la solution 1M HCl à différentes températures.

L'examen des figure III.1 et III.2, et d'après une lecture attentive du tableau III.1 on constate que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration des extraits, par conséquent le taux de recouvrement et l'efficacité augmentent et atteignent des valeurs maximales à 293K de l'ordre de :

- ✓ 83.85 % en présence de 200 mg L⁻¹ de l'EALTB.
- ✓ 82.86 % en présence de 600 mg L⁻¹ de l'EDTB.
- ✓ 82.08 % en présence de 800 mg L⁻¹ de l'EATB.
- ✓ 77.43 % en présence de 700 mg L⁻¹ de l'EBTB.

Cela indique que les composés phytochimiques de ces extraits sont adsorbés sur la surface de l'acier et bloquent les sites actifs de la corrosion [159].



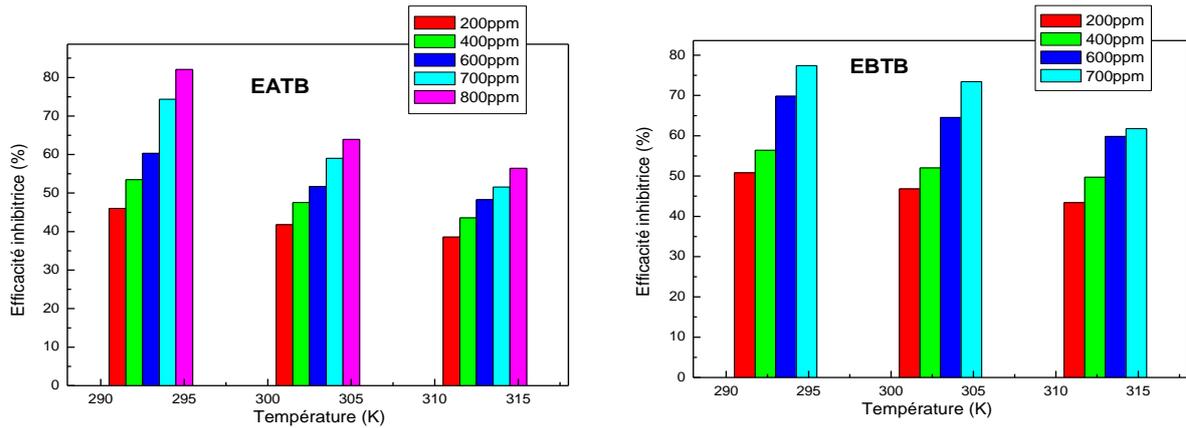


Figure III.2 : Effet de la température et de la concentration sur l'efficacité d'inhibition des extraits de *Taxus baccata* dans une solution HCl 1 M.

Le facteur de température est susceptible de modifier le comportement de l'acier API 5L-X60 dans le milieu acide. Elle modifie donc l'interaction métal-inhibiteur [160]. En effet l'augmentation de la température du milieu provoque une augmentation de la vitesse de corrosion et une diminution du taux de recouvrement de la surface métallique. Cela est dû à l'accélération du processus de dissolution de l'acier et à la désorption partielle des extraits de la surface de l'acier en augmentant la température [161-163]. Une diminution du pouvoir protecteur avec l'augmentation de la température est dû à une interaction faible entre les composés phytochimiques des extraits et la surface de l'acier, et que ce phénomène est réversible [164, 165]. En générale, on conclue que les extraits de *Taxus baccata* possèdent de bonnes propriétés inhibitrices, et afin d'avoir une idée sur l'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier, différents modèles d'isotherme ont été étudiés.

I. 1. 2. Isotherme d'adsorption

A. Modèle d'isotherme adapté à l'adsorption des extraits

Principalement, des informations de base sur l'interaction entre l'inhibiteur et la surface du substrat peuvent être fournies par les isothermes d'adsorption. Les données expérimentales ont été appliquées selon divers isothermes d'adsorption, notamment Freundlich, Langmuir et Temkin. Dans le présent travail, les résultats ont montré que le modèle de Langmuir avait le meilleur coefficient de corrélation (r^2), proche de l'unité pour toutes les températures considérées et tous les extraits de *Taxus baccata* [166, 167]. La figure III.3 montre l'isotherme de Langmuir pour les extraits à différentes températures testées.

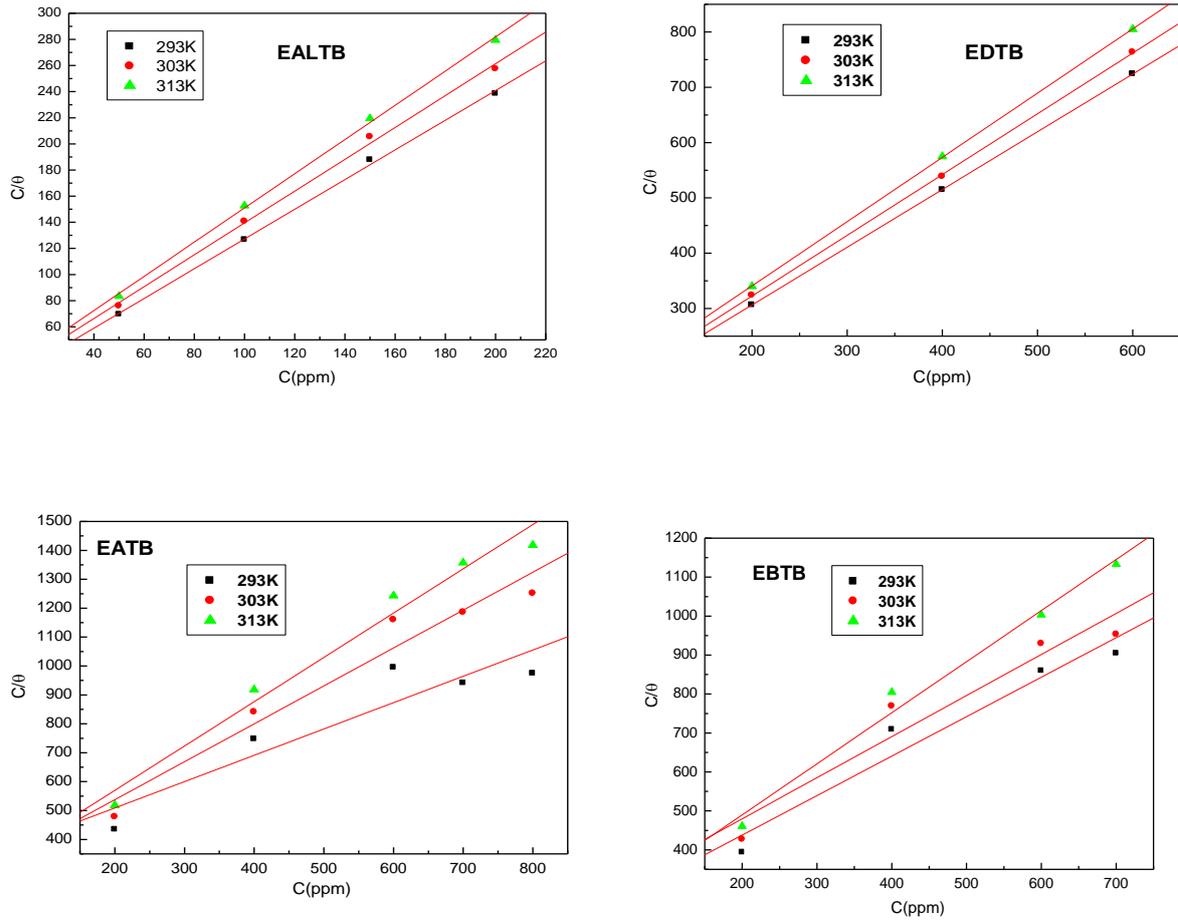


Figure III. 3 : Isotherme de Langmuir des extraits de *Taxus baccata* à différentes températures.

Les valeurs de la constante d'adsorption présentée dans le tableau III.2 sont déduisent facilement à partir des interceptes tracés des isothermes de Langmuir.

Tableau III.2 : Paramètres du coefficient de corrélation et la constante d'adsorption pour les extraits de *Taxus baccata*.

Extrait	Température (K)	r^2	k_{ads} (L.mg ⁻¹)
EALTB	293	0.998	0.0741
	303	0.996	0.0567
	313	0.998	0.0498
EDTB	293	1	0.0102
	303	0.999	0.0097
	313	0.999	0.0092
EATB	293	0.928	0.003797
	303	0.976	0.003632
	313	0.988	0.003059
EBTB	293	0.972	0.004390
	303	0.964	0.004249
	313	0.992	0.003718

La valeur de k_{ads} peut être prise comme indicateur de la force d'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal [168]. Les grandes valeurs de k_{ads} impliquent une adsorption plus efficace et donc une meilleure efficacité inhibitrice [169]. La constante d'adsorption k_{ads} à 293K d'EALTB, EDTB, EATB et EBTB est égale à 74.1, 10.2, 3.797 et 4.390 L/g respectivement en milieu HCl. Les valeurs de k_{ads} d'EALTB et EDTB sont élevées et les valeurs des EATB et EBTB sont légèrement élevées par rapport aux autres études des inhibiteurs efficaces en milieu acide pour la corrosion des aciers. Ces résultats sont en bonne concordance avec les valeurs d'efficacité inhibitrice [170, 171] et impliquent qu'une grande quantité des molécules des extraits ont été adsorbées à la surface d'acier API 5L X60 exceptionnellement dans l'EALTB et l'EDTB conduisant à un recouvrement de grande surface d'acier. La diminution des valeurs de k_{ads} lorsque la température augmente peut s'expliquer par une désorption des composants adsorbés à la surface de l'acier [19].

B. Paramètres thermodynamiques

L'enthalpie libre d'adsorption et la constante d'adsorption K_{ads} sont des grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption des extraits sur la surface de l'acier et qui sont reliés par la relation suivante [172].

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(C_{H_2O} K_{ads}) \quad (1)$$

Où R est la constante des gaz, T la température absolue et C_{H_2O} est la concentration en eau exprimée en $mg.L^{-1}$ avec une valeur approximative de 10^6 [14].

Les valeurs de l'enthalpie d'adsorption standard (ΔH_{ads}°) ont été obtenues à partir de l'équation de Van't Hoff [173] :

$$\frac{\delta \ln K_{ads}}{\delta T} = \frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT^2} \quad (2)$$

Cette équation peut être réécrite comme suit :

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + I \quad (3)$$

Où I est la constante d'intégration.

La variation de $\ln K_{ads}$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$ à différentes températures sont illustrés dans la figure III.4. Les valeurs de ΔH_{ads}° ont été calculées à partir de la pente ($\frac{-\Delta H_{ads}^{\circ}}{R}$) et sont présentes dans le tableau III.3.

L'entropie d'adsorption standard ΔS_{ads}° peut être calculée à partir de l'équation thermodynamique de Gibbs – Helmholtz ci-dessous [174] :

$$\Delta S_{ads}^{\circ} = \frac{\Delta H_{ads}^{\circ} - \Delta G_{ads}^{\circ}}{T} \quad (4)$$

Tous les paramètres thermodynamiques sont rassemblés dans le tableau III.3.

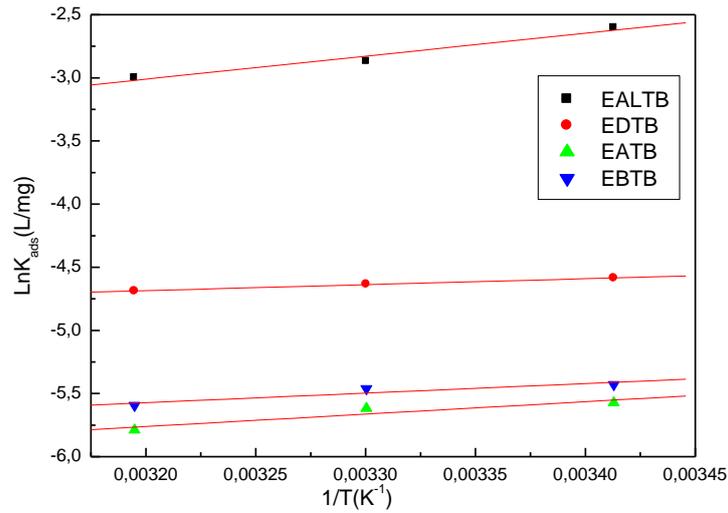


Figure III.4 : Variation de la constante d'adsorption en fonction de $1/T$ pour les extraits de *Taxus baccata*.

Tableau III.3 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption des extraits de *Taxus baccata* sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution de 1M HCl.

Extrait	T(K)	$\Delta G_{ads}^{\circ} (KJmol^{-1})$	$\Delta H_{ads}^{\circ} (KJmol^{-1})$	$\Delta S_{ads}^{\circ} (Jmol^{-1}K^{-1})$
	293	-27.31		-41.57
EALTB	303	-27.57	-15.13	-41.06
	313	-28.15		-41.60
	293	-22.48		63.31
EDTB	303	-23.12	-3.93	63.33
	313	-23.75		63.32
	293	-21.45		45.29
EATB	303	-20.65	-8.18	41.15
	313	-19.55		36.32
	293	-20.43		48.26
EBTB	303	-21.05	-6.29	48.71
	313	-21.39		48.24

D'après le tableau III.3, les valeurs négatives de ΔG_{ads}° indiquent que l'adsorption des extraits étudiés sur l'acier était spontanée [175]. Généralement, les valeurs de ΔG_{ads}° voisines de -20 kJ.mol^{-1} ou moins négatives, sont liées à des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé cela indique que le mode d'adsorption est de type physique (physisorption), alors que celles proches de -40 kJ mol^{-1} ou plus négatives impliquent un transfert de charge entre les molécules organiques et la surface métallique, ceci dénote que le mode d'adsorption est de type chimique (Chimisorption) [176]. Dans notre étude, les valeurs obtenues de ΔG_{ads}° étaient comprises entre $-28,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $-19,55 \text{ kJ mol}^{-1}$, ce qui indique que les extraits étudiés sont physiquement adsorbés.

La valeur négative de ΔH_{ads}° des extraits montre que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier API 5L-X60 est exothermique [177]. Dans un procédé exothermique, l'adsorption chimique se distingue de l'adsorption physique par la valeur absolue de ΔH_{ads}° . Pour la chimisorption, elle s'approche de 100 kJ/mol tandis que pour la physisorption, elle est inférieure de 40 kJ/mol [178, 179]. Dans cette étude, les valeurs de ΔH_{ads}° sont inférieures de 40 kJ/mol . Ce qui confirme que l'adsorption des extraits à la surface de l'acier est de type physique.

Le signe négatif de l'entropie d'EALTB montre que le processus d'adsorption est accompagné par la diminution de cette dernière. Ceci peut être expliqué qu'avant l'adsorption de l'extrait sur l'acier, le degré de désordre des molécules inhibitrice est élevé, mais quand les molécules sont adsorbées sur la surface du substrat, il y a une diminution de désordre, c'est à dire une diminution de l'entropie [158]. Le signe positif de l'entropie d'adsorption des EDTB, EATB et EBTB peut s'expliquer par le fait que l'adsorption d'inhibiteur sur la surface de l'acier se produit via un processus de quasi-substitution entre les inhibiteurs et les molécules d'eau à la surface de l'électrode [17].

C. Paramètres d'activation du processus de corrosion

Les paramètres d'activation du processus de corrosion peuvent être calculés à partir d'équation d'Arrhenius [176] :

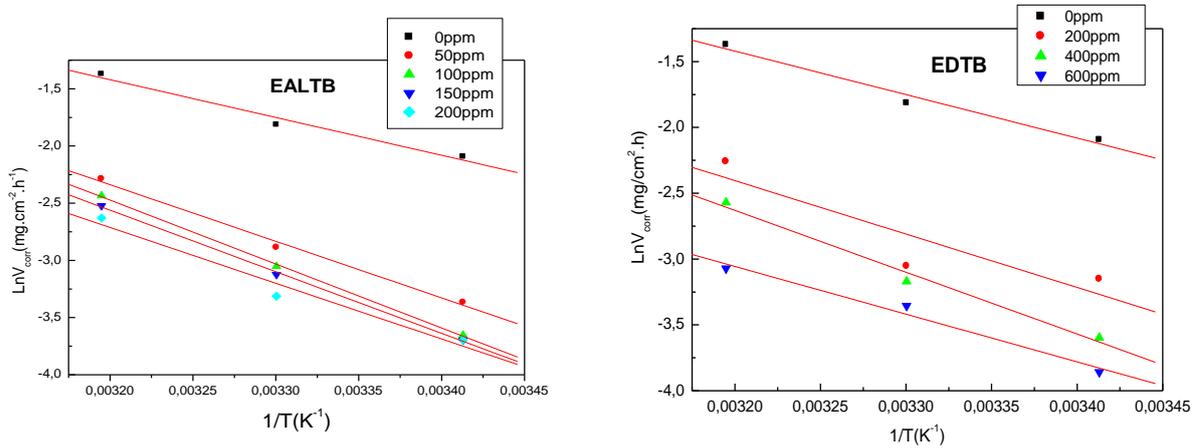
$$\ln V_{corr} = -\frac{E_a}{RT} + \ln D \quad (5)$$

Où E_a est l'énergie d'activation apparente de la dissolution d'acier et D le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius. Le logarithme de V_{corr} par rapport à $1/T$ peut-être caractérisé par des lignes droites et les valeurs d'énergie d'activation ont été calculées à partir de tracés d'Arrhenius (Figure III.5) [180] :

$$\ln \frac{V_{corr}}{T} = \left[\ln \frac{R}{hN_a} + \frac{\Delta S_a}{R} \right] - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (6)$$

Où h est la constante de Planck, N_a le nombre d'Avogadro.

La courbe $\ln \frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de $1/T$ a donné une droite (Figure III.6) avec une pente de $\left(-\frac{\Delta H_a}{R}\right)$ et une intersection de $\ln \frac{R}{hN_a} + \frac{\Delta S_a}{R}$, à partir de laquelle les valeurs de ΔS_a et ΔH_a ont été calculées.



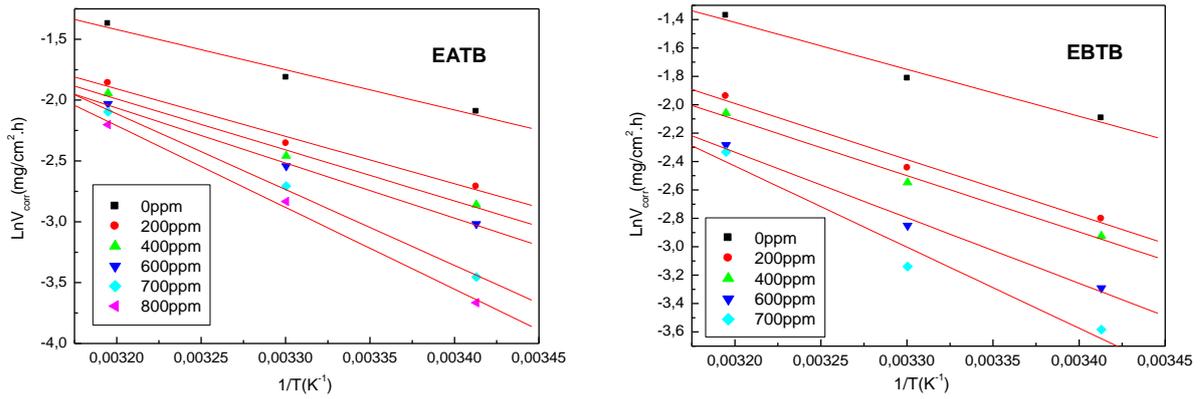


Figure III.5 : Tracé de $\ln V_{corr}$ en fonction de $1/T$ en absence et présence des extraits de *Taxus baccata*.

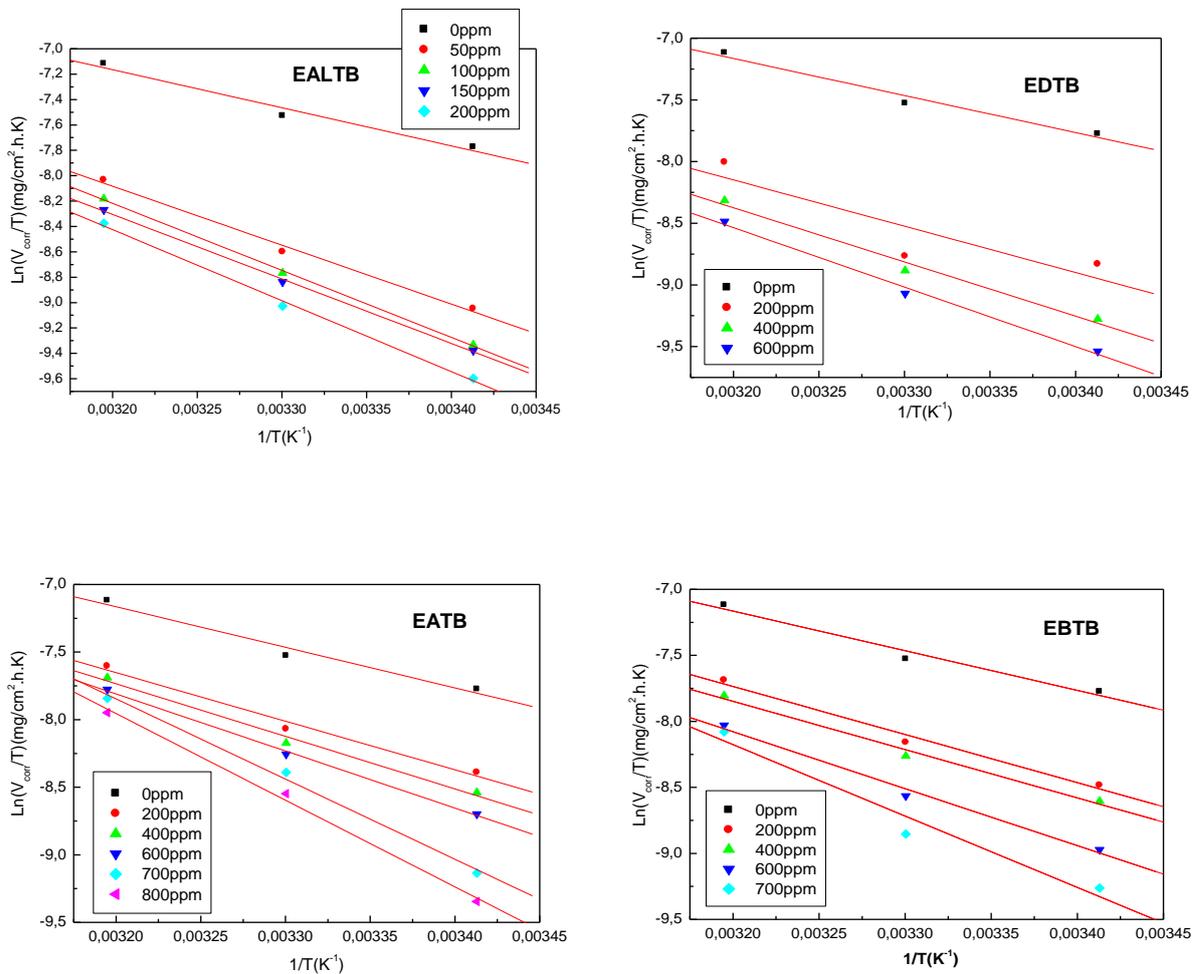


Figure III.6 : Tracé d'Arrhenius de $\ln \frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de $1/T$ en absence et présence des extraits de *Taxus baccata*.

Les valeurs d'énergie, d'enthalpie et d'entropie d'activation ont été présentées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Paramètres d'activation pour l'acier au carbone dans HCl 1 M pour différentes concentrations des extraits de *Taxus baccata*.

Extrait	C (ppm)	E_a (kJmol ⁻¹)	ΔH_a (kJmol ⁻¹)	$10^{-1}\Delta S_a$ (kJmol ⁻¹)
	0	27.47	24.96	-25.64
EALTB	50	41.12	38.60	27.99
	100	46.43	43.91	29.58
	150	44.76	42.25	28.98
	200	49.03	46.51	30.24
	200	33.72	31.21	-23.93
EDTB	400	39.06	36.54	-21.73
	600	30.12	40.08	-20.29
	200	32.41	58.82	-65.41
EATB	400	34.86	32.34	-22.91
	600	37.63	35.11	-21.72
	700	51.82	49.33	-15.18
	800	55.85	53.33	-13.45
	200	32.82	30.30	-25.64
EBTB	400	32.93	30.42	-23.85
	600	38.39	35.87	-23.93
	700	47.47	44.95	-22.89

Les valeurs d'énergie d'activation énumérées dans le tableau III.4 étaient plus élevées en présence des extraits qu'en leur absence, ce qui indique une action inhibitrice des extraits par l'augmentation de la barrière énergétique du processus de corrosion, soulignant ainsi l'adsorption physique [181]. Nous notons que le changement dans les valeurs de E_a d'EALTB et d'EDTB peut être attribué à l'effet de blocage géométrique d'espèces inhibitrices adsorbées sur la surface de l'acier [18].

Le signe positif de ΔH_a donne une réflexion de la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier au carbone indiquant que la dissolution de l'acier a été difficile [177, 182].

Les valeurs de ΔS_a des extraits (EDTB, EATB et EBTB) sont négatives et augmente en présence des extraits, ceci peut être expliqué par une augmentation du désordre des molécules de ces extraits qui se stabilisent lors de la formation du complexe métal/espèces adsorbées [183, 184]. Les valeurs positives de ΔS_a d'EALTB peuvent être attribuées au processus de remplacement des molécules d'eau lors de l'adsorption d'extrait sur la surface de l'acier [185].

I. 2. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE

I. 2. 1. Les courbes de polarisations

Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat PGZ 301, type Radiometer, associé au logiciel "voltmaster 4". La cellule utilisée comprend trois électrodes : un acier au carbone API 5L-X 60 en tant qu'électrode de travail d'une surface d'exposition de 1 cm². La contre électrode est un fil de platine et une électrode au calomel saturé jouant le rôle d'électrode de référence. Avant chaque expérience, l'électrode de travail est immergée pendant 60 minutes pour établir un état stable au potentiel de circuit ouvert (E_{ocp}). Afin d'évaluer les paramètres cinétiques, des expériences de polarisation potentiodynamique ont été effectuées en l'absence et en présence de différentes concentrations des extraits, les courbes de polarisation potentiodynamique ont été enregistrées avec une vitesse de balayage de 1 mV / s dans une gamme de potentiel de ± 250 mV. L'efficacité est définie par l'équation suivante [160] :

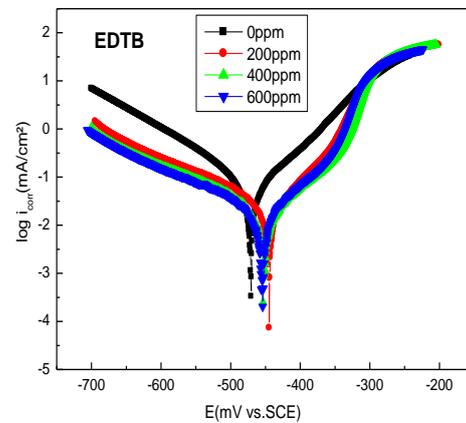
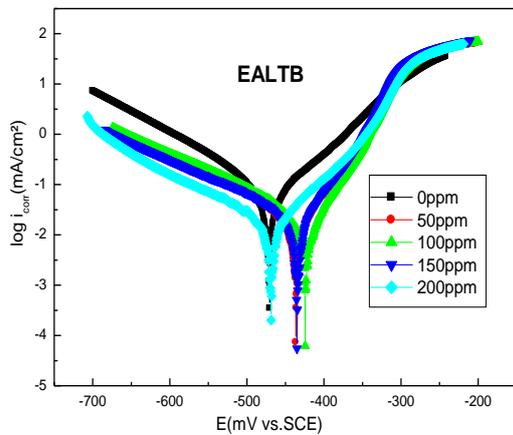
$$EI(\%) = \frac{I_{corr}^0 - I_{corr}}{I_{corr}^0} \quad (7)$$

Où I_{corr} et I_{corr}^0 sont les valeurs de la densité de courant obtenues avec et sans inhibiteur respectivement.

Les résultats obtenus sont tracés sur la figure III.7 et illustrés au tableau III.5.

Tableau III.5 : Paramètres de polarisation pour la corrosion d'acier dans une solution d'HCl 1M contenant différentes concentrations des extraits de *Taxus baccata* à 293 K.

Extrait	C (ppm)	$-E_{corr}(mV/SCE)$	$i_{corr}(mA.cm^{-2})$	$\beta_a(mV.Dec^{-1})$	$-\beta_c(mV.Dec^{-1})$	EI(%)
	0	470.6	0.0993	73.3	122.8	-
EALTB	50	435.7	0.0268	50.5	155.9	73.01
	100	425.2	0.0241	45.4	143.5	75.73
	150	434.7	0.0183	43.5	137.8	81.57
	200	468.4	0.0154	73.0	129.9	84.49
	200	444.4	0.0336	62.2	178.4	66.16
EDTB	400	452.7	0.0228	45.9	165.5	77.04
	600	455.0	0.0204	46.8	163.2	79.46
	200	465.3	0.0585	60.4	140.9	41.08
EATB	400	465.6	0.0476	71.4	164.8	52.06
	600	442.6	0.0411	51.1	154.3	58.61
	700	430.9	0.0284	37.4	152.7	71.40
	800	436.9	0.0214	39.2	141.8	78.45
	200	461.0	0.0485	61.1	133.1	51.16
EBTB	400	459.8	0.0431	59.9	146.0	56.59
	600	468.0	0.0281	66.5	103.6	71.70
	700	428.8	0.0166	41.2	161.2	83.28



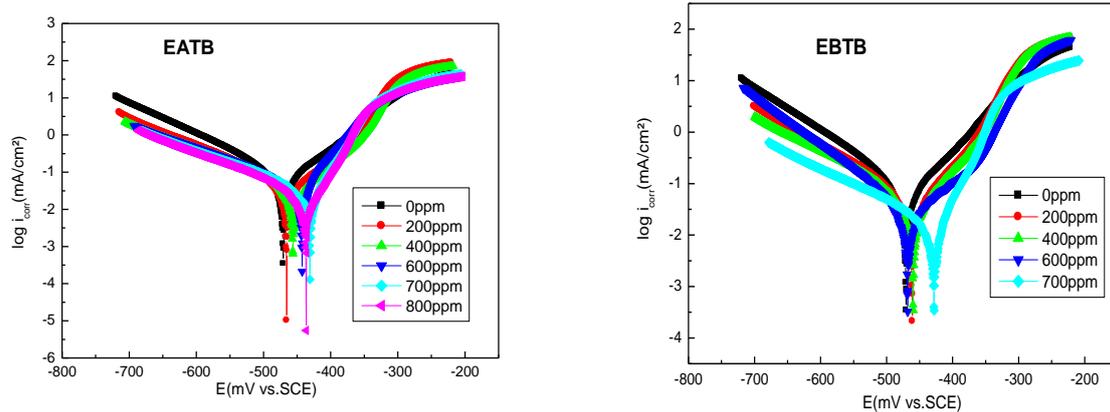


Figure III.7 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier dans une solution d'HCl 1 M en absence et en présence des extraits de *Taxus baccata*.

L'analyse de la figure III.7 a révélé que l'addition de différentes concentrations des extraits au milieu acide avait un impact sur les branches anodiques et cathodiques des courbes. Ce qui indique que les extraits affecte les réactions anodiques et cathodiques [156]. L'inspection du tableau 5 montre une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation des concentrations, cela est dû à l'absorption des molécules contenues dans les extraits à la surface de l'acier [18]. La présence des extraits à des concentrations optimales entraîne une diminution significative du courant de corrosion. Ce résultat montre que l'addition des extraits réduit la dissolution anodique de l'acier et retarde l'évolution de la décharge des ions H^+ . Les valeurs de β_a et β_c ne varient pas d'une manière régulière, en plus E_{corr} n'est pas modifié d'une valeur supérieure à 85 mV en ajoutant les extraits dans la solution cela indique le caractère mixte des inhibiteurs [186-188].

L'efficacité maximale d'inhibition qui a été obtenue à la concentration critique des extraits est de :

- ✓ 84.49 % en présence de 200 mg L⁻¹ de l'EALTB.
- ✓ 79.46 % en présence de 600 mg L⁻¹ de l'EDTB.
- ✓ 78.45 % en présence de 800 mg L⁻¹ de l'EATB.
- ✓ 83.28 % en présence de 700 mg L⁻¹ de l'EBTB.

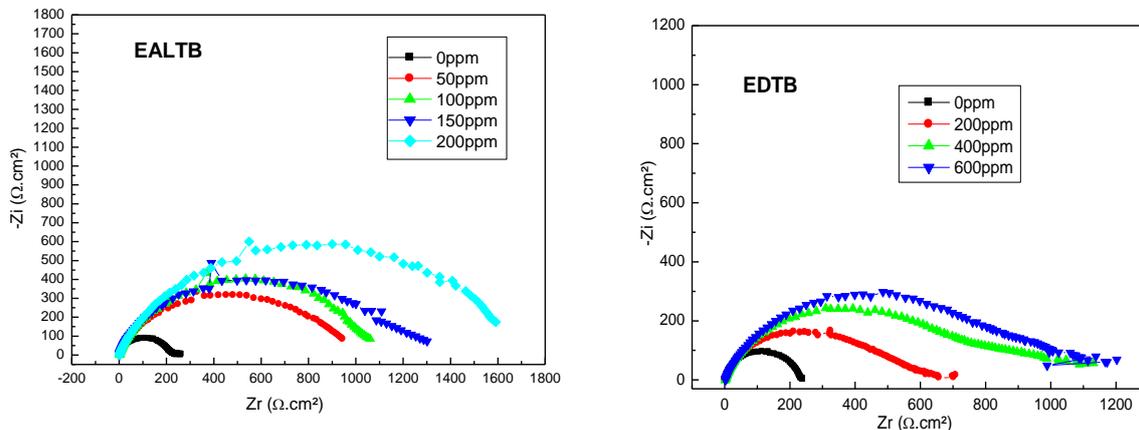
Ces résultats, sont en bonnes concordances avec ceux obtenus par les mesures gravimétriques.

Les informations extraites de cette méthode sont insuffisantes pour avoir une idée sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion. Pour pallier à cet inconvénient, on fait appel aux techniques spectroscopiques d'impédance électrochimique.

I. 2. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone immergé dans la solution d'acide HCl 1M obtenus expérimentalement en absence et en présence de différentes concentrations des extraits, sont enregistrés sur la figure III.8. Ces diagrammes d'impédance ne sont pas des demi-cercles parfaits, phénomènes attribués à la dispersion en fréquence de l'impédance interfaciale [189-192], généralement due à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité, des impuretés, des dislocations, de l'adsorption de l'inhibiteur et de la formation de couches poreuses [193-195].

Notons que les boucles de Nyquist dans HCl 1M, sans et avec l'ajout des inhibiteurs, présentent une seule boucle capacitive légèrement déformée, ce qui indique que la corrosion de l'acier est principalement contrôlée par un processus de transfert de charge [196, 197]. De plus, les diamètres de ces boucles augmentent avec la concentration en inhibiteurs, indiquant un accroissement dans le pouvoir protecteur. Ce résultat traduit l'influence des inhibiteurs sur le processus à l'interface acier/milieu acide [197-199].



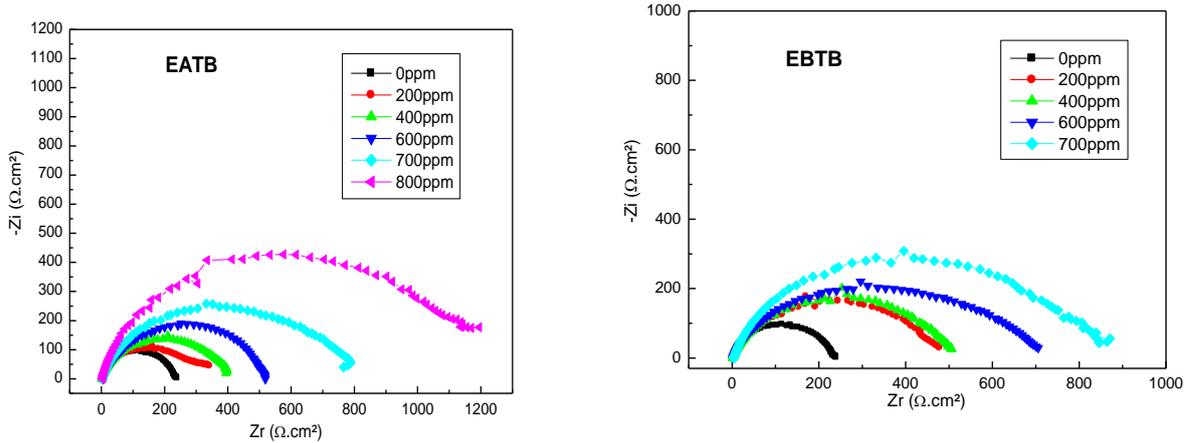


Figure III.8 : Représentation de Nyquist pour HCl 1 M en absence et présence des extraits de *Taxus baccata*.

Les données SIE ont été simulées aux circuits électriques équivalents (EEC) (Figure III.9) utilisant le logiciel EC-lab. Dans ce CEE, (R_1) est la résistance de la solution, (R_2 ou R_{ct}) la résistance de transfert de charge et Q est identifié avec la capacité. En général, lorsqu'une réponse en fréquence non idéale est présente, la capacité de double couche est remplacée par un élément de phase constante (CPE) [200].

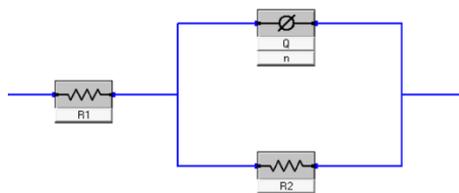


Figure III.9 : Circuit équivalent utilisé pour ajuster la boucle capacitive.

Les valeurs de C_{dl} peuvent être calculées à partir du paramètre (CPE) et de R_{ct} selon l'équation suivante :

$$C_{dl} = R_{ct}^{\frac{1-n}{n}} Q^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

Où n est le paramètre d'écart du CPE : $0 \leq n \leq 1$.

En pratique, l'efficacité de l'inhibition (EI %) est souvent définie comme suit [8] :

$$EI(\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \quad (9)$$

Où R_p et R_p^0 sont les valeurs de résistances de polarisation obtenues avec et sans inhibiteur respectivement.

Les paramètres électrochimiques, y compris R_{ct} , Q , n , obtenus à partir de l'ajustement des représentations de Nyquist, les valeurs calculées de la C_{dl} et l'efficacité inhibitrice sont répertoriés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Paramètres d'impédance et valeurs d'efficacité d'inhibition pour un acier au carbone dans une solution d'HCl 1 M contenant différentes concentrations des extraits de *Taxus baccata* à 293 K.

Extrait	C (ppm)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	$10^5 Q (S^n.\Omega^{1-n}.cm^{-2})$	n	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	$EI(\%)$
	0	232.2 ± 0.30	21	0.88 ± 0.51	142.5	-
EALTB	50	964.5 ± 0.18	14	0.76 ± 0.50	74.05	75.92
	100	1067 ± 0.18	11	0.82 ± 0.50	66.42	78.24
	150	1242 ± 0.18	10	0.78 ± 0.50	57.28	81.30
	200	1673 ± 0.08	8	0.77 ± 0.50	47.38	86.12
EDTB	200	591.3 ± 0.40	20	0.64 ± 0.50	65.9	60.73
	400	982.6 ± 0.44	19	0.58 ± 0.50	58.66	76.36
	600	1108 ± 0.39	17	0.59 ± 0.50	55.77	79.04
EATB	200	404.9 ± 0.39	20	0.74 ± 0.50	87.94	42.65
	400	509.8 ± 0.31	17	0.76 ± 0.50	79.24	54.45
	600	570.8 ± 0.32	16	0.81 ± 0.50	71.09	59.32
	700	932.1 ± 0.33	15	0.69 ± 0.50	68.86	75.08
	800	1296 ± 0.91	10	0.81 ± 0.50	66.32	82.08
EBTB	200	465.8 ± 0.93	20	0.79 ± 0.50	113	50.15
	400	506.4 ± 0.31	18	0.78 ± 0.50	84.50	54.15
	600	670.2 ± 0.74	17	0.72 ± 0.50	77.36	65.35
	700	902.2 ± 0.31	13	0.72 ± 0.50	60.39	74.26

L'analyse des résultats du tableau III.6 montre que les valeurs de Q ont diminué et la résistance de polarisation augmenté avec les concentrations des extraits. La diminution du Q qui peut résulter d'une augmentation de l'épaisseur de la double couche qui a été attribuée au remplacement progressif des molécules d'eau et d'autres ions initialement adsorbées sur la surface de l'acier par des molécules d'inhibiteurs [163, 201-203]. L'augmentation de la résistance de transfert de charge et la diminution de la capacité de la double couche C_{dl} peuvent être attribuées à l'adsorption des inhibiteurs sur la surface du métal conduisant à la formation d'un film (couche protectrice) sur ce dernier. Ce qui réduit le taux de corrosion de l'acier [90].

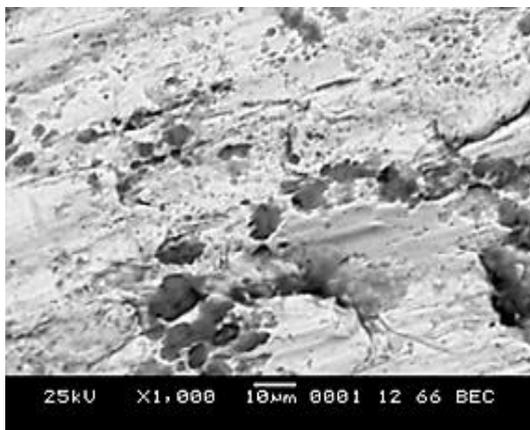
L'efficacité maximale d'inhibition qui a été obtenue à la concentration critique des extraits est de :

- ✓ 86.12 % en présence de 200 mg L⁻¹ de l'EALTB.
- ✓ 79.04 % en présence de 600 mg L⁻¹ de l'EDTB.
- ✓ 82.08 % en présence de 800 mg L⁻¹ de l'EATB.
- ✓ 74.26 % en présence de 700 mg L⁻¹ de l'EBTB.

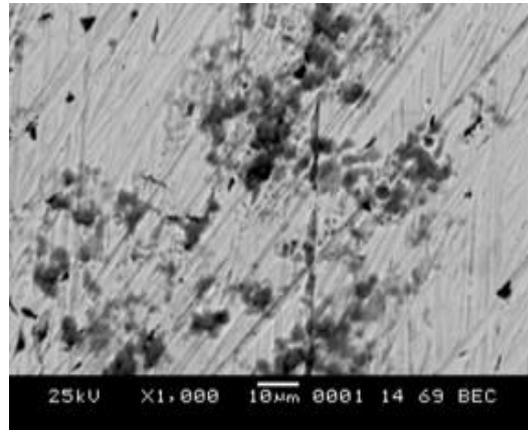
Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux obtenu par la technique gravimétrique et celle des courbes de polarisation.

I. 3. MORPHOLOGIE DE SURFACE

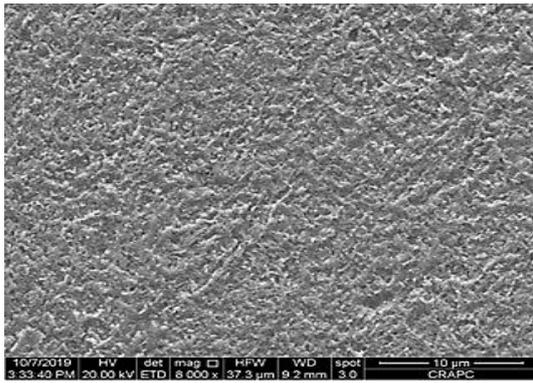
Afin de confirmer les résultats obtenus ci-dessus, nous avons utilisé une microscopie électronique à balayage, pour déterminer l'état de la surface de l'acier à 293K avant et après 2 heures d'immersion dans le milieu HCl 1M en absence et en présence de 200ppm d'EALTB, 600ppm d'EDTB, 800ppm d'EATB et 700ppm d'EBTB. Les micrographies MEB des surfaces d'acier sont présentées sur la figure III.10.



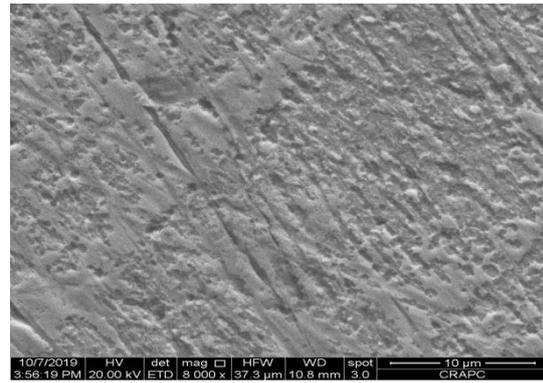
Acier au carbone immergé dans une solution de HCl 1 M



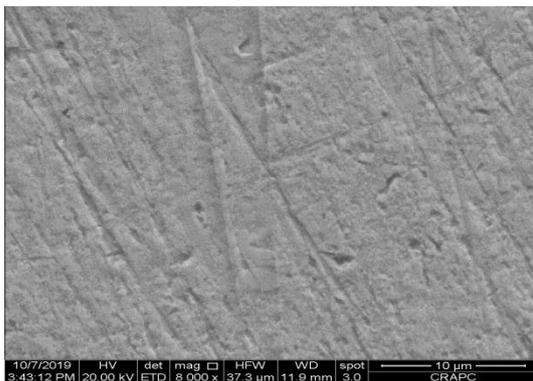
Acier au carbone immergé dans une solution de HCl 1 M contenant 200 ppm d'EALTB



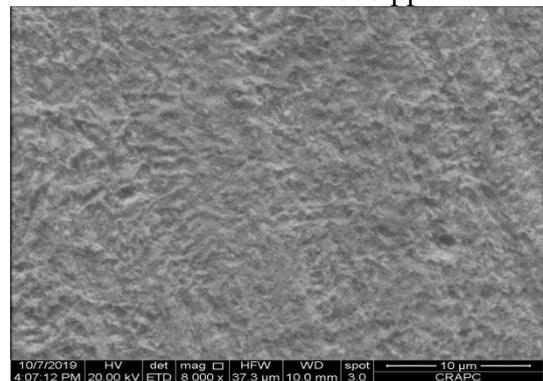
Acier au carbone immergé dans une solution de HCl 1 M



Acier au carbone immergé dans une solution de HCl 1 M contenant 600 ppm d'EDTB



Acier au carbone immergé dans une solution de HCl 1 M contenant 800 ppm d'EATB



Acier au carbone immergé dans une solution de HCl 1 M contenant 700 ppm d'EBTB

Figure III.10 : Photomicrographies MEB et microscope optique de la surface de l'acier API 5L-X60 à 293 K

L'examen des figures montre qu'en absence des inhibiteurs, la surface est fortement endommagée avec la présence de quelques piqûres. Ceci montre clairement que l'acier subit une corrosion quasi généralisée. Par contre, en présence des extraits, nous constatons sur les micrographies que l'acier est recouvert d'un dépôt adhérent, stable et insoluble protégeant ainsi la surface contre la corrosion. Il est clair aussi que les surfaces des aciers en présence de 800ppm de l'EATB et 200ppm de l'EALTB sont moins dégradées par rapport à celles en présence de 700ppm de l'EBTB et 600ppm de l'EDTB. Ce qui confirme que ces produits ne présentent pas le même pouvoir protecteur.

I. 4. CALCULS QUANTIQUES

Il est bien connu que l'interaction des composants inhibiteurs avec les surfaces métalliques se produit par l'interaction donneur-accepteur [204]. Cependant, en raison du grand nombre des molécules contenus dans l'EALTB, il sera difficile de déterminer celles responsables de l'inhibition. De ce fait, nous avons visé les composants majoritaires de cet extrait (Taxine B «TB», Isotaxine B «ITB» et 2-Deacetyltaxine A «DTA») [205, 206]. À cet égard, une corrélation entre la structure moléculaire et l'effet inhibiteur des composants majoritaires ainsi que des calculs quantiques ont été effectuées. La figure III.11 montre la structure optimisée des géométries et les distributions de la densité électronique de la HOMO et de la LUMO des composants majoritaires de l'EALTB. Certains paramètres de la chimie quantique sont également énumérés au tableau III.7. On remarque d'après la figure III.11 que la distribution de la HOMO dans les composants TB, ITB et DTA se situe sur le cycle aromatique, la liaison $C - NH_2$ et $C = O$, tandis que la LUMO se situe sur la liaison carbonyle et hydroxyle.

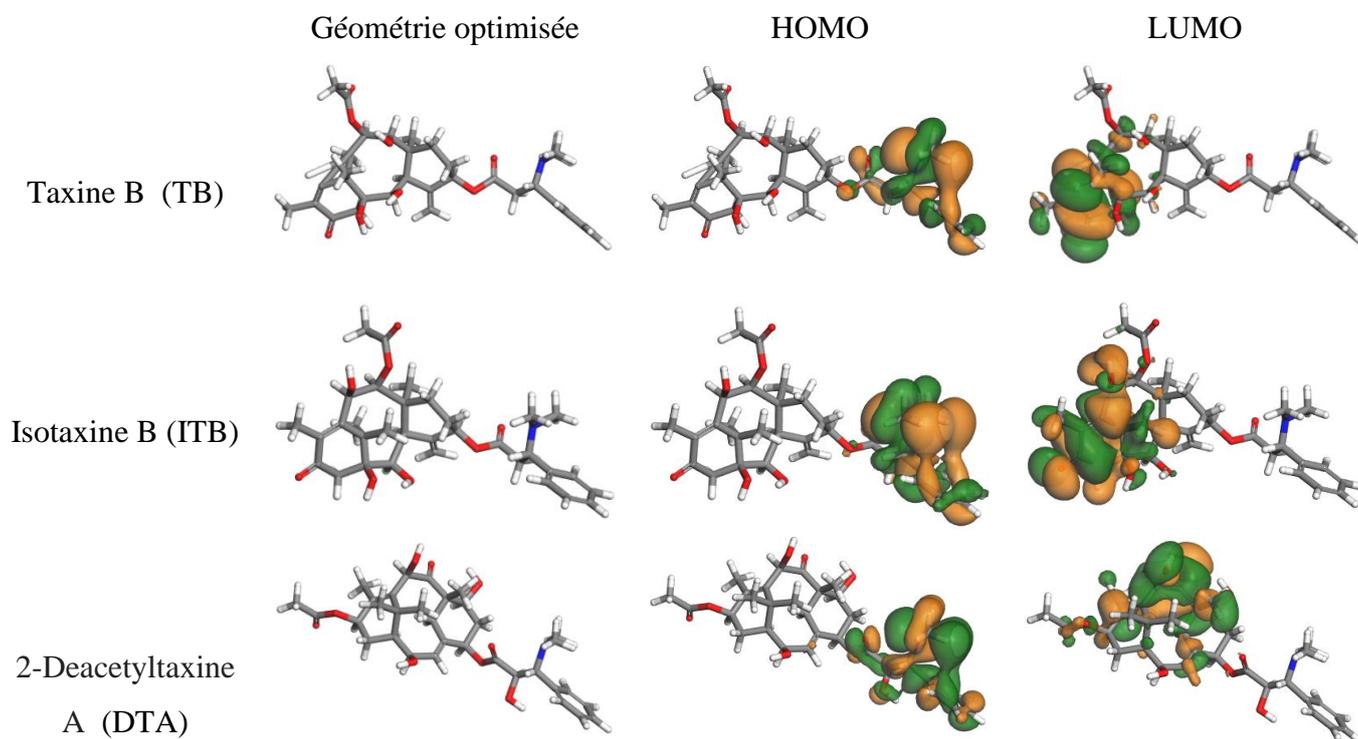


Figure III.11: Distribution des HOMO et des LUMO des composés majoritaires d'EALTB.

Ces distributions pourraient signifier que ces groupes sont les sites actifs préférés pour l'adsorption de l'inhibiteur, en partageant leurs électrons π délocalisés dans les cycles aromatiques et leurs paires d'électrons des sites oxygénés et nitrogénés avec l'orbital non occupé de *Fe*.

Parmi les paramètres quantiques que nous avons effectués, l'énergie de la HOMO (E_{HOMO}) et l'énergie de la LUMO (E_{LUMO}). Plus la valeur (E_{HOMO}) est élevée, plus une molécule inhibitrice est capable de donner des électrons à l'orbite d du métal, tandis que plus la valeur de (E_{LUMO}) est faible, plus sa sensibilité à accepter des électrons de l'orbitale d inoccupée du métal est grande [207]. De plus, lorsque l'écart énergétique (ΔE) entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO diminue, la réactivité d'un inhibiteur augmente soulevant sa capacité d'adsorption, qui se traduisant par des rendements d'inhibition plus élevés [156].

Tableau III.7 : Paramètres chimiques quantiques des composés majoritaires d'EALTB étudiés.

Paramètre quantique	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	<i>I</i>	<i>A</i>	χ	γ	ΔN
Taxine B (TB)	-4.115	-2.377	1.738	4.115	2.377	3.246	0.869	2.160
Isotaxine B (ITB)	-4.692	-1.738	2.954	4.692	1.738	3.215	1.477	1.281
2-Deacetyltaxine A (DTA)	-4.182	-1.886	2.296	4.182	1.886	3.034	1.148	1.727

Les résultats du tableau III.7 montrent que les valeurs E_{HOMO} calculées diminuent selon l'ordre suivant : TB > DTA > ITB, indiquant que ces composés donnent des électrons à la surface du métal selon l'ordre mentionné précédemment. De même et suivant le même ordre, les valeurs des énergies E_{LUMO} et ΔE indiquent que le TB a probablement joué le rôle le plus important dans le processus d'inhibition. L'affinité électronique (*A*) et le potentiel d'ionisation (*I*) sont déduits de l' E_{HOMO} et l' E_{LUMO} par les équations (10) et (11) [208].

$$I = -E_{HOMO} \quad (10)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (11)$$

Les valeurs obtenues de *I* et *A* ont été utilisées pour calculer l'électronégativité (χ) et la dureté (γ) à l'aide des équations suivantes [209] :

$$\chi = (I + A)/2 \quad (12)$$

$$\gamma = (I - A)/2 \quad (13)$$

La fraction d'électron (ΔN) transférée est calculée à l'aide de l'équation suivante [210] :

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\gamma_{Fe} + \gamma_{inh})} \quad (14)$$

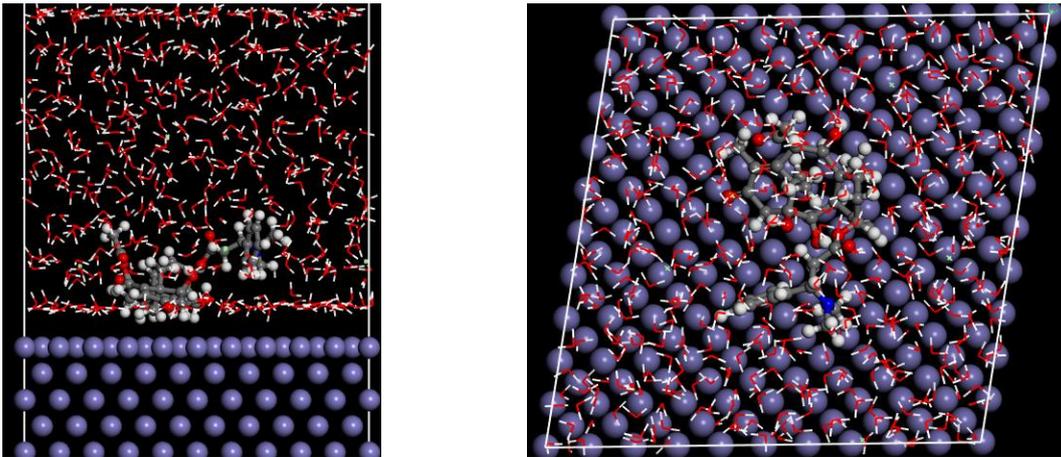
Où les valeurs théoriques de χ_{Fe} et γ_{Fe} sont respectivement de 7.0 eV et 0 eV.

Il a été rapporté que, si $\Delta N < 3.6$, l'efficacité d'inhibition croît avec l'augmentation de la capacité de donation d'électrons à la surface du métal [211]. Les valeurs obtenues dans le présent travail indiquent que tous les composants étudiés ont des valeurs positives de ΔN inférieures à 3.6, comme indiqué sur le tableau III.7, ce qui signifie la grande capacité de ces molécules à donner des électrons à la surface du métal.

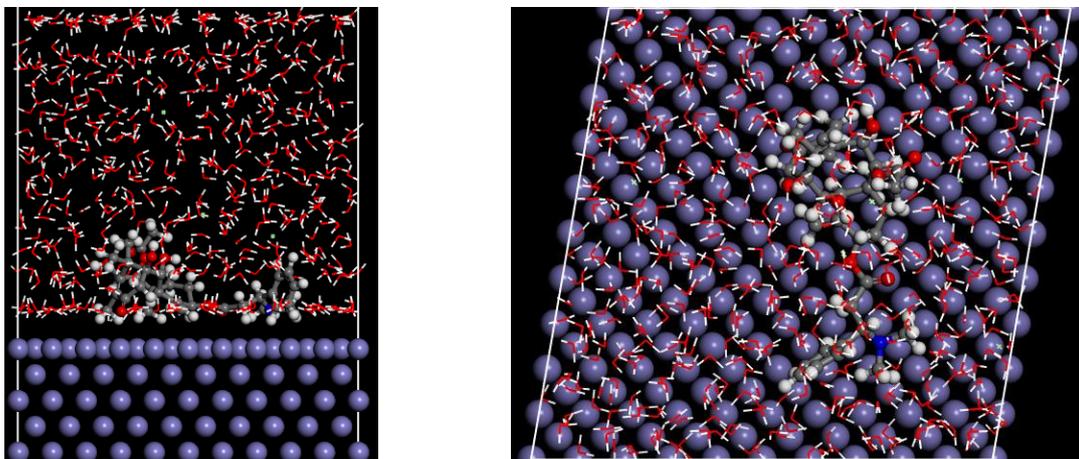
I. 5. SIMULATION DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

Pour étudier le mode d'interaction entre les composants de l'EALTB et la surface en acier, une simulation de la dynamique moléculaire a été réalisée. La configuration d'adsorption à l'équilibre est illustrée sur la figure III.12. D'après cette figure, les molécules étudiées se déplacent vers la surface du fer sous une forme presque parallèle. Les énergies de liaison de l'adsorption de ces composés sur Fe (1 1 0) sont respectivement 1768,39, 1688,02 et 1739,13 kJ.mol⁻¹ pour TB, ITB et DTA. Les grandes valeurs positives de l'énergie de liaison peuvent être attribuées à la forte adsorption des composants inhibiteurs sur la surface du fer et par conséquent à la formation d'un film protecteur via plusieurs liaisons à la surface du fer [155]. Les valeurs d'énergie de liaison obtenues comme suite : TB > DTA > ITB, sont en accord avec les calculs quantiques chimiques, ce qui confirme que la taxine B a une adsorption plus forte sur la surface de l'acier.

Taxine (TB)



Isotaxine B (ITB)



2-Deacetyltaxine A (DTA)

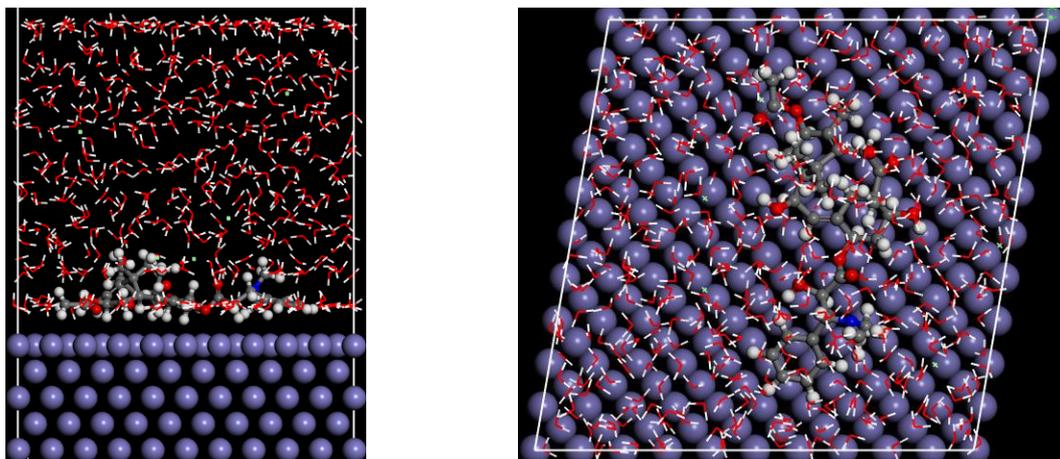


Figure III.12 : Configurations d'adsorption à l'équilibre des molécules inhibitrices de l'EALTB sur la surface de Fe (1 1 0) obtenues par des simulations de dynamique moléculaire (Vue de dessus et de côté).

II. ÉTUDE DE L'EFFET INHIBITEUR DE LA CORROSION DE L'ACIER API 5L-60 EN MILIEU HCl 1M PAR LES EXTRAITS DE PLANTE "*Cedrus atlantica*"

II. 1. ÉTUDE GRAVIMÉTRIQUE

II. 1. 1. Influence de la concentration des extraits et de la température sur la vitesse de corrosion

Dans cette étude, nous avons effectué des mesures gravimétriques des échantillons de l'acier API 5L-X60 en milieu acide chlorhydrique (1M) en absence et en présence des extraits de la plante *Cedrus atlantica* (EDCA, EACA et EBCA).

Le tableau III.8 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion, le taux de recouvrement (θ) et l'efficacité inhibitrice (EI %) en absence et en présence des extraits testés séparément comme inhibiteur de corrosion à différentes concentrations.

Tableau III.8 : Influence de la concentration des extraits de *Cedrus atlantica* sur la vitesse de corrosion de l'acier et sur l'efficacité inhibitrice à différentes températures (293, 303 et 313K).

C (ppm)	Température									
	293K			303K			313K			
	V_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	$EI(\%)$	V_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	$EI(\%)$	V_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	$EI(\%)$	
0	0,1232	-	-	0,1630	-	-	0,2538	-	-	
EDCA	200	0.0505	0.590	59.00	0.0818	0.4981	49.81	0.1645	0.3518	35.18
	400	0.0430	0.6510	65.10	0.0751	0,5392	53.92	0.1349	0.4685	46.85
	600	0.0368	0.7013	70.13	0.0559	0,6571	65.71	0.1171	0.5386	53.86
EACA	200	0.0828	0.3279	32.79	0.1157	0.2902	29.02	0.1865	0.2651	26.51
	400	0.0676	0.4513	45.13	0.0952	0.4300	43.00	0.1587	0.3747	37.47
	600	0.0518	0.5795	57.95	0.0799	0.5098	50.98	0.1305	0.4858	48.58
	800	0.0345	0.7199	71.99	0.0532	0.6736	67.36	0.0978	0.6146	61.46
	1000	0.0165	0.8661	86.61	0.0276	0.8307	83.07	0.0512	0.7983	79.83
ABCA	200	0.0472	0.6168	61.68	0.0687	0.5785	57.85	0.1162	0.5421	54.21
	400	0.0418	0.6607	66.07	0.0642	0.6061	60.61	0.1053	0.5851	58.51
	600	0.0328	0.7337	73.37	0.0473	0.7098	70.98	0.0908	0.6422	64.22
	800	0.0248	0.7694	76.94	0.0452	0.7226	72.26	0.0799	0.6851	68.51

En analysant les résultats portés sur le tableau III.8, on remarque que la vitesse de corrosion diminue tandis que l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 70.13%, 86.61% et 76.94% en présence d'une concentration de 600ppm d'EDCA, 1000ppm d'EACA et 800ppm d'EBCA respectivement à une température égale à 293K. D'autre part la V_{corr} croît avec l'augmentation de la température mais prend des valeurs inférieures pour des concentrations élevées en inhibiteur. Ceci nous permet de constater que l'efficacité inhibitrice $EI(\%)$ augmente lorsque la température diminue. Cette évolution est cependant plus marquée pour des concentrations plus fortes en inhibiteur. La figure III.13 montre l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier API 5L-X60 immergé dans HCl (1M) en fonction de la concentration des extraits. Les courbes montrent clairement que la vitesse diminue avec l'augmentation de la concentration, par contre elle augmente en fonction de la température.

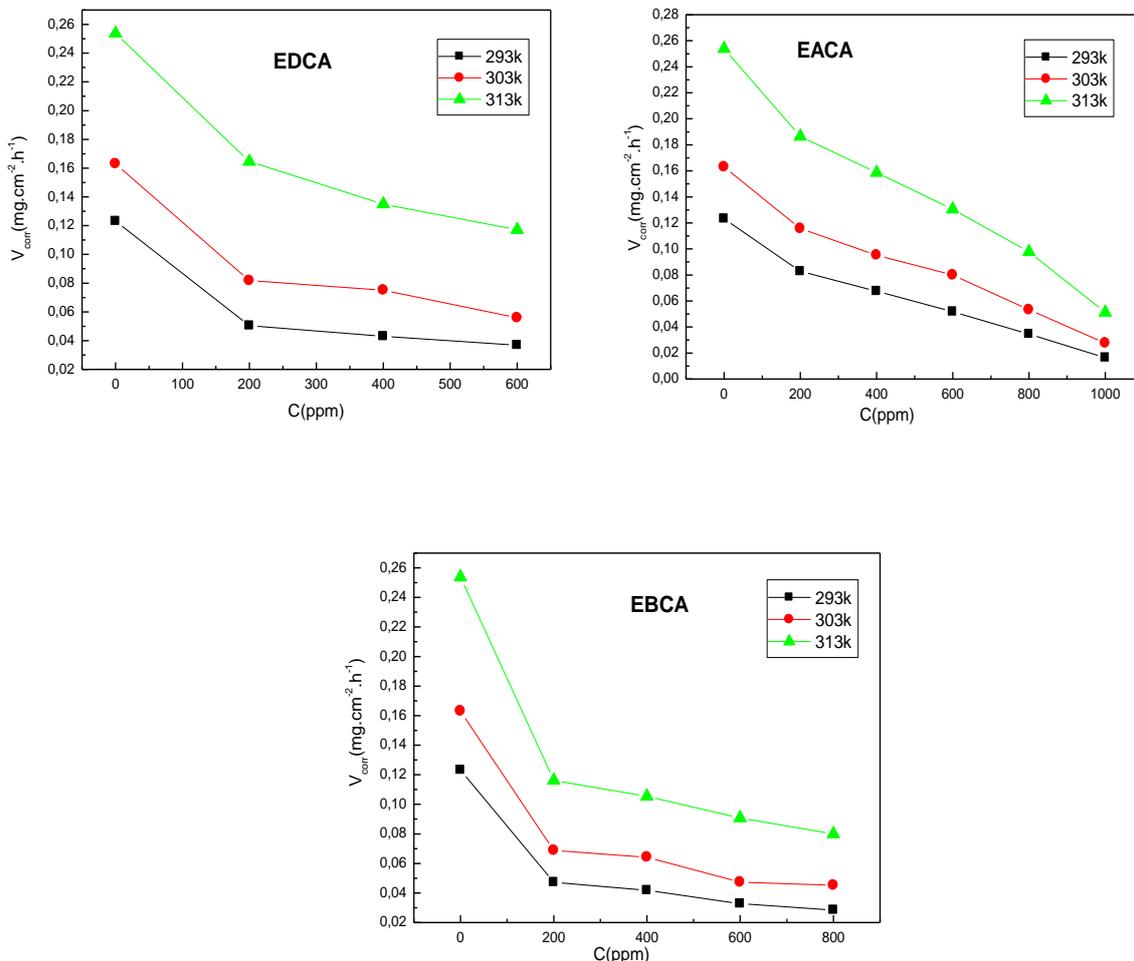


Figure III.13 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration des extraits de *Cedrus atlantica* dans la solution 1M HCl à différentes températures.

La figure III.14 montre l'évolution du pouvoir inhibiteur en fonction de la concentration en inhibiteur à différentes températures. Une augmentation de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la concentration jusqu'à une valeur maximale aux concentrations critiques a été constatée. Par ailleurs, l'élévation de la température conduit à une diminution du taux d'inhibition. Dans la gamme de température étudiée, ce facteur est susceptible de modifier le comportement de l'acier API 5L-X60 dans le milieu acide ; ce qui modifie l'interaction métal-inhibiteur [160]. L'augmentation de la température du milieu provoque un accroissement de la vitesse de corrosion et une diminution du taux de recouvrement de la surface métallique [212].

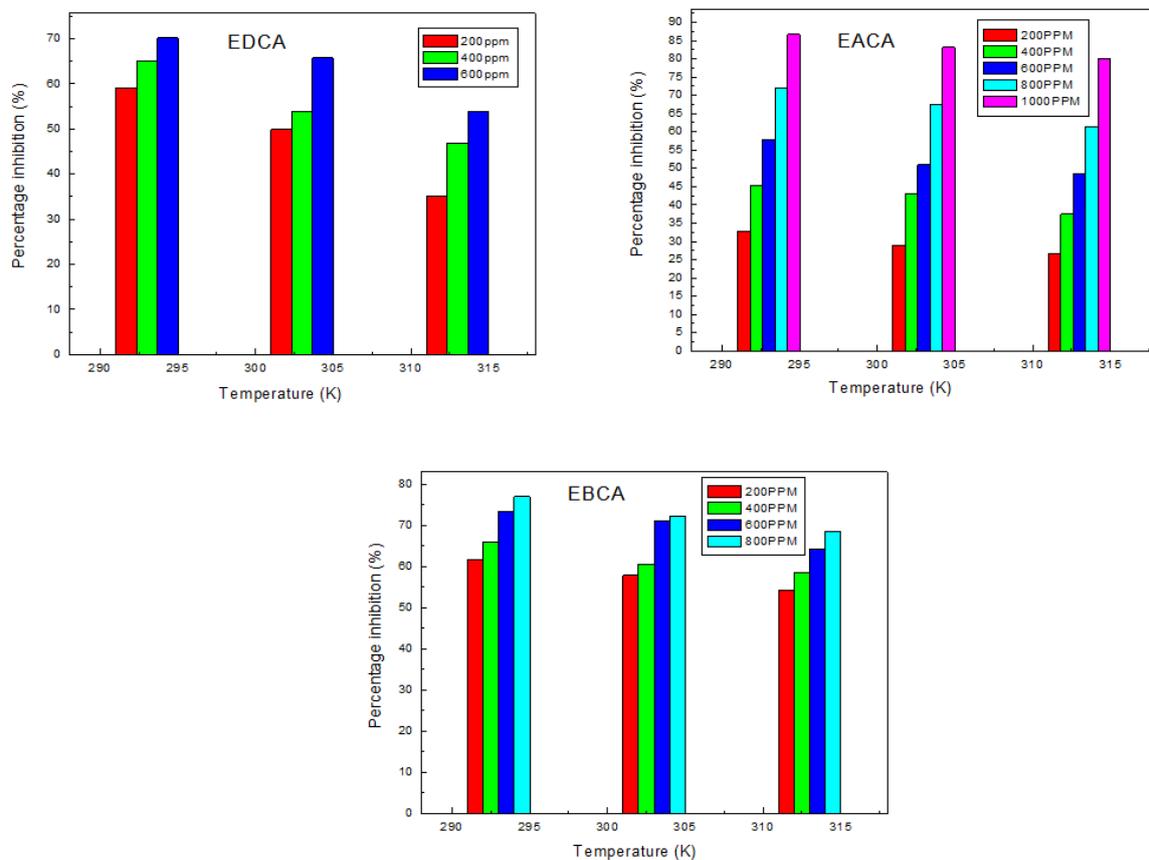


Figure III.14 : Effet de la température et de la concentration sur l'efficacité d'inhibition des extraits de *Cedrus atlantica* dans une solution d'HCl 1 M.

L'analyse des résultats du tableau III.8 et des figure (III.13, III.14) montre clairement que ces extraits possèdent une bonne propriété inhibitrice de la corrosion de l'acier API 5L-X60 en milieu HCl 1M. Afin d'avoir une idée de l'adsorption de ces extraits sur la surface de l'acier, différents modèles d'isotherme ont été étudiés.

II. 1. 2. Isotherme d'adsorption

A. Modèle d'isotherme adapté à l'adsorption des extraits

Au cours de cette étude, différents isothermes comprenant Langmuir, Temkin et Freundlich ont été testés afin de trouver l'isotherme d'adsorption convenable.

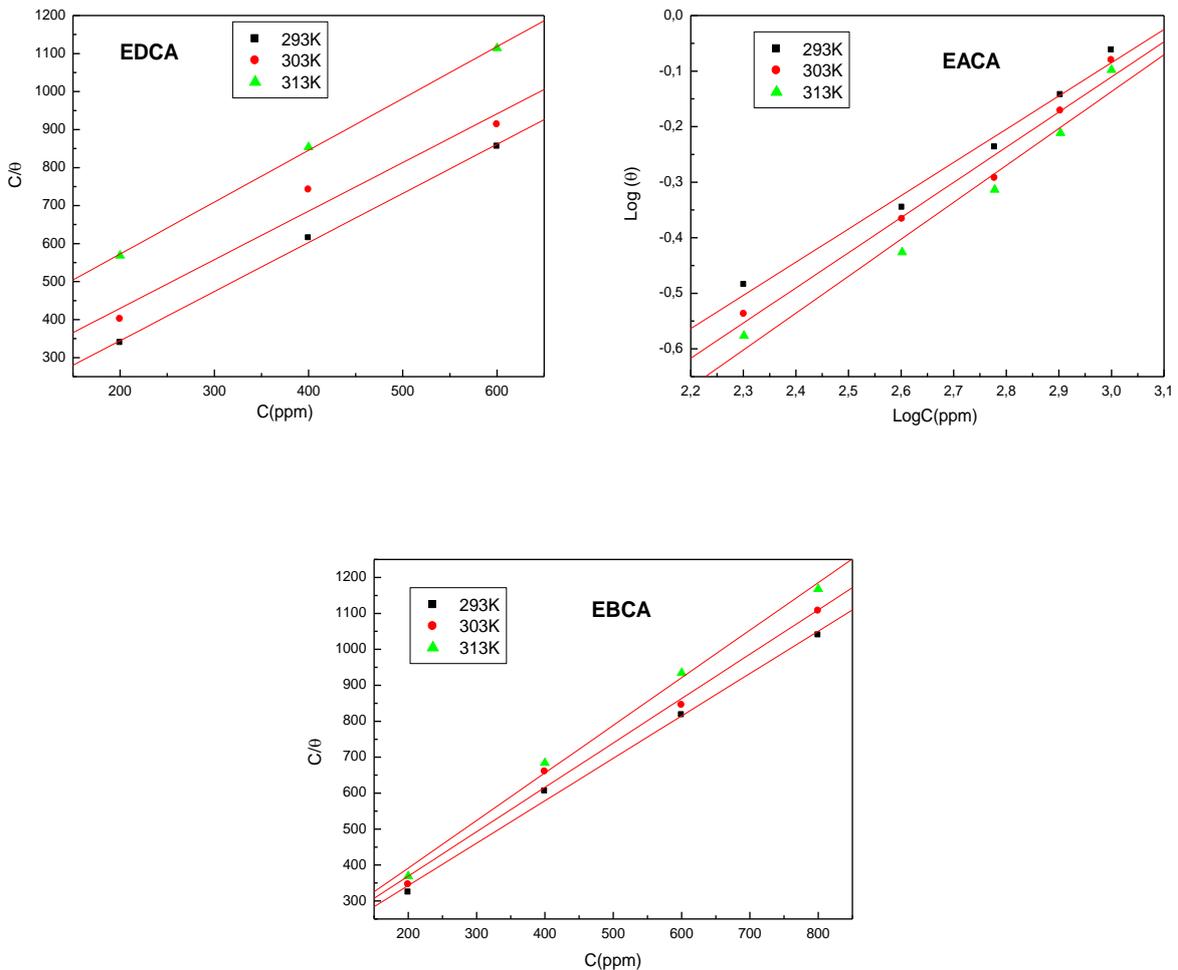


Figure III.15 : Modèles d'isotherme d'adsorption des extraits de *Cedrus atlantica* à différentes températures.

Les valeurs du taux de recouvrement (θ) sont présentées graphiquement selon l'isotherme d'adsorption adéquate (Figure III.15). Les valeurs de coefficient de corrélation (r^2), indique que la courbe (C/θ) en fonction de la concentration est linéaire pour l'EDCA et l'EBCA, cependant la courbe $\text{Log}(\theta)$ en fonction de $\text{Log}(C)$ est linéaire pour l'EACA, ce qui montre que l'adsorption de l'EDCA et l'EBCA sur la surface de l'acier en milieu

chlorhydrique obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, et l'adsorption de l'EACA obéit l'isotherme d'adsorption de Freundlich.

B. Paramètres thermodynamiques

Les valeurs de la constante d'adsorption présentée dans le Tableau III.9 sont déduisent facilement à partir des interceptes tracés des isothermes de Langmuir et de Freundlich (Figure III.15). Les coefficients de corrélation, les valeurs de K_{ads} et tous les paramètres thermodynamiques d'adsorption calculés sont rassemblés dans le tableau III.9.

Tableau III.9 : Paramètres du coefficient de corrélation et les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption des extraits de *Cedrus atlantica* sur la surface de l'acier API 5L-X60 dans la solution de 1M HCl.

Extrait	T(K)	r^2	$k_{ads} (L \cdot mg^{-1})$	$\Delta G_{ads}^{\circ} (KJmol^{-1})$	$\Delta H_{ads}^{\circ} (KJmol^{-1})$	$\Delta S_{ads}^{\circ} (Jmol^{-1}K^{-1})$
EDCA	293	0.997	0.0116	-22.80		- 99.52
	303	0.930	0.0057	-21.79	- 51.96	- 99.57
	313	0.988	0.0033	-21.08		- 98.65
EACA	293	0.979	0.0132	-23.11		- 3.242
	303	0.969	0.0098	-23.15	- 24.06	- 3.003
	313	0.964	0.0074	-23,18		- 2.811
EBCA	293	0.994	0.0093	-22.26		52.99
	303	0.986	0.0082	-22.70	- 6.73	52.69
	313	0.993	0.0079	-23.35		53.09

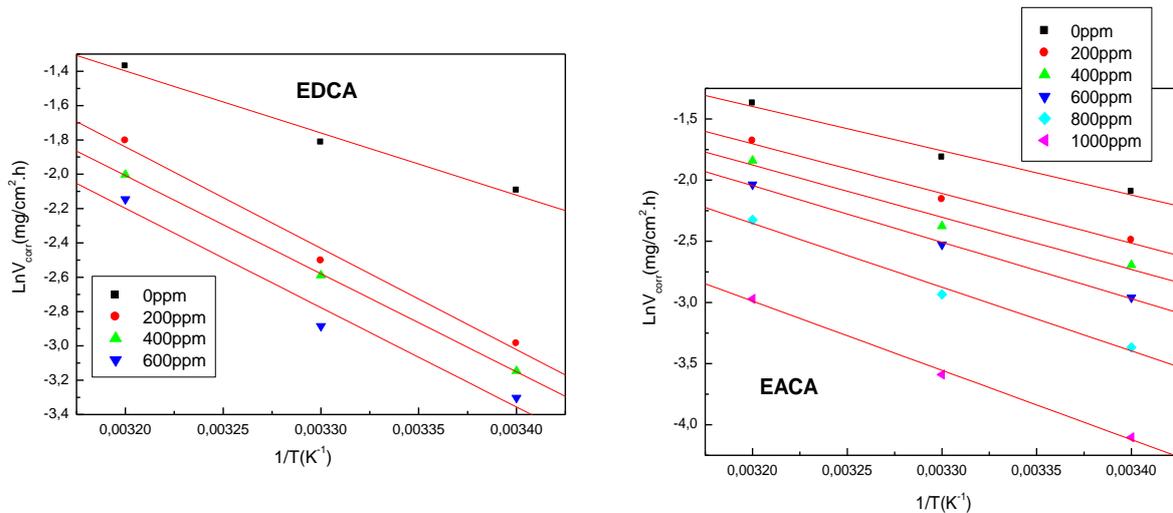
D'après les résultats présentés dans le tableau III.9, nous pouvons conclure que :

- ✓ Les valeurs négatives de ΔG_{ads}° et les valeurs élevées de k_{ads} indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique [213, 214].
- ✓ Pour cette étude la valeur de ΔG_{ads}° est proche de -20KJ/mol exhibant des interactions électrostatiques entre les molécules chargées et le métal chargé (adsorption physique) [215].
- ✓ La valeur négative de ΔH_{ads}° indique que l'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier est exothermique. Ces valeurs inférieures de 40 kJ/mol confirme une adsorption physique des extraits à la surface de l'acier [174, 179].

- ✓ Le signe négatif de l'entropie montre que le processus d'adsorption est accompagné par la diminution de ce dernier. Ceci peut être expliqué comme suit : avant l'adsorption de l'extrait sur l'acier, le degré de désordre des molécules contenu dans les extraits (EDCA et EACA) est élevé, mais quand les molécules sont adsorbées sur la surface du substrat, il y a une diminution de désordre, et lorsque la température augmente le désordre augmente [216]. Le signe positif de l'entropie d'adsorption de l'EBCA, peut s'expliquer par le fait que l'adsorption d'inhibiteur sur la surface de l'acier se produit via un processus de quasi-substitution entre les inhibiteurs et les molécules d'eau à la surface de l'électrode [17].

C. Paramètres d'activation du processus de corrosion

Les variations du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température en absence et présence des extraits de étudiés sont illustrées sur la figure III.16. Les courbes obtenues présentées sous forme de droites obéissent la loi d'Arrhenius.



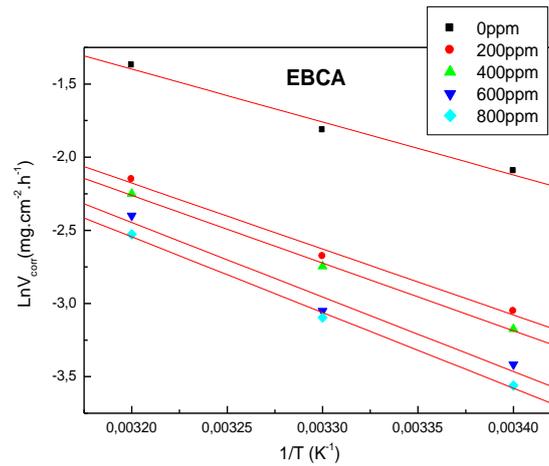
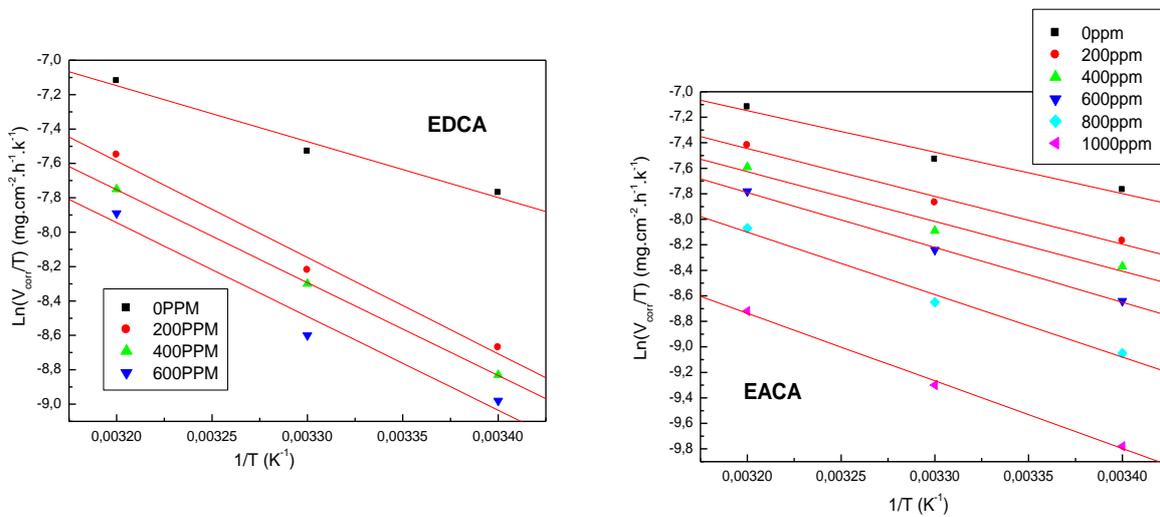


Figure III.16 : Variation de $\ln V_{corr}$ en fonction de $1/T$ en absence et en présence des extraits de *Cedrus atlantica*.

Les tracés d'Arrhenius de $\ln \frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de $1/T$ en absence et présence des extraits testés sont exposés sur la figure III.17.



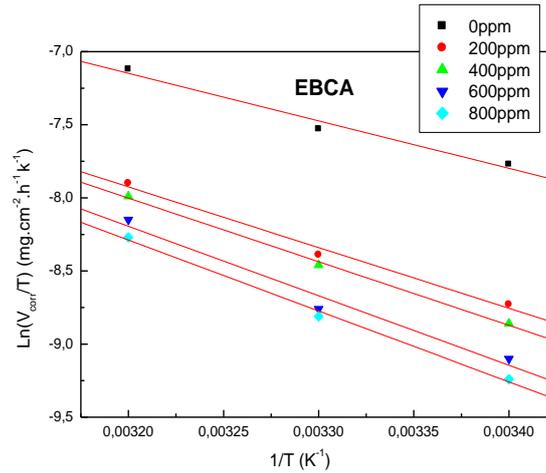


Figure III.17 : Variation de $\ln \frac{V_{corr}}{T}$ en fonction de $1/T$ en absence et en présence des extraits de *Cedrus atlantica*.

Les paramètres d'activation (E_a , ΔH_a et ΔS_a) calculés à partir des tracés d'Arrhenius (Figures III.16 et III.17) sont regroupés dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : Paramètres d'activation pour l'acier au carbone dans HCl 1 M pour différentes concentrations des extraits de *Cedrus atlantica*.

Extrait	C (ppm)	E_a (kJmol ⁻¹)	ΔH_a (kJmol ⁻¹)	$10^{-1}\Delta S_a$ (kJmol ⁻¹)
	0	30.05	27.02	-170.50
EDCA	200	49.09	46.55	-111.66
	400	47.51	44.89	-118.33
	600	48.10	45.31	-118.60
	800	43.31	40.73	-134.52
EACA	200	33.75	31.18	-159.67
	400	35.48	32.42	-157.19
	600	38.41	35.75	-147.90
	1000	47.06	44.06	-129.17
EBCA	200	37.45	34.50	-153.02
	400	38.45	36.17	-148.33
	600	42.32	39.49	-139.30
	800	42.98	40.32	-137.41

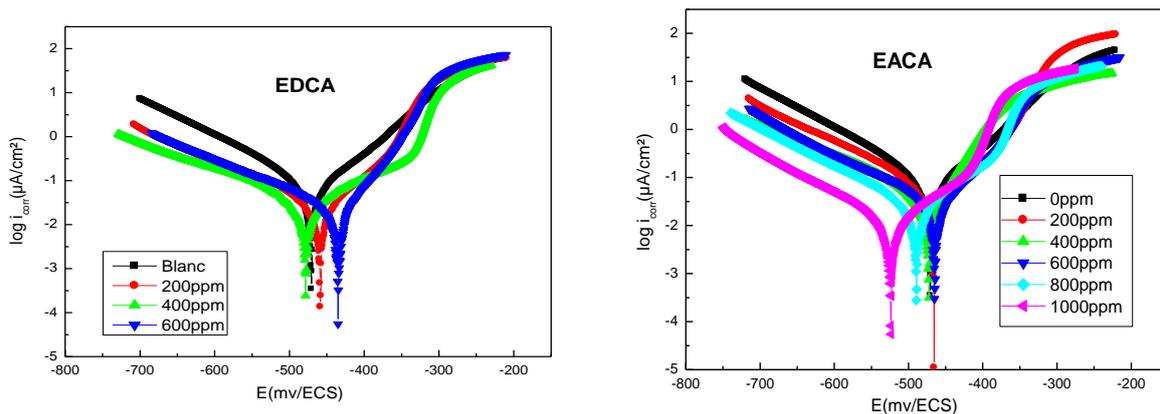
L'analyse du tableau III.10, nous permet de tirer les remarques suivantes :

- ✓ L'ajout des extraits à la solution d'acide provoque une augmentation de la valeur de l'énergie d'activation, ce qui est souvent interprété comme une indication de la formation d'un film d'adsorption par un mécanisme physique (liaison électrostatique) [217].
- ✓ Le signe positif de ΔH_a donne une réflexion de la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier au carbone [182].
- ✓ Les valeurs de E_a et ΔH_a augmentent en présence des inhibiteurs, suggérant que la barrière d'énergie de la corrosion augmente, ce qui signifie que la dissolution sera bloquée sur les sites de la surface métallique [218].
- ✓ Les valeurs négatives de ΔS_a augmentent en présence des extraits, ceci peut être expliqué par une augmentation du désordre des molécules de ces extraits qui se stabilisent lors de la formation du complexe métal/espèces adsorbées [183, 184].

II. 2. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE

II. 2. 1. Les courbes de polarisations

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier API 5L-X60 en milieu HCl 1M, en l'absence et en présence de différentes concentrations des extraits de *Cedrus atlantica* après 1 heure d'immersion à 293K sont présentées sur la figure III.18.



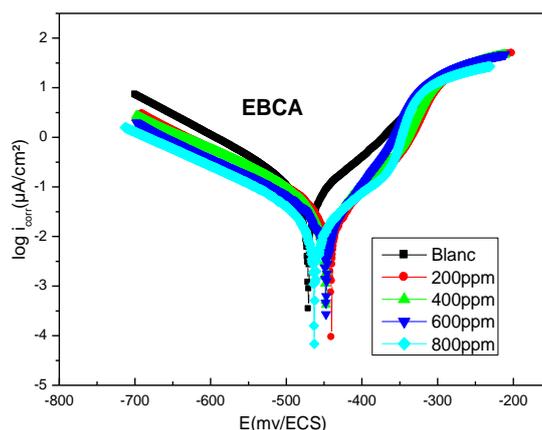


Figure III.18 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour l’acier dans une solution d’HCl 1 M en absence et présence des extraits de *Cedrus atlantica*.

Le tableau III.11 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation.

Tableau III.11 : Paramètres de polarisation pour la corrosion d’acier dans une solution d’HCl 1M contenant différentes concentrations des extraits de *Cedrus atlantica* à 293 K.

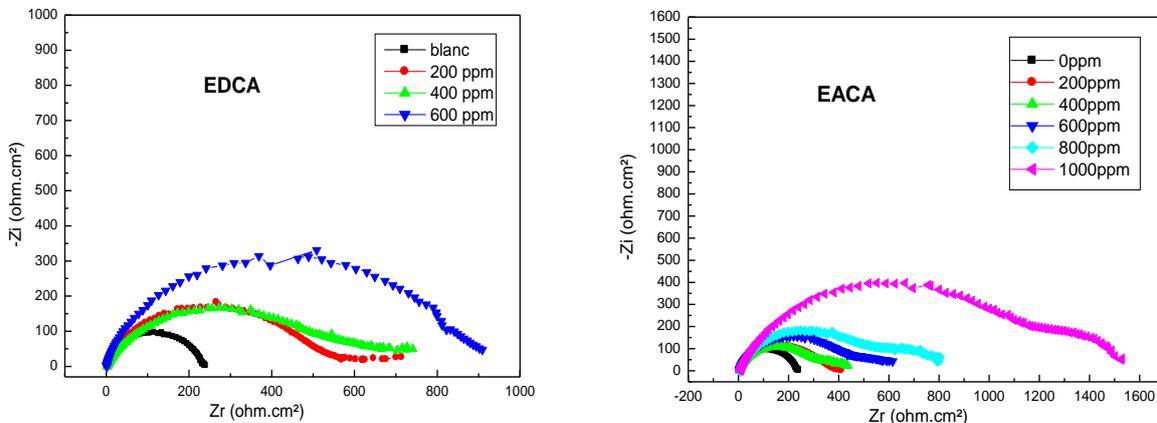
Extrait	C (ppm)	$-E_{corr}(mV/SCE)$	$i_{corr}(mA.cm^{-2})$	$\beta_a(mV.Dec^{-1})$	$-\beta_c(mV.Dec^{-1})$	EI(%)
	0	470.6	0.0993	73.3	122.8	-
EDCA	200	458.7	0.0374	60.4	162.1	62.33
	400	478	0.0349	56.1	169.2	64.85
	600	434.7	0.0241	45.2	149.6	75.73
EACA	200	465.3	0.0591	61	138.5	40.48
	400	472.6	0.0511	57.2	168.1	48.54
	600	465	0.0358	66.3	149.6	63.95
	800	489.3	0,0253	54.9	130.5	74.52
	1000	523.8	0.0125	94.9	130.2	87.41
EBCA	200	440.4	0.0360	58.6	131.7	63.74
	400	447.6	0.0335	57.7	131.2	66.26
	600	447.3	0.0272	48.9	137.3	72.61
	800	462	0.0247	56.7	135.9	75.12

D'après le tableau III.11 et la figure III.18 nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ A une température de 293K, l'efficacité inhibitrice calculée à partir des valeurs de la densité de courant croît avec la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur maximale de 75.73%, 87.41% et 75.12% en présence d'une concentration de 600ppm d'EDCA, 1000ppm d'EACA et 800ppm d'EBCA respectivement, cela est dû à l'adsorption des molécules contenues dans les extraits à la surface de l'acier [18].
- ✓ L'addition de différentes concentrations des extraits avait un impact sur les parties anodique et cathodique des courbes. Cela indique que l'ajout des extraits affecte les réactions anodiques et cathodiques [156].
- ✓ Les valeurs de β_a et β_c ne varient pas d'une manière régulière et la valeur ΔE_{corr} supérieur à 85mV indique le caractère mixte de ces extraits [186].

II. 2. 2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La figure (III.19) représente les diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier API 5L-X60 en milieu 1M HCl à différentes concentrations des extraits de *Cedrus atlantica* après 1heure d'immersion à température 293K.



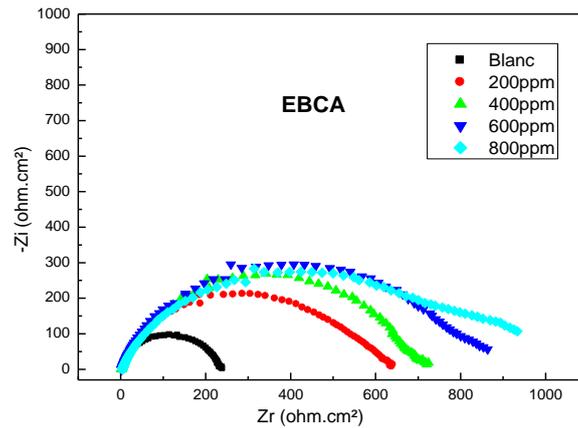


Figure III.19 : Représentation de Nyquist pour HCl 1 M en absence et présence des extraits de *Cedrus atlantica*.

D'après la figure III.19, des demi-cercles aplatis d'une seule boucle capacitive ont été obtenues pour les différentes concentrations testées. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière [217].

Le circuit électronique équivalent (CEE) employé pour ce système est présenté sur la figure (III.9).

Le tableau III.12 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des résultats obtenus.

Tableau III.12 : Paramètres d'impédance et valeurs d'efficacité d'inhibition pour l'acier API 5L-X60 dans une solution d'HCl 1 M contenant différentes concentrations des extraits de *Cedrus atlantica* à 293 K.

Extrait	C (ppm)	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	$10^5 Q (S^n \Omega^{1-n} cm^{-2})$	n	C_{dl} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	EI(%)
	0	232.2 ± 0.30	21	0.88 ± 0.51	142.5	-
EDCA	200	523.6 ± 0.38	18	0.74 ± 0.50	78.91	55.65
	400	610.9 ± 0.42	16	0.63 ± 0.50	56.28	61.99
	600	889.9 ± 0.39	9	0.79 ± 0.50	47.87	73.90
EACA	200	366.7 ± 0.35	19	0.82 ± 0.50	108	36.68
	400	419.9 ± 0.33	17	0.78 ± 0.50	87	44.70
	600	582.7 ± 0.37	12	0.80 ± 0.50	61.17	60.15
	800	830 ± 0.40	8	0.78 ± 0.50	38.97	72.02
	1000	1529 ± 0.39	5	0.75 ± 0.50	23.27	84.81
EBCA	200	592.9 ± 0.69	20.53	0.81 ± 0.50	118.5	60.83
	400	708.4 ± 0.72	18	0.79 ± 0.50	108.3	67.72
	600	886.5 ± 0.75	17	0.76 ± 0.50	95.06	73.80
	800	901.2 ± 0.68	16	0.70 ± 0.50	75.25	74.23

D'après le tableau (III.12) nous pouvons conclure ce qui suit :

- ✓ L'efficacité inhibitrice calculée à 293K à partir des valeurs de la résistance de transfert de charge croît avec la concentration en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 73.90%, 84.81% et 74.23% en présence d'une concentration de 600ppm d'EDCA, 1000ppm d'EACA et 800ppm d'EBCA respectivement, cela est dû à l'absorption des molécules contenues dans les extraits à la surface de l'acier [16].
- ✓ L'addition de l'inhibiteur diminue la valeur de la capacité de la double couche C_{dl} et augmentent celle de la résistance de transfert de charge. Cela peut être attribué à l'adsorption des molécules contenues dans l'inhibiteur à la surface de l'acier formant une couche protectrice [219].
- ✓ Les valeurs de Q sont plus faibles que celles mesurées en l'absence d'inhibiteur. Cependant, on peut noter que les valeurs ces valeurs ainsi que celles de n sont dépendantes de la concentration en inhibiteur. Ceci peut s'expliquer par un renforcement des propriétés protectrices de la couche oxyde-inhibiteur qui induit une augmentation des valeurs de R_{ct} [220].

On note bien que ces résultats concordent bien avec ceux obtenus par la technique gravimétrique et celle des courbes de polarisation.

II. 3. MÉCANISME D'INHIBITION PROPOSÉ

Le phénomène d'adsorption dépend à la fois de la nature et de la charge de surface du métal et de la structure chimique des inhibiteurs. Pour cette étude, la plupart des composants des extraits contiennent des liaisons multiples, des cycles aromatiques et des hétéroatomes qui sont les caractéristiques essentielles des inhibiteurs de corrosion. En milieu acide, ces composés peuvent être facilement protonés, conduisant à un inhibiteur chargé positivement. La charge de surface de l'acier peut être déterminée par la valeur de $E_{corr} - E_{(q=0)}$, sachant que $E_{(q=0)}$ pour le fer dans une solution de HCl est égal à $-530 \text{ mV} / \text{SCE}$ [19]. À partir des résultats obtenus dans le présent travail, une valeur positive entre E_{corr} et $E_{(q=0)}$ a été calculée indiquant que la surface de l'acier est chargée positivement. Par conséquent, si les molécules d'inhibiteurs sont protonées, elles pourraient être adsorbées sur la surface de l'acier via des ions chlorure en formant des ponts d'interconnexion entre la surface d'acier chargée positivement et les cations inhibiteurs protonés (adsorption physique, Figure III.20).

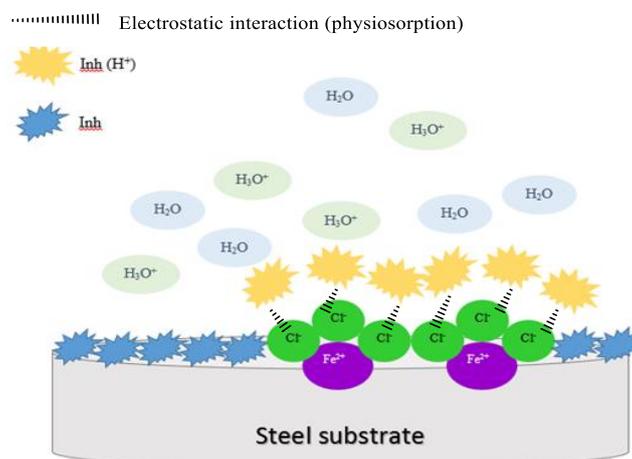


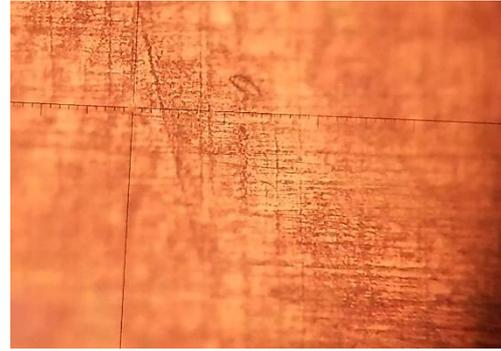
Figure III.20 : Schéma proposé pour le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface d'acier en milieu HCl.

II. 4. MORPHOLOGIE DE SURFACE

La figure III.21 montre la morphologie de surface des échantillons d'acier au carbone immergés dans une solution de HCl 1 M pendant 2 h à 298 K sans et avec l'ajout de 600ppm d'EDCA, de 1000 ppm d'EACA et de 800 ppm d'EBCA respectivement.



Acier au carbone abrasé



Acier au carbone immergé dans une solution de HCl 1 M



Acier au carbone immergé dans du HCl 1 M contenant 600 ppm d'EDCA



Acier au carbone immergé dans du HCl 1 M contenant 1000 ppm d'EACA



Acier au carbone immergé dans une solution de HCl 1 M contenant 800 ppm d'EBCA

Figure III.21 : Photomicrographies de microscope optique de la surface de l'acier API 5L-X60 à 293 K

L'inspection de la figure III.21 montre que la surface de l'acier au carbone était fortement endommagée en l'absence des inhibiteurs. Cependant, les surfaces d'acier ont été moins attaquées en présence de 600ppm de l'EADCA, de 1000 ppm de l'EACA et de 800 ppm de l'EBCA. La surface de l'acier immergée dans la solution contenant 1000ppm de l'EACA était bien lisse par rapport aux autres. Ces constatations corroborent bien avec tous les résultats obtenus plus haut.

III. CONCLUSION

Afin d'évaluer l'effet inhibiteur de la corrosion de l'acier API 5L-X60 dans l'HCl 1M lors de l'addition de différentes concentrations des extraits de *Taxus baccata* et *Cedrus atlantica* des mesures gravimétriques et électrochimiques ont été effectuées.

Les résultats obtenus par les méthodes gravimétriques et celles de polarisations ont été confirmés par les mesures électrochimiques d'impédance. Ces résultats ont montré une augmentation de l'efficacité inhibitrice suite à l'addition des extraits étudiés qui ralentissait le processus de la corrosion de l'acier au carbone.

Le pouvoir inhibiteur augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteurs testés pour atteindre des valeurs maximales. Cela nous permet d'affirmer que ces extraits sont de bons inhibiteurs pour l'acier API 5L-X60 en milieu acide HCl à ces concentrations. De plus, la variation de C/θ en fonction de la concentration C des inhibiteurs testés indique que leur adsorption à la surface métallique s'effectue selon l'isotherme de Langmuir sauf pour l'EACA qui obéit à l'isotherme de Freundlich.

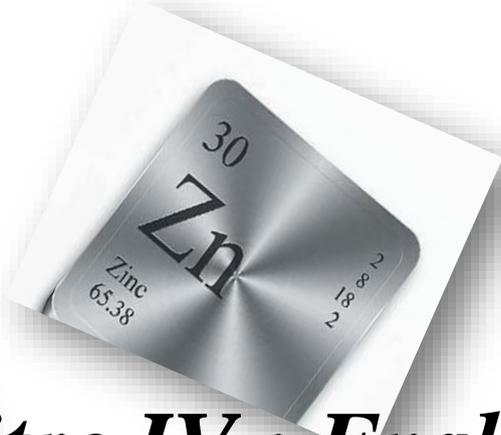
Les paramètres thermodynamiques exhibent que l'adsorption de ces inhibiteurs se fait spontanément sur la surface de l'acier selon un mécanisme de physisorption.

Le tracé des courbes de polarisation montre que les extraits étudiés sont des inhibiteurs de type mixte.

Les courbes d'impédances montrent également que ces inhibiteurs s'adsorbent à la surface métallique avec l'augmentation de la résistance de polarisation et la diminution de la capacité de la double couche qui peut être attribuée à l'adsorption de ces extraits par formation d'un film (couche protectrice) sur la surface de l'acier.

Les analyses de surface effectuées par microscopie optique et microscopie électronique à balayage ont permis la visualisation d'une couche adsorbée sur la surface de l'acier représentant les molécules contenues dans l'inhibiteur.

Les calculs théoriques ont montré que les molécules ayant un faible gap d'énergie présentent une bonne efficacité inhibitrice.



30
Zn
Zinc
65.38



26
Fe
Iron
55.845



Chapitre IV : *Evaluation
des extraits de plantes
comme additifs
dans l'électrodéposition*

Dans ce chapitre nous allons en premier lieu discuter les résultats de l'étude de l'effet de la concentration des extraits de *Taxus baccata* et *Cedrus atlantica* employés comme additifs sur la qualité de dépôt dans le processus de déposition du zinc sur l'acier doux E24-2 dans un bain de chlorure. En deuxième lieu, l'étude de l'effet anticorrosif de ces additifs sera établie.

I. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Toutes les expériences ont été effectuées en triplicata dans un milieu aéré, pH = 5 et courant de 0,04 A. Le zingage de l'acier a été réalisé pendant 30 min, sous agitation douce en immergeant partiellement l'échantillon d'acier et l'électrode de zinc (99.91%) dans le bain de chlorure. L'échantillon d'acier représente l'anode de la cellule électrochimique, tandis que la plaque de zinc représente la cathode en laissant une distance de 1cm entre eux. Pour déterminer le poids du zinc déposé sur les surfaces, les échantillons ont été pesés avant et après l'électrodéposition. À la fin du processus, les échantillons ont été retirés du bain, nettoyés à l'eau distillée et séchés à l'air [21, 22, 124-126, 143].

II. ÉTUDE DE L'EFFET DES EXTRAITS DE *Taxus baccata* COMME ADDITIFS DANS LES BAINS DE ZINCAGE DE L'ACIER DOUX E24-2

II. 1. QUALITÉ DE LA COUCHE DE ZINC DÉPOSÉE

L'épaisseur de la couche de zinc déposée a été mesurée avec un appareil Elektro-Physik (eXacto) et l'adhérence du revêtement de zinc sur le substrat a été examinée par la méthode ASTM D3359 [221]. Pour le test d'adhérence, un "X" a été gravé sur le film et un scotch adhésif attaché a été appliqué aux échantillons puis retiré fortement. Ce test est macroscopique et plus qualitatif.

La brillance des dépôts de zinc a été mesurée à l'aide d'un appareil de mesure Poly Gloss avec un grand faisceau de lumière blanche à un angle de mesure de 20 °, 60 ° et 85 °. L'étalonnage a été effectué automatiquement à l'aide d'un étalon noir très poli intégré au brillance-mètre. Les valeurs finales de la brillance étaient la moyenne de trois mesures effectuées pour chaque revêtement.

Les valeurs de la masse, l'épaisseur, la brillance et l'adhérence de la couche de zinc déposée sont représentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : L'adhérence, la masse, l'épaisseur, la brillance de la couche de zinc déposée lors de l'utilisation des extraits de *Taxus baccata* comme additifs.

Extrait	C (g/l)	Masse déposée (g)	Épaisseur (μm)	Adhérence	Brillance (GU)	Qualité de dépôt
Sans extrait	/	0.0423	15	+	05.30	Moins lisse et matte
EALTB	1	0.0582	18.9	++	11.2	Moins lisse et matte
	1.2	0.0536	20.5	++	17.7	Moins lisse et matte
EDTB	1	0.0248	8.67	+	14.15	Moins lisse et matte
	1.2	0.0395	13.92	+	02.30	Moins lisse et matte
	1.4	0.0424	15.12	++	01.75	Moins lisse et matte
	1.6	0.0481	17.15	++	19.10	Moins lisse et matte
EATB	1	0.0450	15.99	++	08.60	Lisse et matte
	1.2	0.0551	19.60	++	14.65	Lisse et matte
	1.4	0.0477	16.20	++	19.40	Lisse et matte
	1.6	0.0366	12.11	+	09.70	Lisse et matte
EBTB	1	0.0467	16.10	++	13.40	Lisse et matte
	1.2	0.0685	24.83	++	32.85	Lisse et semi brillant
	1.4	0.0405	14.36	++	31.45	Lisse et semi brillant
	1.6	0.0393	13.40	+	31.75	Lisse et semi brillant

Où: + l'adhérence est forte, ++ l'adhérence est très forte.

Via le tableau IV.1 et selon la réglementation ASTM D 523 et NF EN ISO 2813 [222, 223], nous avons observé que les dépôts obtenus avec l'addition des extraits étaient mats. Néanmoins, en ajoutant différentes concentrations (1,2; 1,4 et 1,6 g / l) de EBTB, les dépôts étaient semi-brillants. De plus, toutes les épaisseurs mesurées étaient conformes aux normes ASTM A879 et ASTM B633 [224]. On note également une augmentation de la masse déposée, de l'épaisseur et de l'adhérence lors de l'augmentation de la concentration en EALTB (1.2g/l) et EDTB (1.6g/l), cela indique que le meilleur dépôt (nucléation et croissance) se trouve dans ces concentrations. Cependant, pour EATB et EBTB, ces paramètres ont atteint une valeur maximale de 1.2g/l puis diminué. Cela est lié peut être à deux considérations, soit l'adsorption des additifs sur la surface conduisant à un recouvrement partiel de l'acier, bloquant ainsi les sites actifs et entraînant une diminution de la vitesse de nucléation ; soit

l'additif va se complexer avec l'une des espèces électroactives en solution, donc l'étape de dissociation du complexe introduit une nouvelle constante cinétique avant la réaction d'oxydoréduction de l'espèce électroactive à la surface de l'électrode [225].

II. 2. MÉSURES DE POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE

Les mesures de polarisation potentiodynamique ont été effectuées dans l'eau de mer en utilisant l'équipement mentionné précédent avec les échantillons revêtus comme électrode de travail. Les mesures ont été appliquées dans la gamme de potentiel de ± 1500 mV à une vitesse de balayage de 1 mV/s.

La résistance à la corrosion de l'acier doux électrodéposé a été testée dans l'eau de mer à 298 K pour évaluer l'effet de l'ajout d'extraits dans les bains chlorures. Les paramètres électrochimiques tels que E_{corr} , β_a , β_c et i_{corr} sont regroupés dans le tableau IV.2. Les courbes de polarisation anodique et cathodique de Tafel de l'acier doux électrodéposé, sans et avec l'ajout des différentes concentrations d'extraits sont illustrées dans la figure IV.1.

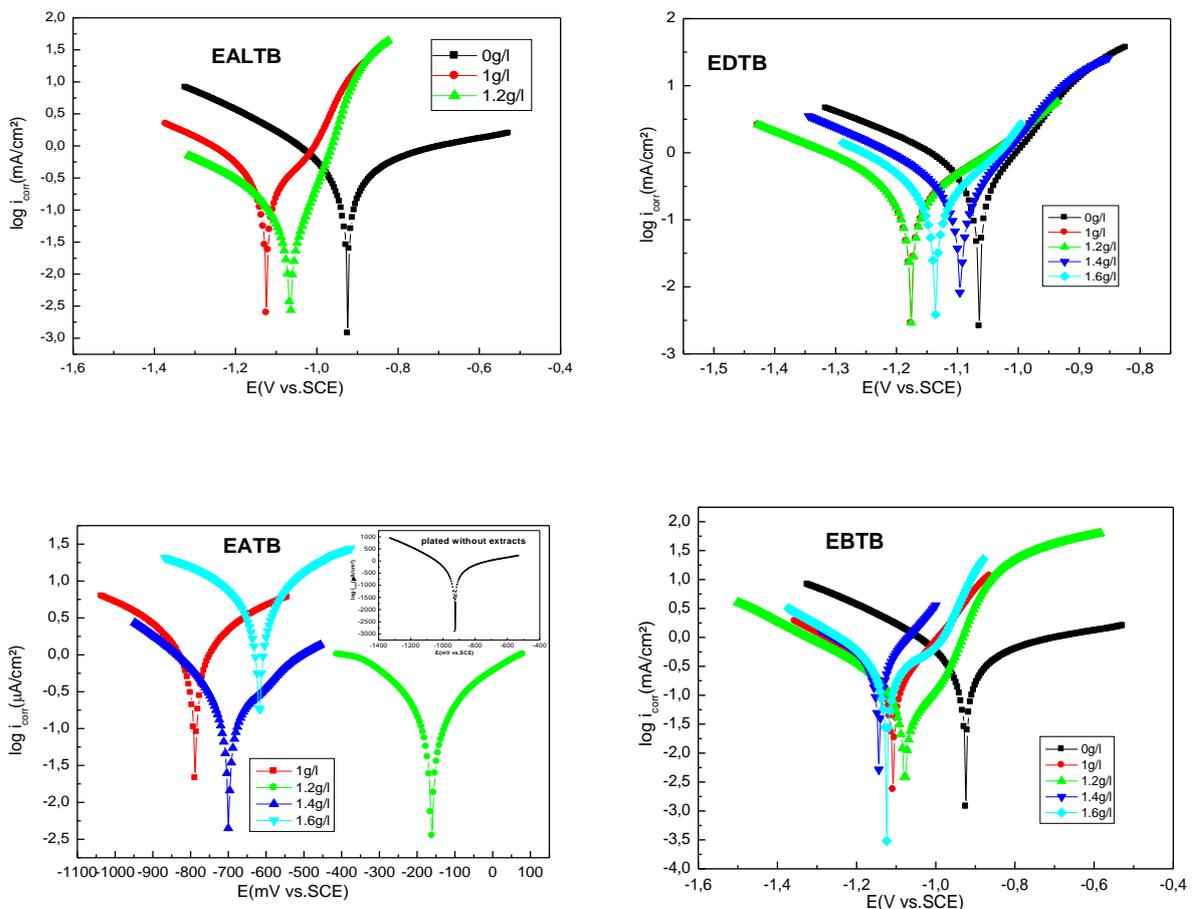


Figure IV.1 : Courbes de polarisation potentiodynamiques pour l'acier doux dans l'eau de mer, sans et avec l'ajout, des extrait de *Taxus baccata*.

Tableau IV.2 : Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier doux dans l'eau de mer contenant différentes concentrations des extraits de *Taxus baccata* à 293 K.

Extrait	C (g/l)	-E _{corr} (V/SCE)	i _{corr} (mAcm ⁻²)	β _a (mVDec ⁻¹)	-β _c (mVDec ⁻¹)	V _{corr} (mm/y)
Revêtu sans extrait	/	923.8	0.6514	179.8	360.5	9.791
EALTB	1	1123.7	0.4548	146.7	360.6	6.836
	1.2	1066.8	0.1119	80.2	301.1	1.682
EDTB	1	1064.4	0.4653	97.9	242.1	5.442
	1.2	1176.4	0.3220	182.1	276.2	4.840
	1.4	1095.3	0.1427	89.8	123.4	2.145
	1.6	1136.4	0.1411	122.6	116.2	1.650
EATB	1	787.8	0.0009675	256	281.6	0.01131
	1.2	159.2	0.0001845	313.6	268.1	0.002158
	1.4	699.2	0.0003473	411.4	277.7	0.005219
	1.6	618	0.0057066	323.6	421.6	0.06674
EBTB	1	1107.6	0.2283	141.6	263.1	3.431
	1.2	1076.4	0.1287	114.5	277.4	1.933
	1.4	1143.6	0.2631	129.5	174.5	3.955
	1.6	1124	0.3574	139.1	262.4	5.371

D'après la figure IV.1 et le tableau IV.2, on constate que l'addition d'additifs donne lieu à des diminutions importantes des densités de courant ainsi que la vitesse de corrosion par rapport à l'échantillon obtenu sans additifs. Cela indique que les extraits étudiés ont fortement modifié la qualité du dépôt produisant des revêtements plus résistants à la corrosion particulièrement l'EATB.

On distingue aussi, que les potentiels d'abandon des substrats revêtus obtenus en présence des extraits étaient plus cathodiques, alors qu'en présence d'EATB, ils étaient plus anodiques par rapport aux potentiels de dépôts obtenus en l'absence d'additifs.

Néanmoins, la dépendance de la densité du courant de corrosion et la concentration d'additif dans le bain d'électrodéposition n'était pas linéaire, probablement du fait que dans chaque procédé d'électrodéposition, il existe une concentration d'additif optimale par laquelle la qualité de dépôt est la meilleure [226].

II. 3. ÉTUDE GRAVIMÉTRIQUE

Pour évaluer la résistance à la corrosion des substrats électrodéposés, des mesures de perte en poids ont été faites. Chaque échantillon revêtu dans des bains de chlorure contenant différentes concentrations des extraits a été partiellement immergé dans de l'eau de mer (milieu corrosif). Les mesures ont été recueillies tous les cinq jours pendant un mois et l'équation (1) a été utilisée pour déterminer le taux de corrosion [125]:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{St} \quad (1)$$

Avec $\Delta m = m_1 - m_2$ (2)

Où :

m_1 : masse de l'échantillon avant l'essai en mg.

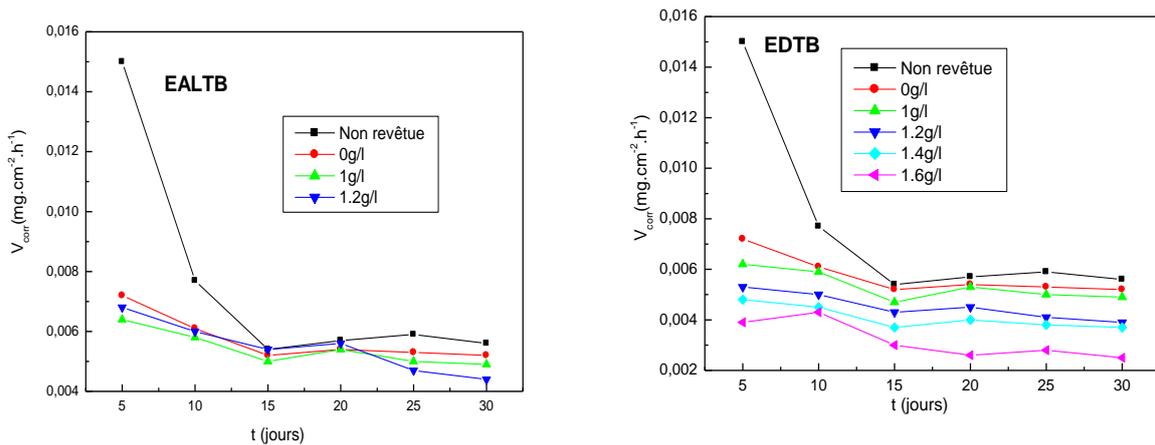
m_2 : masse de l'échantillon après l'essai en mg.

S : surface de l'échantillon en (cm²).

t : temps d'immersion d'échantillon dans la solution en (h).

V_{corr} : vitesse de corrosion (mg cm⁻² h⁻¹).

La figure IV.2 montre les courbes de vitesse de corrosion de l'acier doux en l'absence et en présence de diverses concentrations d'extraits de *Taxue baccata* utilisés comme additifs lors de leur immersion dans l'eau de mer pendant un mois.



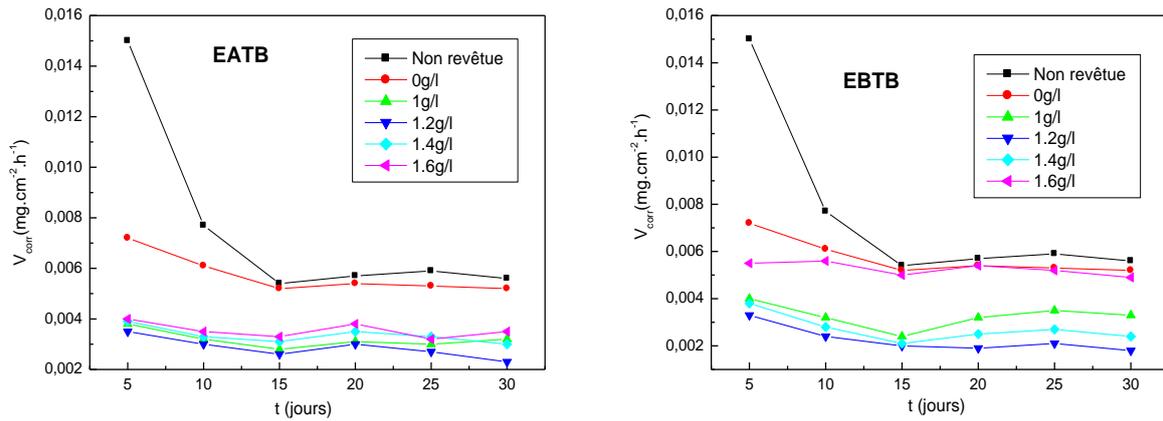


Figure IV.2 : Variation du taux de corrosion en fonction du temps d'exposition pour des échantillons d'acier doux non revêtu et revêtu sans et avec les extraits de *Taxus baccata*.

Le tableau IV.3 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence des extraits de *Taxus baccata* testés séparément comme additifs dans les bains de zincage.

Tableau IV.3 : Paramètres de corrosion dans l'eau de mer obtenus à partir des mesures de perte en poids de l'acier doux électrodéposé contenant diverses concentrations des extraits de *Taxus baccata* comme additifs.

C (g/l)	Temps						
	V_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)						
	5 Jours	10 Jours	15 Jours	20 Jours	25 Jours	30 Jours	
Non revêtue	0.015	0.0077	0.0054	0.0057	0.0059	0.0056	
0	0.0072	0.0061	0.0052	0.0054	0.0053	0.0052	
EALTB	1	0.0064	0.0058	0.0050	0.0054	0.0050	0.0049
	1.2	0.0068	0.0060	0.0054	0.0056	0.0047	0.0044
EDTB	1	0.0062	0.0059	0.0047	0.0053	0.005	0.0049
	1.2	0.0053	0.005	0.0043	0.0045	0.0041	0.0039
	1.4	0.0048	0.0045	0.0037	0.004	0.0038	0.0037
	1.6	0.0039	0.0043	0.003	0.0026	0.0028	0.0025
EATB	1	0.0038	0.0032	0.0028	0.0031	0.003	0.0032
	1.2	0.0035	0.003	0.0026	0.003	0.0027	0.0023
	1.4	0.0039	0.0033	0.0031	0.0035	0.0033	0.003
	1.6	0.004	0.0035	0.0033	0.0038	0.0032	0.0035
EBTB	1	0.004	0.0032	0.0024	0.0032	0.0035	0.0033
	1.2	0.0033	0.0024	0.002	0.0019	0.0021	0.0018
	1.4	0.0038	0.0028	0.0021	0.0025	0.0027	0.0024
	1.6	0.0055	0.0056	0.005	0.0054	0.0052	0.0049

L'examen du tableau IV.3 a montré une meilleure résistance à la corrosion pour tous les échantillons revêtu en présence des extraits testés en tant qu'additifs par rapport à celui revêtu en leur absence. D'autre part, l'échantillon revêtu sans additifs a enregistré une valeur de taux de corrosion de 0,0052 ($\text{mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}$), tandis que ces valeurs étaient dans la gamme de 0,0049 à 0,0018 $\text{mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ pour tous les échantillons revêtus en présence des additifs. Pour les échantillons électrodéposés en présence d'EATB les valeurs étaient inférieures à celles obtenues en présence des autres extraits. Ces constatations sont en bon accord avec celles obtenues à partir de la polarisation potentiodynamique.

III. ÉTUDE DE L'EFFET DES EXTRAITS DE *Cedrus atlantica* COMME ADDITIFS DANS LES BAINS DE ZINCAGE DE L'ACIER DOUX E24-2

III. 1. QUALITÉ DE LA COUCHE DE ZINC DÉPOSÉE

Les mêmes méthodes ont été effectuées dans cette partie en utilisant différentes concentrations des extraits de *Cedrus atlantica*. Les valeurs de la masse, l'épaisseur, la brillance et l'adhérence de la couche de zinc déposée sont représentées dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : L'adhérence, la masse, l'épaisseur, la brillance de la couche de zinc déposée lors de l'utilisation des extraits de *Cedrus atlantica* comme additifs.

Extraits	C (g/l)	Masse déposé (g)	Épaisseur (μm)	Adhésion	Brillance (GU)	Qualité de dépôt
Sans extrait	/	0.0423	15	+	05.30	Moins lisse et matte
EDCA	1	0.0616	21.7	++	12.30	Lisse et matte
	1.2	0.1062	37.4	++	10.70	Lisse et matte
	1.4	0.0803	28.3	++	7.40	Lisse et matte
	1.6	0.0650	22.9	++	10.20	Lisse et matte
	1	0.0800	28.2	++	11.30	Lisse et matte
EACA	1.2	0.0690	24.3	++	10.70	Lisse et matte
	1.4	0.0832	29.3	++	10.30	Lisse et matte
	1.6	0.0522	18.4	++	12.40	Lisse et matte
	1	0.0787	27.7	++	16.90	Lisse et matte
EBCA	1.2	0.0497	17.5	++	39.10	Lisse et semi brillant
	1.4	0.0434	15.3	++	56.40	Lisse et semi brillant
	1.6	0.0582	20.5	++	61.30	Lisse et semi brillant

Où: + l'adhérence est forte, ++ l'adhérence est très forte.

D'après le tableau (IV.4) nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Selon la réglementation ASTM D 523 et DIN EN ISO 2813 [222, 223], nous avons observé que les dépôts obtenus avec l'addition des extraits étaient mates, sauf pour les concentrations de 1.2, 1.4 et 1.6 g/l de l'EBTB qui étaient semi brillants.
- ✓ Toutes les épaisseurs mesurées étaient conformes aux normes ASTM A879 et ASTM B633 [224].
- ✓ On note également une diminution de la masse déposée, de l'épaisseur lors de l'augmentation de la concentration en EBCA, cela indique que le meilleur dépôt (nucléation et croissance) se trouve dans 1g/l. Cependant, pour EDCA et EACA, ces paramètres ont atteint une valeur maximale pour les concentrations 1.2 et 1.4g/l respectivement puis diminue, cela indique que, soit les sites d'adsorption à la surface de la cathode sont saturés par les additifs, qui produisent une diminution de la vitesse de la nucléation, soit qu'une complexation des additifs en solution a été produites [225].
- ✓ Pour toutes les concentrations des extraits l'adhérence était très forte

III. 2. MÉSURES DE POLARISATION POTENTIODYNAMIQUE

Les mêmes méthodes ont été effectuées dans cette partie en utilisant des différentes concentrations des extraits de *Cedrus atlantica*.

La résistance à la corrosion de l'acier doux électrodéposé a été testée dans l'eau de mer à 298 K pour évaluer l'effet de l'ajout d'extraits dans les bains chlorures. Les paramètres électrochimiques tels que E_{corr} , β_a , β_c et i_{corr} sont regroupés dans le tableau IV.5. Les courbes de polarisation anodique et cathodique de Tafel de l'acier doux électrodéposé, sans et avec l'ajout des différentes concentrations d'extraits sont illustrées dans la figure IV.3.

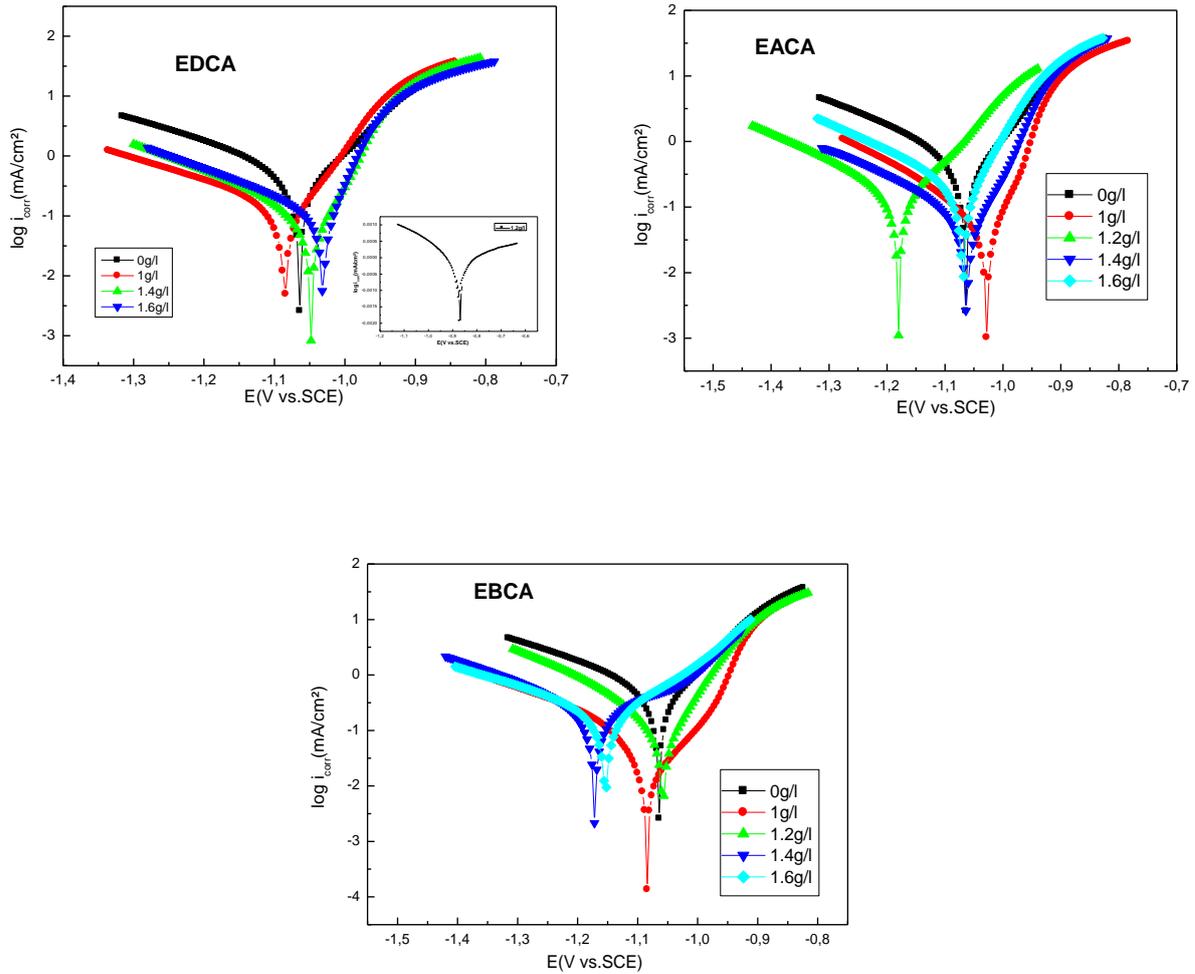


Figure IV.3 : Courbes de polarisation potentiodynamiques pour l'acier doux dans l'eau de mer, sans et avec l'ajout des extraits de *Cedrus atlantica*.

Tableau IV.5 : Paramètres de polarisation pour la corrosion de l'acier doux dans l'eau de mer contenant différentes concentrations des extraits de *Cedrus atlantica* à 293 K.

Extrait	C (g/l)	$-E_{corr}$ (V/SCE)	i_{corr} (mAcm ⁻²)	β_a (mVDec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mVDec ⁻¹)	V_{corr} (mm/y)
Revêtu sans extrait	/	923.8	0.6514	179.8	360.5	9.791
EDCA	1	1085	0.1538	81.5	275.9	2.311
	1.2	873.4	0.0014232	938.8	299	0.0213
	1.4	1048.7	0.1222	64.6	225.4	1.836
	1.6	1034.9	0.1278	56	237.5	1.921
EACA	1	1028.3	0.0911	63.6	229.1	1.369
	1.2	1180.2	0.1860	126.3	259.3	2.795
	1.4	1062.8	0.0837	72.5	242.6	1.258
	1.6	1069.5	0.2222	84.3	248.4	3.340
EBCA	1	1082.4	0.0925	91.1	247	1.389
	1.2	1057.8	0.2322	92.1	209.2	3.490
	1.4	1171.6	0.2742	401.6	280.7	4.121
	1.6	1153.6	0.2191	148.2	313.9	3.293

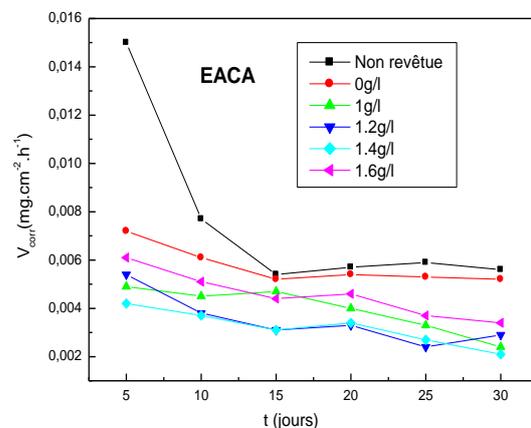
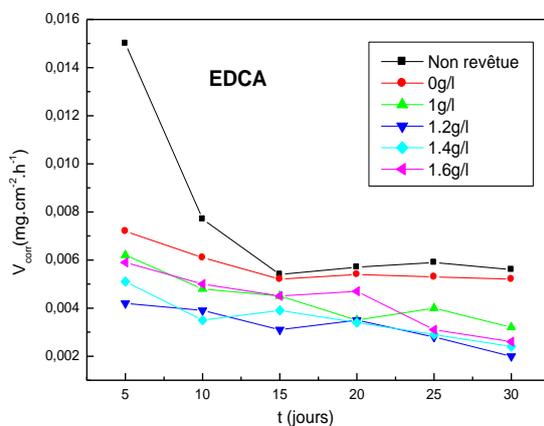
D'après la figure IV.3 et le tableau IV.5, on constate que :

- ✓ L'addition d'additifs donne lieu à des diminutions importantes des densités de courant de corrosion par rapport à l'échantillon obtenu sans additifs. Cela indique que les extraits étudiés ont fortement modifié la qualité du dépôt produisant des revêtements plus résistants à la corrosion particulièrement à 1.2g/l d'EDCA.
- ✓ Les potentiels d'abandon des dépôts obtenus en présence des extraits étaient plus cathodiques que ce obtenus en l'absence d'additifs.

III. 3. ÉTUDE GRAVIMÉTRIQUE

Les mêmes méthodes ont été effectuées dans cette partie en utilisant des différentes concentrations des extraits de *Cedrus atlantica*.

La figure IV.4 montre les courbes de vitesse de corrosion de l'acier doux en l'absence et en présence de diverses concentrations d'extraits de *Cedrus atlantica* utilisés comme additifs lors de leur immersion dans l'eau de mer pendant un mois.



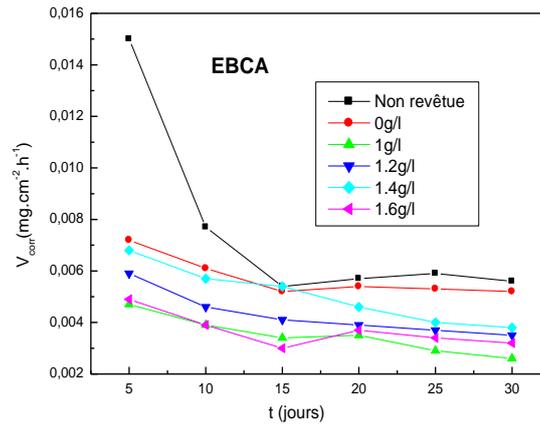


Figure IV.4 : Variation du taux de corrosion en fonction du temps d'exposition pour des échantillons d'acier doux non revêtu et revêtu sans et avec les extraits de *Cedrus atlantica*.

Le tableau IV.6 regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion en absence et en présence des extraits de *Cedrus atlantica* testés séparément comme additifs dans les bains de zincage.

Tableau IV.6 : Paramètres de corrosion dans l'eau de mer obtenus à partir de mesures de perte en poids d'acier doux électrodéposé contenant diverses concentrations des extraits de *Cedrus atlantica* comme additifs.

C (g/l)	Temps						
	V _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)						
	5 Jours	10 Jours	15 Jours	20 Jours	25 Jours	30 Jours	
Non revêtu	0.015	0.0077	0.0054	0.0057	0.0059	0.0056	
EDCA	0	0.0072	0.0061	0.0052	0.0054	0.0053	0.0052
	1	0.0062	0.0048	0.0045	0.0035	0.0040	0.0032
	1.2	0.0042	0.0039	0.0031	0.0035	0.0028	0.0020
	1.4	0.0051	0.0035	0.0039	0.0034	0.0029	0.0024
	1.6	0.0059	0.0050	0.0045	0.0047	0.0031	0.0026
EACA	0	0.0072	0.0061	0.0052	0.0054	0.0053	0.0052
	1	0.0049	0.0045	0.0047	0.0040	0.0033	0.0024
	1.2	0.0054	0.0038	0.0031	0.0033	0.0024	0.0029
	1.4	0.0042	0.0037	0.0031	0.0034	0.0027	0.0021
EBCA	0	0.0072	0.0061	0.0052	0.0054	0.0053	0.0052
	1	0.0047	0.0039	0.0034	0.0035	0.0029	0.0026
	1.2	0.0059	0.0046	0.0041	0.0039	0.0037	0.0035
	1.4	0.0068	0.0057	0.0054	0.0046	0.0040	0.0038
	1.6	0.0049	0.0039	0.0033	0.0037	0.0034	0.0032

L'inspection du tableau IV.6 a montré les points suivants :

- ✓ Une meilleure résistance à la corrosion pour tous les échantillons revêtus en présence des extraits en tant qu'additifs par rapport à celui revêtu en leur absence surtout pour la concentration en particulier de 1.2g/l d'EDCA.
- ✓ L'échantillon revêtu sans additifs a enregistré une valeur de taux de corrosion de 0,0052 ($\text{mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}$). D'autre part, les valeurs de taux de corrosion pour tous les échantillons revêtus avec des additifs étaient dans la gamme de 0,0038 ($\text{mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}$) et 0,0021 ($\text{mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}$). Ces constatations sont en bon accord avec celles obtenues à partir de la polarisation potentiodynamique.

IV. CONCLUSION

L'utilisation des extraits de deux plantes comme additifs dans les bains d'électrodéposition a été évaluée. Les résultats obtenus mènent aux points suivants:

- ✓ Les échantillons revêtus ont montré une bonne résistance à la corrosion dans l'eau de mer par rapport à ceux non revêtus. De plus, ceux revêtus en présence de différentes concentrations d'extraits, en particulier l'EATB et 1.2g/l de l'EDCA, présentent une résistance à la corrosion plus élevée que pour celui revêtu en leur absence.
- ✓ On peut considérer que les extraits des deux plantes sont des additifs mouillants et nivelants sauf l'EDTB et l'EALTB.
- ✓ On peut considérer aussi que l'EBTB et l'EBCA sont des brillanters pour des concentrations bien déterminées.



Conclusion

générale

Vu nos objectifs détaillés précédemment, les travaux élaborés dans cette thèse ont porté sur la recherche de nouveaux produits naturels extraits de deux plantes de la famille des Apiaceae et Taxaceae pour les testés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier au carbone API 5L-X60 dans un milieu acide (HCl 1M) d'une part, et d'une autre part pour évaluer leurs effets en tant qu'additifs dans les bains de zincage d'un acier doux E24-2. L'ensemble de ces travaux combine la méthode gravimétrique et les méthodes électrochimiques. Ces études sont appuyées par des méthodes de caractérisation de la surface, telle que la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage.

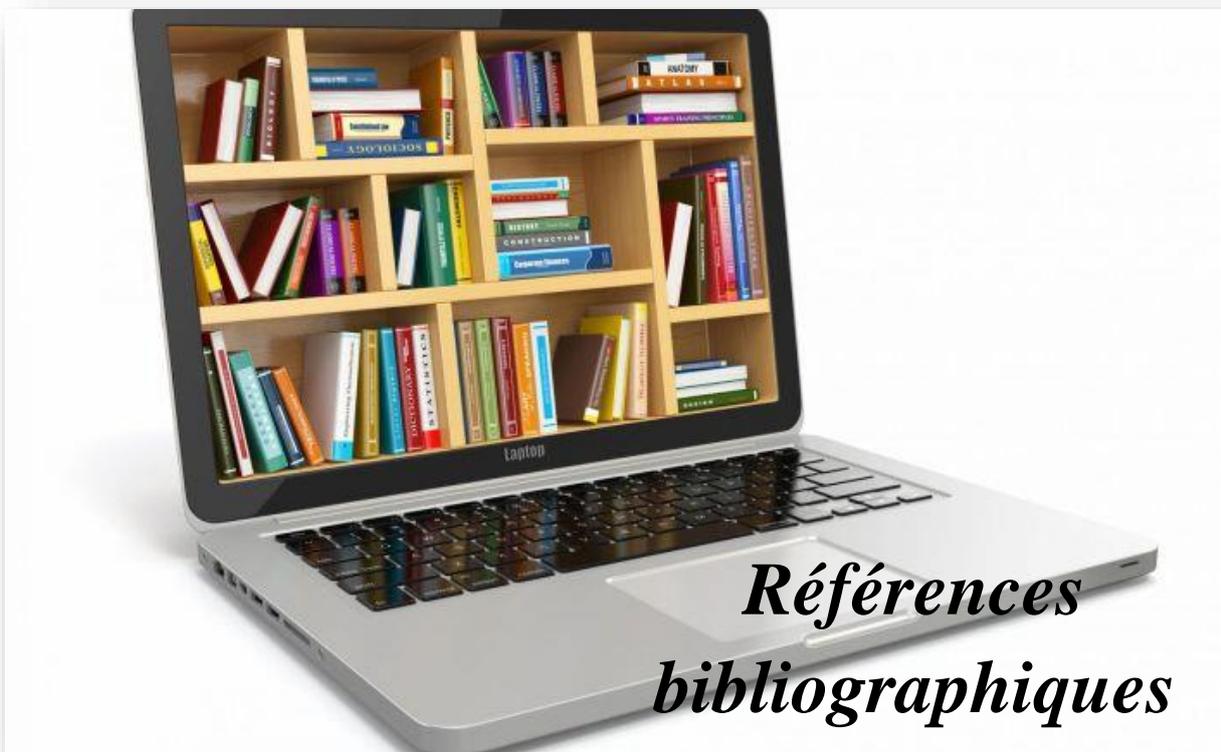
Cette étude accomplie a générée les résultats ci- dessous :

- Les mesures gravimétriques qui concordent bien avec les mesures électrochimiques ont montré que ces extraits possèdent un caractère inhibiteur de la corrosion.
- L'augmentation de la température conduit généralement à une diminution de l'efficacité inhibitrice des extraits testés.
- Les paramètres thermodynamiques indiquent que l'adsorption de ces inhibiteurs se fait spontanément sur la surface de l'acier selon un mécanisme de physisorption suivant l'isotherme de Langmuir sauf pour l'EACA qui s'adsorbe selon l'isotherme de Freundlich.
- Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que les extraits investigués agissent comme inhibiteurs de type mixte.
- L'addition de ces inhibiteurs dans le milieu HCl 1M augmente la résistance de transfert de charge, tandis qu'elle réduit la capacité de la double couche. Ce résultat est attribué à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique dû à l'adsorption des molécules de ces inhibiteurs.
- L'étude de la morphologie de la surface de l'acier au carbone API 5L-X60 par microscopie électronique à balayage et par microscopie optique montre la présence d'une couche protectrice et adhérente sur la surface métallique qui limite la pénétration de l'électrolyte.
- Une simulation théorique combinant l'efficacité inhibitrice issue des différentes méthodes et les structures moléculaires de l'EALTB testés a été établie. Une bonne corrélation entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux a été obtenu. Ces calculs montrent que ces extraits ont des structures moléculaires intéressantes pour inhiber le processus corrosif.

- Les résultats de l'électrodéposition ont montré que tous les extraits peuvent être utilisés comme additifs mouillants et nivelants sauf l'EALTB et l'EDTB.
- En plus qu'ils soient mouillants et nivelants, l'EBTB et l'EBCA peuvent également être considérés comme des brillanters à des concentrations bien définies.
- Les échantillons revêtus en présence de différentes concentrations d'extraits de *Taxus baccata* et *Cedrus atlantica*, en particulier l'EATB et à 1.2g/l d'EDCA, présentent une résistance à la corrosion plus élevée que celui revêtu en leurs absences.

Les perspectives de ce travail seront :

- Evaluer la synergie entre les extraits des deux plantes à la recherche d'une meilleure efficacité inhibitrice.
- L'étude peut être étendue pour analyser l'effet de ces extraits comme inhibiteurs dans d'autres médias corrosifs, et sur d'autres types d'aciers.
- Tester leur convenance vis-à-vis les différentes industries existantes ayant recours à ces produits.
- Afin d'avoir une idée plus précise du comportement des composés actifs contenus dans les inhibiteurs et des additifs, des analyses complémentaires comme HPLC, XPS, XDS.....seront essentielles.



*Références
bibliographiques*

1. Dillmann, P., *Les métaux ferreux dans les monuments historiques avant le XIXe siècle, structure et propriétés des matériaux*. Monumental, semestriel, 2007. **2**: p. 92-97.
2. Monnier, J., *Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historiques: caractérisation du système, mécanismes et apport à la modélisation*, 2008, Paris Est.
3. Atmani, F., et al., *Mild steel corrosion in chloride environment: effect of surface preparation and influence of inorganic inhibitors*. Corrosion engineering, science and technology, 2013. **48**(1): p. 9-18.
4. Cramer, S. and A. Handbook, *Volume 13B: Corrosion: Materials*. ASM International, 2005.
5. Pourbaix, M., *Atlas des équilibres électrochimiques en solution (Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution)*. Gauthier-Villars, Paris, 1963. **644**: p. 312-313.
6. Zhang, X., et al., *In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing Cl^- and SO_4^{2-}* . Engineering Failure Analysis, 2011. **18**(8): p. 1981-1989.
7. Jacobson, G., *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study*. nace.org/economic-impact.aspx, 2016.
8. Gu, T., et al., *Synthesis and inhibition of N-alkyl-2-(4-hydroxybut-2-ynyl) pyridinium bromide for mild steel in acid solution: Box-Behnken design optimization and mechanism probe*. Corrosion Science, 2015. **90**: p. 118-132.
9. Yıldız, R., *An electrochemical and theoretical evaluation of 4, 6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions*. Corrosion Science, 2015. **90**: p. 544-553.
10. Zarrouk, A., et al., *New 1H-pyrrole-2, 5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: electrochemical, XPS and DFT studies*. Corrosion Science, 2015. **90**: p. 572-584.
11. Costa, M. and C.B. Klein, *Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans*. Critical reviews in toxicology, 2006. **36**(2): p. 155-163.
12. Larabi, L., O. Benali, and Y. Harek, *Corrosion inhibition of copper in 1 M HNO_3 solution by N-phenyl Oxalic Dihydrazide and Oxalic N-phenylhydrazide N-phenylthiosemicarbazide*. Portugaliae Electrochimica Acta, 2006. **24**(3): p. 337-346.
13. Alibakhshi, E., et al., *Glycyrrhiza glabra leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: Experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **255**: p. 185-198.
14. Benahmed, M., et al., *Saccocalyx satureioides as corrosion inhibitor for carbon steel in acid solution*. International Journal of Industrial Chemistry, 2016. **7**(2): p. 109-120.
15. Benahmed, M., et al., *Steel corrosion inhibition by Bupleurum lancifolium (Apiaceae) extract in acid solution*. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2015. **68**(3): p. 393-401.
16. Benahmed, M., et al., *Adsorption and Corrosion Inhibition Properties of Butanolic Extract of Elaeoselinum thapsioides and Its Synergistic Effect with Reutera lutea (Desf.) Maires (Apiaceae) on A283 carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution*. Chemistry Africa, 2019: p. 1-11.
17. Boudiba, S., et al., *Experimental, theoretical and mathematical studies of Echium italicum L. extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium*. Materials Research Express, 2019. **6**(8): p. 086546.
18. Djeddi, N., et al., *Study on methylene dichloride and butanolic extracts of Reutera lutea (Desf.) Maire (Apiaceae) as effective corrosion inhibitions for carbon steel in HCl solution*. Research on Chemical Intermediates, 2015. **41**(7): p. 4595-4616.

19. Kalla, A., et al., *Corrosion inhibition of carbon steel in 1M H₂SO₄ solution by Thapsia villosa extracts*. International Journal of Industrial Chemistry, 2016. **7**(4): p. 419-429.
20. Alsultani, K.F. and L.M. Tajaldeem, *Investigation of Pineapple as Addition on the Electrode Position of Zn-nAl₂O₃ on Carbon Steel in Acidic Medium*. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2016. **7**(2): p. 146.
21. Loto, C., A. Olofinjana, and R. Loto, *Effect of Manihot Esculenta C. Leaf Extract Additive on the Zinc Electroplating on Mild Steel in Acid Chloride Solution*. International Journal of Electrochemical Science, 2014. **9**: p. 3746-3759.
22. Loto, C.A., *Synergism of Saccharum officinarum and Ananas comosus extract additives on the quality of electroplated zinc on mild steel*. Research on Chemical Intermediates, 2014. **40**(5): p. 1799-1813.
23. Belbah, H., et al., *Effect of a Natural Brightener, Daphne gnidium L. on the Quality of Nickel Electroplating from Watts Bath*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2016. **19**(2): p. 97-102.
24. Sugita, K., et al., *Topical non-steroidal anti-inflammatory agents containing essential oils and body-warming substances*. Jpn. Kokai Tokyo. JP, 2004. **2004175723**: p. A2.
25. Bouchra, C., et al., *Antifungal activity of essential oils from several medicinal plants against four postharvest citrus pathogens*. Phytopathologia Mediterranea, 2003. **42**(3): p. 251-256.
26. Hammer, K.A., C.F. Carson, and T.V. Riley, *Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts*. Journal of applied microbiology, 1999. **86**(6): p. 985-990.
27. Boudarene, L., *Analyse d'huiles essentielles d'aiguilles de Cedre de l'Atlas' poussant en Algérie*. MasterThesis, Algeria (U. ST. HB), 1991.
28. Boudarene, L., et al., *Composition of the seed oils from Algerian Cedrus atlantica G. Manetti*. Journal of Essential Oil Research, 2004. **16**(1): p. 61-63.
29. Canard, D., et al., *Terpene composition variations in diverse provenances of Cedrus libani (A.) Rich. and Cedrus atlantica Manet*. Trees, 1997. **11**(8): p. 504-510.
30. Lapie, G. and A. Maige, *Flore forestière de l'Algérie*. Orlhac. Paris, 1914.
31. Maire, R., M. Guinochet, and L. Faurel, *Flore de l'Afrique du Nord, vol. P*. Lechevalier, Paris, France, 1953.
32. Ma, W., et al., *New bioactive taxoids from cell cultures of Taxus baccata*. Journal of natural products, 1994. **57**(1): p. 116-122.
33. Kajani, A.A., et al., *Anticancer effects of silver nanoparticles encapsulated by Taxus baccata extracts*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **223**: p. 549-556.
34. Fiaud, C., C. Lemaitre, and N. Pébère, *Corrosion et anticorrosion, chapitre 13*. Lavoisier, Paris, 2002.
35. Norman, E., *NACE Glossary of Corrosion Terms*. Materials Protection, 1965. **4**(1): p. 79.
36. Talbot, D.E. and J.D. Talbot, *Corrosion science and technology*. 2018: CRC press.
37. Popov, B.N., *Corrosion engineering: principles and solved problems*. 2015: Elsevier.
38. Sastri, V.S., *Green corrosion inhibitors: theory and practice*. Vol. 10. 2012: John Wiley & Sons.
39. Audisio, S., *Le Livre multimédia de la corrosion*. INSA Valor, Villeurbanne, 1998.
40. Palou, R.M., O. Olivares-Xomelt, and N.V. Likhanova, *Environmentally friendly corrosion inhibitors, in Developments in corrosion protection*. 2014, IntechOpen.
41. Dabosi, F., *Corrosion localisée*. 2012: EDP Sciences.
42. Dooley, R.B. and A. Bursik, *PPChem 101-Boiler and HRSG Tube Failures—Corrosion Fatigue*. Power Plant Chemistry, 2009. **11**(10): p. 586.
43. Garverick, L., *Corrosion in the petrochemical industry*. 1994: ASM international.

44. Landolt, D., *Traité de matériaux vol 12: Corrosion et chimie des surfaces des métaux*. Presses universitaires et polytechniques romaines, 1993.
45. Dean, S. and G.D. Grab, *Corrosion of carbon steel by concentrated sulfuric acid*. Mater. Performance;(United States), 1985. **24**(6).
46. Panossian, Z., et al., *Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: a review*. Corrosion Science, 2012. **58**: p. 1-11.
47. Castro, P. and M.E. Huber, *Marine Biology*. Wm. C, 1997, Brown Publishers.
48. Béranger, G. and H. Mazille, *Corrosion des métaux et alliages—mécanismes et phénomènes*. Hermes (éd.), Traité MIM, 2002: p. 365.
49. Cheng, P. and X.-q. Huang, *Effect of Salinity on Corrosion Behavior of DH36 Steel in Seawater Immersion Zone*. DEStech Transactions on Engineering and Technology Research, 2017(apetc).
50. Franck, S., et al., *Techniques de prévention des pathologies de corrosion des structures métalliques; Report n 1-1. Steel in marine environment*. MEDACHS-Interreg IIIB Atlantic Space-Project, (197).
51. González, J.A., *Corrosión atmosférica marina de aceros al carbono*, 2018, UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.
52. Béranger, G. and H. Mazille, *Corrosion des métaux et alliages*. Lavoisier, Hermès Science Publication, Paris, 2002.
53. Ashby, M.F., D.R.H. Jones, and Y. Bréchet, *Matériaux: Propriétés et applications*. 1996: Dunod.
54. Ghali, E., V.S. Sastri, and M. Elboudjaini, *Corrosion prevention and protection: practical solutions*. 2007: John Wiley & Sons.
55. Hélie, M., *Matériaux métalliques—Phénomènes de corrosion*. Cours CEA/IUP Génie des Matériaux, Université d'Evry.
56. Schweitzer, P.A., *Fundamentals of metallic corrosion: atmospheric and media corrosion of metals*. 2006: CRC press.
57. Nathan, C.C., *Corrosion inhibitors*. C. C. Nathan, Editor, published 1973 by NACE, 260, 1973.
58. Mercer, A., *Corrosion inhibition: Principles and practice*, in *Corrosion*. 1994, Elsevier. p. 17: 10-17: 39.
59. Talbot, J., *Métallurgie générale, édition Masson*, 1969, Paris.
60. Thomas, J., *Proceedings of the Fifth European Symposium on Corrosion Inhibitors*. Ann. Univer. Ferrara., Italy, 1980. **1981**: p. 453.
61. Antropov, L. *Introduction The aim of the paper is:(i) to consider a new method of study of the inhibitors of metallic corrosion; and (ii) to discuss some salient points of a new method of protection of metals from*. in *First International Congress on Metallic Corrosion: London, 10-15 April, 1961*. 1962. Butterworths.
62. Fouda, A., A. Mohamed, and H. Mostafa, *Inhibition of corrosion of copper in nitric acid solution by some arylmethylen cyanothioacetamide derivatives*. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 1998. **95**(1): p. 45-55.
63. Faustin, M., *Étude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosioin de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique IM: application à Aspidosperma album et Geissospermum laeve (Apocynacées)*, 2013, Antilles-Guyane.
64. Cambon, J.-B., *Elaboration et caractérisation de revêtements anti-corrosion par voie sol-gel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD*, 2012, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
65. Rozenfel'd, I.L.v., *Corrosion inhibitors*. 1981: McGraw-Hill Companies.

66. Bommersbach, P., *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques*. PhD, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne, 2005.
67. Corrosion, E.F.o., *Proceedings [of the] 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors: 82th manifestation of the European Federation of Corrosion, Ferrara (Italy), 15th-19th September 1975*. Vol. 3. 1975: Università degli studi di Ferrara.
68. Sanyal, B., *Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments—a review*. Progress in Organic Coatings, 1981. **9**(2): p. 165-236.
69. Ochoa, N., et al., *Influence of flow on the corrosion inhibition of carbon steel by fatty amines in association with phosphonocarboxylic acid salts*. Corrosion Science, 2005. **47**(3): p. 593-604.
70. Oguzie, E., et al., *Influence of iron microstructure on corrosion inhibitor performance in acidic media*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(19): p. 8420-8429.
71. Shylesha, B., T. Venkatesha, and B. Praveen, *Corrosion inhibition studies of mild steel by new inhibitor in different corrosive medium*. Research Journal of Chemical Sciences ISSN, 2011. **2231**: p. 606X.
72. Thomas, L.V. and J. Wimpenny, *Investigation of the effect of combined variations in temperature, pH, and NaCl concentration on nisin inhibition of Listeria monocytogenes and Staphylococcus aureus*. Appl. Environ. Microbiol., 1996. **62**(6): p. 2006-2012.
73. Li, X., S. Deng, and H. Fu, *Triazolyl blue tetrazolium bromide as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl and H₂SO₄ solutions*. Corrosion Science, 2011. **53**(1): p. 302-309.
74. Jiang, X., Y. Zheng, and W. Ke, *Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution*. Corrosion Science, 2005. **47**(11): p. 2636-2658.
75. Landolt, D., *Traité des matériaux: corrosion et chimie de surfaces des métaux*. 1993: Presses polytechniques et universitaires romandes.
76. Sawalha, M.F., et al., *Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by leaves of saltbush (Atriplex canescens)*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2007. **39**(3): p. 488-492.
77. Donahue, F.M. and K. Nobe, *Theory of organic corrosion inhibitors adsorption and linear free energy relationships*. Journal of the Electrochemical Society, 1965. **112**(9): p. 886-891.
78. Marzorati, S., L. Verotta, and S. Trasatti, *Green corrosion inhibitors from natural sources and biomass wastes*. Molecules, 2019. **24**(1): p. 48.
79. Bouammali, H., et al., *The anti-corrosion behavior of lavandula dentata aqueous extract on mild steel in 1 M HCl*. Int. J. Electrochem. Sci, 2013. **8**: p. 6005-6013.
80. Lgaz, H., et al., *On the understanding of the adsorption of Fenugreek gum on mild steel in an acidic medium: Insights from experimental and computational studies*. Applied Surface Science, 2019. **463**: p. 647-658.
81. Akalezi, C.O. and E.E. Oguzie, *Evaluation of anticorrosion properties of Chrysophyllum albidum leaves extract for mild steel protection in acidic media*. International Journal of Industrial Chemistry, 2016. **7**(1): p. 81-92.
82. Akalezi, C.O., et al., *Rothmannia longiflora extract as corrosion inhibitor for mild steel in acidic media*. International Journal of Industrial Chemistry, 2015. **6**(4): p. 273-284.
83. Ji, G., et al., *Musa paradisiaca peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution*. Corrosion Science, 2015. **90**: p. 107-117.

84. Faustin, M., et al., *Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of Geissospermum laeve in 1 M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies*. Corrosion Science, 2015. **92**: p. 287-300.
85. El Hamdani, N., et al., *Alkaloids extract of Retama monosperma (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies*. Applied Surface Science, 2015. **357**: p. 1294-1305.
86. Fouda, A., A. Abousalem, and G. El-Ewady, *Mitigation of corrosion of carbon steel in acidic solutions using an aqueous extract of Tilia cordata as green corrosion inhibitor*. International Journal of Industrial Chemistry, 2017. **8**(1): p. 61-73.
87. Raja, P.B., et al., *Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl media*. Corrosion Science, 2013. **69**: p. 292-301.
88. Djemoui, A., et al., *Alkaloids Extract from Peganum harmala Plant as Corrosion Inhibitor of 6063 Aluminium Alloy in 1 M Hydrochloric Acid Medium*. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2017. **9**(3): p. 311-318.
89. Lebrini, M., F. Robert, and C. Roos, *Alkaloids extract from Palicourea guianensis plant as corrosion inhibitor for C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium*. International journal of electrochemical science, 2011. **6**(3): p. 847-859.
90. Fdil, R., et al., *Evaluation of alkaloids extract of Retama monosperma (L.) Boiss. stems as a green corrosion inhibitor for carbon steel in pickling acidic medium by means of gravimetric, AC impedance and surface studies*. 2018.
91. Chevalier, M., et al., *Corrosion inhibition of C38 steel in 1M HCl media by alkaloidic extract from Xylopia frutescens amazonian tree*. ECS Transactions, 2015. **64**(26): p. 1-28.
92. Raja, P.B., et al., *Evaluation of green corrosion inhibition by alkaloid extracts of Ochrosia oppositifolia and isoreserpiline against mild steel in 1 M HCl medium*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(31): p. 10582-10593.
93. Wang, X., et al., *Solanum lasiocarpum L. Extract as Green Corrosion Inhibitor for A3 Steel in 1 M HCl Solution*. International journal of electrochemical science, 2019. **14**(1): p. 1178-1196.
94. Olanrewaju, A., et al. *Corrosion inhibition study of Crateva adansonii plant extract on mild steel in acidic media*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. IOP Publishing.
95. Myina, O., E. Obed, and E. Babatunde, *Parkia biglobosa (African Locust Bean) Pulp as a Green Inhibitor for Mild Steel Corrosion*. Current Journal of Applied Science and Technology, 2019: p. 1-11.
96. Fang, Y., B. Suganthan, and R.P. Ramasamy, *Electrochemical characterization of aromatic corrosion inhibitors from plant extracts*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019. **840**: p. 74-83.
97. Prakash Rajan, J., *Studies of Plant Extracts as Eco-friendly Corrosion Inhibitors*, 2019, Mizoram University.
98. Aiboudi, M., et al., *Eco-friendly Allium cepa L. seeds extracts as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solutions*. 2019.
99. Ibrahim, M.B., et al., *Effect of Henna Leaves on the Corrosion Inhibition of Tin in Acidic and Alkaline Media*. World Journal of Applied Chemistry, 2019. **4**(4): p. 45.
100. Dehghani, A., et al., *Integrated modeling and electrochemical study of Myrobalan extract for mild steel corrosion retardation in acidizing media*. Journal of Molecular Liquids, 2019: p. 112046.
101. Gamburg, Y.D. and G. Zangari, *Theory and practice of metal electrodeposition*. 2011: Springer Science & Business Media.

102. Kanani, N., *Electroplating: basic principles, processes and practice*. 2004: Elsevier.
103. Ferguson, K.E., *The electrodeposition of zinc-manganese*, 1999, University of Nottingham.
104. Jayakrishnan, D.S., *Electrodeposition: the versatile technique for nanomaterials*, in *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*. 2012, Elsevier. p. 86-125.
105. Wielage, B., et al. *Electroplated nickel composites with micron-to nano-sized particles*. in *Key Engineering Materials*. 2008. Trans Tech Publ.
106. Qin, A.-M., et al., *Directionally dendritic growth of metal chalcogenide crystals via mild template-free solvothermal method*. Journal of Crystal Growth, 2005. **283**(1-2): p. 230-241.
107. Stangl, M., et al., *Influence of initial microstructure and impurities on Cu room-temperature recrystallization (self-annealing)*. Microelectronic Engineering, 2008. **85**(3): p. 534-541.
108. Winand, R., *Electrodeposition of metals and alloys—new results and perspectives*. Electrochimica Acta, 1994. **39**(8-9): p. 1091-1105.
109. Nevers, A., *Effets des ultrasons sur l'élaboration de revêtements électrolytiques d'argent et d'argent-étain: nucléation, croissance et structures cristallines*, 2017, Bourgogne Franche-Comté.
110. Di Bari, G.A., *Electrodeposition of nickel*, *Modern Electroplating*, edited by Mordechai Schlesinger and Milan Paunovich, 2010, John Wiley and Sons.
111. Nguyen, B., *Électrodéposition par courants pulsés*. 1998: Ed. Techniques Ingénieur.
112. Djaghout, I., *Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytiques de nickel*, 2016.
113. Rasmussen, A.A., P. Møller, and M.A. Somers, *Microstructure and thermal stability of nickel layers electrodeposited from an additive-free sulphamate-based electrolyte*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(20-21): p. 6037-6046.
114. Trigueros, P.P., et al., *Some effects of cell dimensions on zinc electrodeposits*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992. **328**(1-2): p. 165-178.
115. Li, J.-m., et al., *Electrodeposition and characterization of nano-structured black nickel thin films*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013. **23**(8): p. 2300-2306.
116. Bieleman, J., *Additives for coatings*. 2008: John Wiley & Sons.
117. Franklin, T.C., *Some mechanisms of the action of additives in electrodeposition processes*. Plat Surf Finish, 1994. **81**(4): p. 62-67.
118. Franklin, T., *Some mechanisms of action of additives in electrodeposition processes*. Surface and Coatings Technology, 1987. **30**(4): p. 415-428.
119. Rogers, G. and K. Taylor, *The effects of coumarin on the electrodeposition of nickel*. Electrochimica Acta, 1963. **8**(12): p. 887-904.
120. Arts, J.H., et al., *Subacute (28-day) toxicity of furfural in Fischer 344 rats: a comparison of the oral and inhalation route*. Food and chemical toxicology, 2004. **42**(9): p. 1389-1399.
121. Gupta, G.D., A. Misra, and D.K. Agarwal, *Inhalation toxicity of furfural vapours: an assessment of biochemical response in rat lungs*. Journal of Applied Toxicology, 1991. **11**(5): p. 343-347.
122. Smith, P.B. and C. Crespi, *Thiourea toxicity in mouse C3H/10T12 cells expressing human flavin-dependent monooxygenase 3*. Biochemical pharmacology, 2002. **63**(11): p. 1941-1948.
123. Dieke, S.H. and C.P. RICHTER, *Acute toxicity of thiourea to rats in relation to age, diet, strain and species variation*. Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics, 1945. **83**(3): p. 195-202.

124. Loto, C., *Influence of Ananas comosus juice extract as additive on the electrodeposition of zinc on mild steel in acid chloride solution*. International Journal of Electrochemical Science, 2012. **7**: p. 10748-10762.
125. Loto, C. and R. Loto, *Effects of Nicotiana Tobaccum extract additive on the quality of electroplating of zinc on mild steel*. Polish Journal of Chemical Technology, 2013. **15**(1): p. 38-45.
126. Loto, C. and A. Olofinjana, *Effect of Saccharum officinarum juice extract additive on the electrodeposition of zinc on mild steel in acid chloride solution*. International Journal of Electrochemical Science, 2012. **7**: p. 9795-9811.
127. Loto, C., A. Olofinjana, and Y. Allanah, *Synergism of Saccharum Officinarum, Nicotiana Tobaccum and Ananas Comusus Extract Additives on the morphological structure and Quality of Electroplated Zinc on Mild Steel*. International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE, 2013. **8**.
128. Vallata, P., *Intérêt pharmaceutique du genre Taxus et des Taxanes; culture in vitro et dosage*, 2009, UHP-Université Henri Poincaré.
129. Martin, L. and S. Thiébault, *L'if (Taxus baccata L.): histoire et usage d'un arbre durant la Préhistoire récente. L'exemple du domaine alpin et circum-alpin*. 2010.
130. Khan, M., et al., *Phenolic constituents of Taxus baccata leaves*. Planta medica, 1976. **30**(05): p. 82-85.
131. Küpeli, E., et al., *Anti-inflammatory and antinociceptive activity of taxoids and lignans from the heartwood of Taxus baccata L*. Journal of ethnopharmacology, 2003. **89**(2-3): p. 265-270.
132. Mroczek, T., K. Głowniak, and M. Hajnos, *Screening for pharmaceutically important taxoids in Taxus baccata var. Aurea Corr. with CC/SPE/HPLC-PDA procedure*. Biomedical Chromatography, 2000. **14**(8): p. 516-529.
133. Wilson, C.R., J.-M. Sauer, and S.B. Hooser, *Taxines: a review of the mechanism and toxicity of yew (Taxus spp.) alkaloids*. Toxicon, 2001. **39**(2-3): p. 175-185.
134. Quézel, P. and S. Santa, *Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales*. 1962.
135. Jennewein, S. and R. Croteau, *Taxol: biosynthesis, molecular genetics, and biotechnological applications*. Applied microbiology and biotechnology, 2001. **57**(1-2): p. 13-19.
136. Boudy, P., *Economie forestière Nord-africaine-Tome 2: monographies et traitements des essences forestières*. 1950.
137. Belhadj-Mostefa, M. and Z. Kabouche, *Etude phytochimique et évaluation des activités biologiques d'Abies numidica de lannoy et de cerdrus atlantica (Endl) Manetti (Pinaceae)*, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
138. Rhafouri, R., et al., *Chemical composition, antibacterial and antifungal activities of the Cedrus atlantica (Endl.) Manettiex Carrière seeds essential oil*. Mediterranean Journal of Chemistry, 2014. **3**(5): p. 1034-1043.
139. Rached, W., et al., *Evaluation du potentiel antioxydant de plantes médicinales et analyse phytochimique*. Université d'Oran Es-Sénia. p173, 2009.
140. Agrawal, P. and R. Rastogi, *Chemistry of the true cedars*. Biochemical systematics and ecology, 1984. **12**(2): p. 133-144.
141. Benahmed, M., et al., *A new furanocoumarin glycoside from Carum montanum (Apiaceae)*. Biochemical systematics and ecology, 2006. **8**(34): p. 645-647.
142. Djilani, A., et al., *New extraction technique for alkaloids*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2006. **17**(3): p. 518-520.

143. Loto, C., A. Olofinjana, and J. Oniso, *Effect of Allium Cepa (Onion) Extract Additive on the Morphology of Zinc Electroplated Mild Steel in Acid Chloride Solution*. Canadian Journal of Pure and Applied Sciences, 2015. **9**(1): p. 3267-3277.
144. Stansbury, E.E. and R.A. Buchanan, *Fundamentals of electrochemical corrosion*. 2000: ASM international.
145. Instruments, G., *Getting Started with Electrochemical Corrosion Measurement*. Gamry Instruments: Warminster, PA, USA, 2011.
146. Badea, G., et al., *Polarisation measurements used for corrosion rates determination*. Journal of sustainable energy, 2010. **1**(1): p. 1.
147. Rahmouni, K., *Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine: étude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objets archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce*, 2005, Paris 6.
148. De Levie, R., *On the impedance of electrodes with rough interfaces*. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 1989. **261**(1): p. 1-9.
149. Gassa, L., et al., *Electrochemical impedance spectroscopy on porous electrodes*. Journal of Applied Electrochemistry, 1990. **20**(4): p. 677-685.
150. Fiala, A., *Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide par des composés de type dithioacetal de cetène*, 2018.
151. Li, P., T. Tan, and J. Lee, *Impedance spectra of the anodic dissolution of mild steel in sulfuric acid*. Corrosion science, 1996. **38**(11): p. 1935-1955.
152. Module, C.C., *Material Studio, version 7.0*. Accelrys Inc., San Diego, CA, 2013.
153. Mohallem, J.R., et al., *Adiabatic corrections to density functional theory energies and wave functions*. The Journal of Physical Chemistry A, 2008. **112**(38): p. 8896-8901.
154. Lgaz, H., et al., *Correlated experimental and theoretical study on inhibition behavior of novel quinoline derivatives for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution*. Journal of Molecular Liquids, 2017. **244**: p. 154-168.
155. Srivastava, V., et al., *Amino acid based imidazolium zwitterions as novel and green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental, DFT and MD studies*. Journal of Molecular Liquids, 2017. **244**: p. 340-352.
156. Xu, B., et al., *Theoretical prediction and experimental study of 1-butyl-2-(4-methylphenyl) benzimidazole as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015. **51**: p. 193-200.
157. Sun, H., *COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(38): p. 7338-7364.
158. Zhang, Z., et al., *Synergistic inhibition of carbon steel corrosion in 0.5 M HCl solution by indigo carmine and some cationic organic compounds: experimental and theoretical studies*. RSC Advances, 2016. **6**(27): p. 22250-22268.
159. Zhang, B., et al., *The synergistic effect of polyamidoamine dendrimers and sodium silicate on the corrosion of carbon steel in soft water*. Corrosion Science, 2015. **90**: p. 585-596.
160. Daoud, D., et al., *Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions*. Corrosion science, 2014. **79**: p. 50-58.
161. Desimone, M., G. Gordillo, and S.N. Simison, *The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO₂ saturated solution*. Corrosion Science, 2011. **53**(12): p. 4033-4043.

162. Kumar, C.P. and K. Mohana, *Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014. **45**(3): p. 1031-1042.
163. Ahamad, I., R. Prasad, and M. Quraishi, *Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media*. Corrosion Science, 2010. **52**(4): p. 1472-1481.
164. El-Etre, A., *Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **108**(2-3): p. 278-282.
165. Kamal, C. and M. Sethuraman, *Spirulina platensis—A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel*. Arabian Journal of Chemistry, 2012. **5**(2): p. 155-161.
166. Durnie, W., et al., *Development of a structure-activity relationship for oil field corrosion inhibitors*. Journal of the Electrochemical Society, 1999. **146**(5): p. 1751-1756.
167. Obot, I., S. Umoren, and N. Obi-Egbedi, *Corrosion inhibition and adsorption behaviour for aluminum by extract of Aningeria robusta in HCl solution: Synergistic effect of iodide ions*. Journal of Materials and Environmental Science, 2011. **2**(1): p. 60-71.
168. Ameer, M. and A. Fekry, *Inhibition effect of newly synthesized heterocyclic organic molecules on corrosion of steel in alkaline medium containing chloride*. International journal of hydrogen energy, 2010. **35**(20): p. 11387-11396.
169. Refaey, S., F. Taha, and A.A. El-Malak, *Inhibition of stainless steel pitting corrosion in acidic medium by 2-mercaptobenzoxazole*. Applied Surface Science, 2004. **236**(1-4): p. 175-185.
170. Li, X., S. Deng, and H. Fu, *Synergism between red tetrazolium and uracil on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution*. Corrosion Science, 2009. **51**(6): p. 1344-1355.
171. Migahed, M., E. Azzam, and S. Morsy, *Electrochemical behaviour of carbon steel in acid chloride solution in the presence of dodecyl cysteine hydrochloride self-assembled on gold nanoparticles*. Corrosion Science, 2009. **51**(8): p. 1636-1644.
172. Deyab, M. and S.A. El-Rehim, *Effect of succinic acid on carbon steel corrosion in produced water of crude oil*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014. **45**(3): p. 1065-1072.
173. Kumar, C.P., K. Mohana, and H. Muralidhara, *Electrochemical and thermodynamic studies to evaluate the inhibition effect of synthesized piperidine derivatives on the corrosion of mild steel in acidic medium*. Ionics, 2015. **21**(1): p. 263-281.
174. Hejazi, S., et al., *Electrochemical and quantum chemical study of Thiazolo-pyrimidine derivatives as corrosion inhibitors on mild steel in 1 M H₂SO₄*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **25**: p. 112-121.
175. Fouda, A., et al., *Zygophyllum coccineum L. Extract as green corrosion inhibitor for copper in 1 M HNO₃ Solutions*. International Journal, 2014. **2**(11): p. 517-531.
176. Pitchaipillai, M., et al., *Benevolent behavior of Kleinia grandiflora leaf extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution*. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2014. **21**(11): p. 1083-1095.
177. Hegazy, M., et al., *Evaluating four synthesized Schiff bases as corrosion inhibitors on the carbon steel in 1 M hydrochloric acid*. Corrosion Science, 2012. **65**: p. 67-76.
178. Ostovari, A., et al., *Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid)*. Corrosion Science, 2009. **51**(9): p. 1935-1949.

179. Arukalam, I., *Durability and synergistic effects of KI on the acid corrosion inhibition of mild steel by hydroxypropyl methylcellulose*. Carbohydrate polymers, 2014. **112**: p. 291-299.
180. Hmamou, D.B., et al., *Investigation of corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄ by new bipyrazole derivative using experimental and theoretical approaches*. Journal of environmental chemical engineering, 2015. **3**(3): p. 2031-2041.
181. Solomon, M., et al., *Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution*. Corrosion science, 2010. **52**(4): p. 1317-1325.
182. Hodaifa, G., et al., *Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones*. Industrial crops and products, 2013. **49**: p. 526-534.
183. Lebrini, M., et al., *Corrosion inhibition by Isertia coccinea plant extract in hydrochloric acid solution*. Int. J. Electrochem. Sci, 2011. **6**(7): p. 2443-2460.
184. Singh, A., S. Mohapatra, and B. Pani, *Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: gravimetric and electrochemical study*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016. **33**: p. 288-297.
185. Zarrok, H., et al., *Corrosion control of carbon steel in phosphoric acid by purpald-weight loss, electrochemical and XPS studies*. Corrosion Science, 2012. **64**: p. 243-252.
186. Verma, C., et al., *5-(Phenylthio)-3H-pyrrole-4-carbonitriles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical investigation*. Journal of Molecular Liquids, 2015. **212**: p. 209-218.
187. Hussin, M.H. and M.J. Kassim, *The corrosion inhibition and adsorption behavior of Uncaria gambir extract on mild steel in 1 M HCl*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **125**(3): p. 461-468.
188. Bobina, M., et al., *Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of l-histidine as corrosion inhibitor*. Corrosion Science, 2013. **69**: p. 389-395.
189. Martinez, S. and M. Metikoš-Huković, *A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors*. Journal of Applied Electrochemistry, 2003. **33**(12): p. 1137-1142.
190. Elayyachy, M., A. El Idrissi, and B. Hammouti, *New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl*. Corrosion Science, 2006. **48**(9): p. 2470-2479.
191. Mansfeld, F., *Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies*. Corrosion, 1981. **37**(5): p. 301-307.
192. McCafferty, E., *On the determination of distributed double-layer capacitances from Cole-Cole plots*. Corrosion Science, 1997. **39**(2): p. 243-254.
193. Ghazoui, A., et al., *The study of the effect of ethyl (6-methyl-3-oxopyridazin-2-yl) acetate on mild steel corrosion in 1M HCl*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **693**: p. 510-517.
194. Yurt, A., S. Ulutas, and H. Dal, *Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases*. Applied Surface Science, 2006. **253**(2): p. 919-925.
195. Zheng, X., et al., *Experimental and theoretical study on the corrosion inhibition of mild steel by 1-octyl-3-methylimidazolium L-prolinate in sulfuric acid solution*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(42): p. 16349-16358.
196. Quraishi, M.A., *2-Amino-3, 5-dicarbonitrile-6-thio-pyridines: new and effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(8): p. 2851-2859.

197. El Achouri, M., et al., *Corrosion inhibition of iron in 1 M HCl by some gemini surfactants in the series of alkanediyl- α , ω -bis-(dimethyl tetradecyl ammonium bromide)*. Progress in Organic Coatings, 2001. **43**(4): p. 267-273.
198. Bentiss, F., et al., *A new triazole derivative as inhibitor of the acid corrosion of mild steel: electrochemical studies, weight loss determination, SEM and XPS*. Applied Surface Science, 1999. **152**(3-4): p. 237-249.
199. El-Askalany, A., et al., *Novel tetrazole-based symmetrical diselenides as corrosion inhibitors for N80 carbon steel in 1 M HCl solutions: experimental and theoretical studies*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **223**: p. 497-508.
200. Zhang, Z., et al., *Synergistic inhibition behavior between indigo carmine and cetyl trimethyl ammonium bromide on carbon steel corroded in a 0.5 M HCl solution*. Applied Surface Science, 2015. **357**: p. 845-855.
201. Behpour, M., et al., *Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of Punica granatum peel and main constituents*. Materials Chemistry and Physics, 2012. **131**(3): p. 621-633.
202. Álvarez-Bustamante, R., et al., *Electrochemical study of 2-mercaptoimidazole as a novel corrosion inhibitor for steels*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(23): p. 5393-5399.
203. Singh, A.K. and M. Quraishi, *Effect of 2, 2' benzothiazolyl disulfide on the corrosion of mild steel in acid media*. Corrosion Science, 2009. **51**(11): p. 2752-2760.
204. Kovačević, N. and A. Kokalj, *Analysis of molecular electronic structure of imidazole- and benzimidazole-based inhibitors: a simple recipe for qualitative estimation of chemical hardness*. Corrosion Science, 2011. **53**(3): p. 909-921.
205. Jenniskens, L.H., et al., *Identification of six taxine alkaloids from Taxus baccata needles*. Journal of Natural Products, 1996. **59**(2): p. 117-123.
206. Chakchak, H., H. Zineddine, and A. Chaouch, *Studies of the Taxine From the Needles of the Moroccan Yew*. Asian Journal of Chemistry, 2012. **24**(9).
207. Gece, G., *The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies*. Corrosion science, 2008. **50**(11): p. 2981-2992.
208. Koopmans, T., *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms*. Physica, 1934. **1**(1-6): p. 104-113.
209. Boshra, A., S. Bagheri, and S. Jadidi, *Global reactivity of heterostructure armchair BC₂N-(4, 4) nanotubes: A density functional theory investigation*. Heteroatom Chemistry, 2013. **24**(3): p. 168-173.
210. Martinez, S., *Inhibitory mechanism of mimosa tannin using molecular modeling and substitutional adsorption isotherms*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **77**(1): p. 97-102.
211. Lukovits, I., E. Kalman, and F. Zucchi, *Corrosion inhibitors—correlation between electronic structure and efficiency*. Corrosion, 2001. **57**(1): p. 3-8.
212. Muthukrishnan, P., B. Jeyaprabha, and P. Prakash, *Mild steel corrosion inhibition by aqueous extract of Hyptis suaveolens leaves*. International Journal of Industrial Chemistry, 2014. **5**(1): p. 5.
213. Bentiss, F., M. Lebrini, and M. Lagrenée, *Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2, 5-bis (n-thienyl)-1, 3, 4-thiadiazoles/hydrochloric acid system*. Corrosion Science, 2005. **47**(12): p. 2915-2931.
214. Szklarska-Smialowska, Z. and J. Mankowski, *Crevice corrosion of stainless steels in sodium chloride solution*. Corrosion Science, 1978. **18**(11): p. 953-960.
215. Behpour, M., et al., *Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution*. Corrosion Science, 2008. **50**(8): p. 2172-2181.

216. Zhang, B., et al., *Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water*. Corrosion Science, 2015. **94**: p. 6-20.
217. Popova, A., et al., *AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives*. Corrosion science, 2003. **45**(1): p. 33-58.
218. Ali, S.A., et al., *The isoxazolidines: the effects of steric factor and hydrophobic chain length on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium*. Corrosion science, 2005. **47**(11): p. 2659-2678.
219. Benchekroun, K., et al., *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 Journal of Chemistry, 2002. **26**(7): p. 946-952.
220. Srisuwan, N., *Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de sébaçate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone*, 2008.
221. Astm, D., 3359-02: *standard test methods for measuring adhesion by tape test*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.
222. ASTM, D., 523-89. *Standard Test Method for Specular gloss*, 1989. **6**: p. 36-40.
223. ISO, E., 2813 (2014). "*Paints and varnishes—Determination of gloss value at 20 degrees, 60 degrees and 85 degrees*". International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2014.
224. Anchors, E., *Anchor bolt and sleeve assembly of material indicated below with capability to sustain, without failure, a load equal to six times the load imposed when installed in unit masonry and equal to four times the load imposed when installed in concrete, as determined by testing per ASTM E 488, conducted by a qualified independent test agency. a. Carbon Steel: Zinc-Plated; ASTM B 633, Class Fe/Zn 5. b. Stainless Steel: Bolts, Alloy Group. 1*.
225. Youssef, K.M., C. Koch, and P. Fedkiw, *Influence of additives and pulse electrodeposition parameters on production of nanocrystalline zinc from zinc chloride electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(2): p. C103-C111.
226. Muresan, L.M. and S.C. Varvara, *Leveling and brightening mechanisms in metal electrodeposition*. Metal Electrodeposition, 2005: p. 1-45.

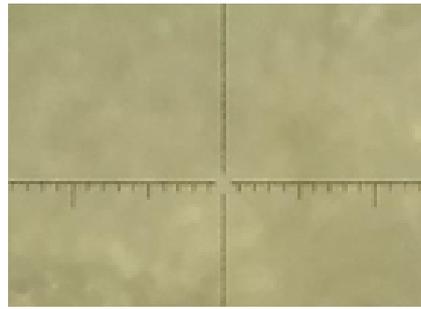
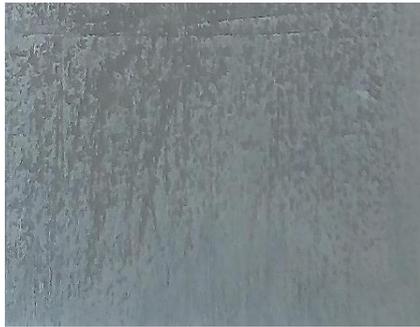
Annexes



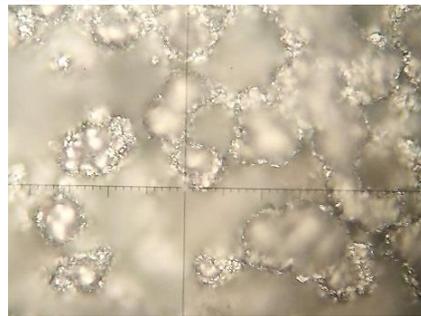
Annexe 1



Acier non revêtu



Acier revêtu sans extraits



Acier revêtu +1g/l EALTB



Acier revêtu +1.2g/l EALTB



Acier revêtu +1g/l EDTB



Acier revêtu +1.2g/l EDTB



Acier revêtu +1.4g/l EDTB



Acier revêtu +1.6g/l EDTB



Acier revêtu +1g/l EATB



Acier revêtu +1.2g/l EATB



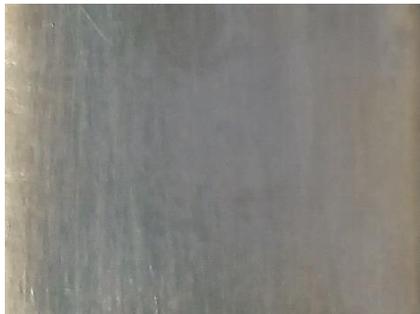
Acier revêtu +1.4g/l EATB



Acier revêtu +1.6g/l EATB



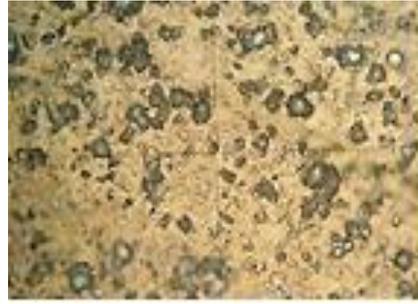
Acier revêtu +1g/l EBTB



Acier revêtu +1.2g/l EBTB



Acier revêtu +1.4g/l EBTB

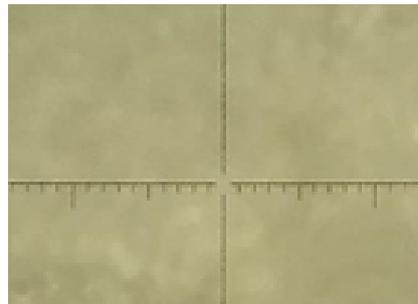


Acier revêtu +1.6g/l EBTB

Images avec l'œil nu et microscope optique des échantillons (non revêtu, revêtu sans extraits et revêtu avec différentes concentrations des extraits de *Taxus bacca*).



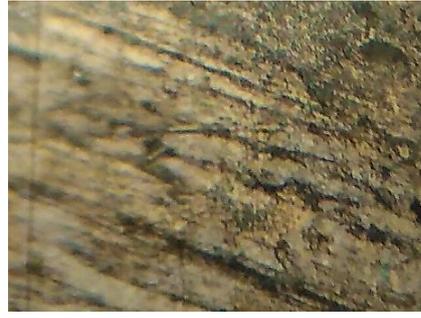
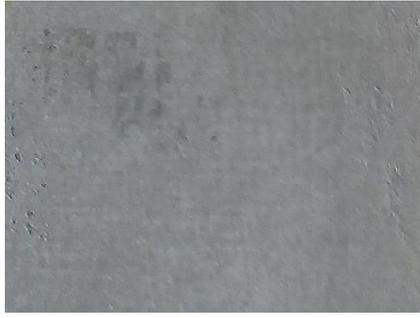
Acier non revêtu



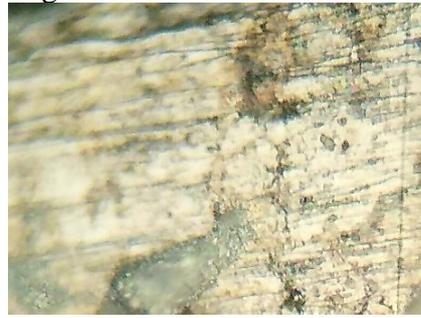
Acier revêtu sans extraits



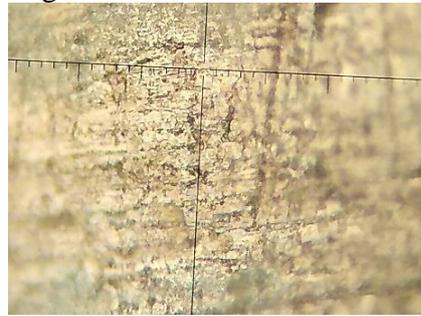
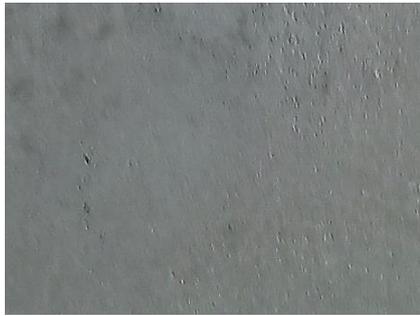
Acier revêtu +1g/l EDCA



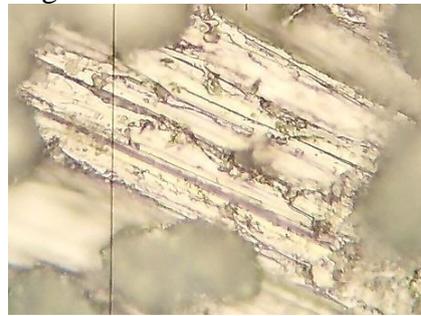
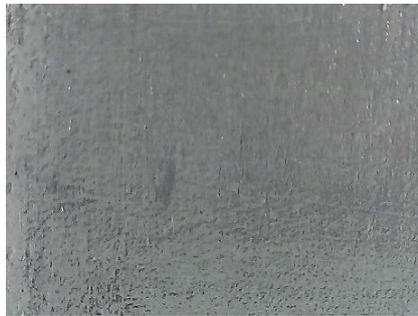
Acier revêtu +1.2g/l EDCA



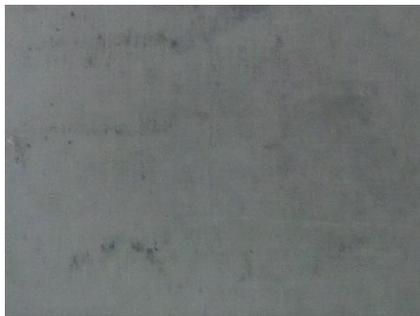
Acier revêtu +1.4g/l EDCA



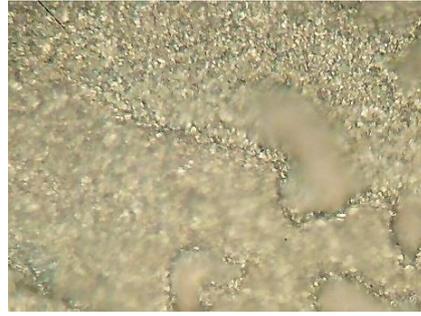
Acier revêtu +1.6g/l EDCA



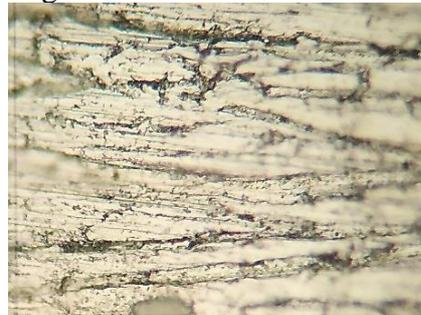
Acier revêtu +1g/l EACA



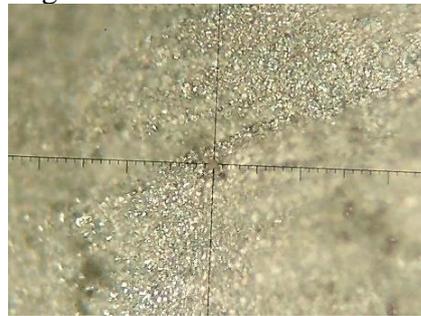
Acier revêtu +1.2g/l EACA



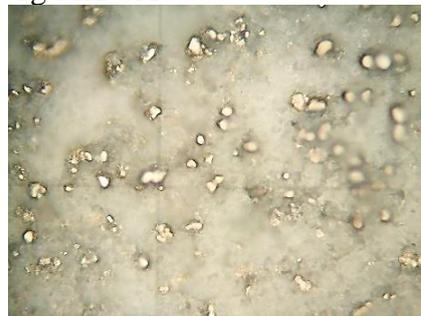
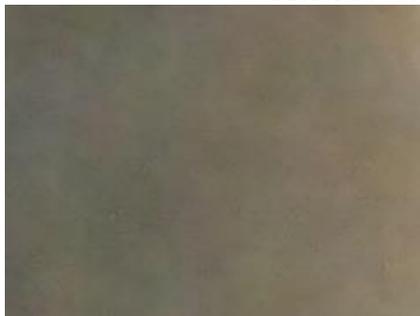
Acier revêtu +1.4g/l EACA



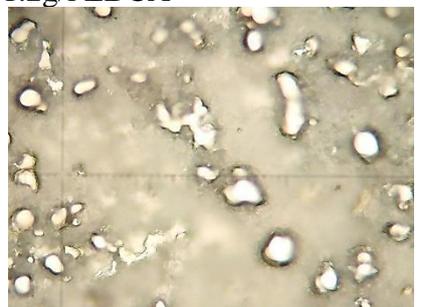
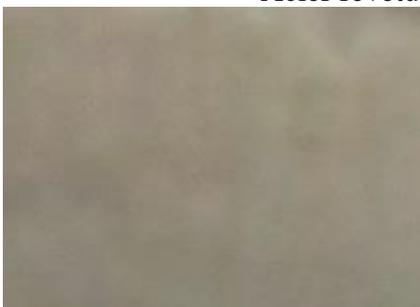
Acier revêtu +1.6g/l EACA



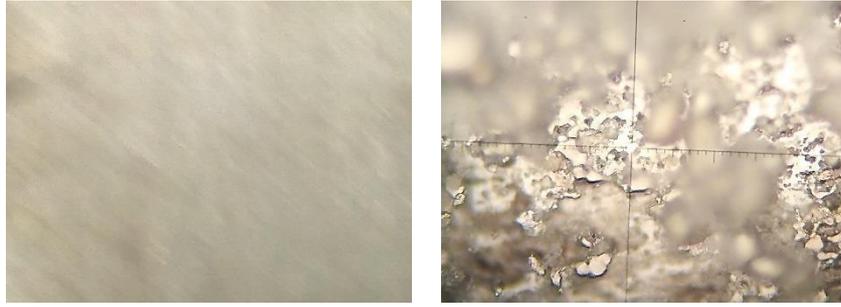
Acier revêtu +1g/l EACA



Acier revêtu +1.2g/l EBCA



Acier revêtu +1.4g/l EBCA



Acier revêtu +1.6g/l EBCA

Images avec l'œil nu et microscope optique des échantillons (non revêtu, revêtu sans extraits et revêtu avec différentes concentrations des extraits de *Cedrus atlantica*).

Annexe 2



ELSEVIER

Sustainable Chemistry and Pharmacy

Certificate of publication for the article titled:

"Influence of different polyphenol extracts of *Taxus baccata* on the corrosion process and their effect as additives in electrodeposition"

Authored by:

**Karima Hanini, Benahmed Merzoug, Sameh Boudiba, Ilhem Selatnia, Hocine Laouer
Salah Akkal**

Published in:

2019, Volume 14, Pages 100189



Influence of different polyphenol extracts of *Taxus baccata* on the corrosion process and their effect as additives in electrodeposition

Karima Hanini^a, Benahmed Merzoug^a, Sameh Boudiba^{b,*}, Ilhem Selatnia^c, Hocine Laouer^d, Salah Akkal^e

^a Laboratory of Bioactive Molecules and Applications, Tebessa University, Constantine Road, 12002, Tebessa, Algeria

^b Laboratory of Organic Materials and Heterochemistry, Tebessa University, Constantine Road, 12002, Tebessa, Algeria

^c Laboratory of Analytical Sciences, Materials and Environmental (LSAME), Larbi Ben M'Hidi University, Oum El-Bouaghi, 04000, Algeria

^d Laboratory for the Valorization of Natural Biological Resources, Ferhat Abbas University, Setif, 19000, Algeria

^e Laboratory of Phytochemistry, Physicochemical and Biological Analyzes, Mentouri University, Ain el Bey Road, Constantine, 25000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Corrosion

Inhibition

Electrodeposition

Surface characteristics

ABSTRACT

The corrosion inhibition of carbon steel in 1 M HCl solution by methylene dichloride (MDE), ethyl acetate (EAE) and butanolic (BE) extracts of *Taxus baccata* and the evaluation of their behaviours as additives in electroplating were studied. Potentiodynamics polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), weight loss measurement and scanning electron microscopy (SEM) methods were employed for this investigation. The experimental results indicate that all tested extracts exhibited a good corrosion inhibition reaching values of 79%, 82% and 74% for MDE, EAE and BE respectively. However, the protection efficiency decreased while temperature goes up. The polarization curves showed that MDE, EAE and BE acted as mixed type inhibitors. The free adsorption energies of the extracts vary from (−23 KJ/mol) to (−19 KJ/mol) revealed a spontaneous physical adsorption on the steel surface following Langmuir isotherm. The electrodeposition of zinc on the steel in chloride solution using different concentrations of *Taxus baccata* extracts as additives was performed using a DC-supply. The presence of the extracts as additives in the electrolytical bath performs the quality of the electrodeposition of the zinc. These constataion was observed through the deposit parameters as the brightness, the adhesion and the thickness. It was found that the electrodeposition process changed in both additive concentration and extract type. In addition their efficiency against corrosion was evaluated indicating that the samples coated in the presence of extracts were more resistant.

1. Introduction

As known universally, plants are an enormous source of naturally compounds, which have complex molecular structures with different chemical, biological, and physical properties. These compounds are mostly used because they are eco-friendly, costly effective, and abundantly available. For these advantages, their extracts are widely employed in many applications such as corrosion inhibition and electrodeposition of metals and alloys.

For well understanding, corrosion inhibitors are compounds decreasing the corrosion rate of a metal, when added in suitable amounts without significantly change in the concentration of other agents. These compounds are adsorbed on the metal surface and block the active sites reducing the corrosion rate considerably. Most of well-

known corrosion inhibitors are synthetic organic compounds containing N, O, S, P, multiple bonds and aromatic rings in their structures (Gu et al., 2015; Yildiz, 2015; Zarrouk et al., 2015). Regardless their good inhibition efficiency their utilization is limited because they are expensive, non-biodegradable and harmful for human beings and environment. To overcome these inconvenient, actually, many research groups have reported the successful use of naturally occurring substances as corrosion inhibitors of metals in acidic and alkaline environment (Alibakhshi et al., 2018; Benahmed et al., 2015, 2016; Boudiba et al., 2019; Djeddi et al., 2015; El Hamdani et al., 2015; El Ouadi et al., 2016; Fouda et al., 2014; Hussin et al., 2016; Kalla et al., 2016). As mentioned above, plants extracts are also employed as additives in the electrolysis bath. The principle of electrodeposition process is to use direct current to reduce dissolved metal cations by forming a thin

* Corresponding author.

E-mail address: boudibasameh@gmail.com (S. Boudiba).

<https://doi.org/10.1016/j.scp.2019.100189>

Received 6 July 2019; Received in revised form 13 October 2019; Accepted 22 October 2019

Available online 15 November 2019

2352-5541/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

coherent metal coated on a substrate. The development of coatings requires the addition of a small amount of certain organic or inorganic additives to the electrolysis bath. These additives contribute to reduce the surface roughness, to ameliorate the adhesion and to improve the brightness of the deposit. The new trend of current research focused on the substitution of synthetic additives with cheaper, biodegradable and more efficient natural products. Extracts of some natural products such as *Pineapple* (Alsultani and Tajaldeen, 2016), *Manihot esculenta* (Loto et al., 2014), *Saccharum officinarum* and *Ananas comosus* (Loto, 2014), *Allium Cepa* (Loto et al., 2015), *Daphne gnidium L* (Belbah et al., 2016) have been reported as additives in electroplating baths.

Taxus baccata, which belongs to the family Taxaceae, grow over a wide area in Europe, North Africa, and Southwest Asia region (Galvin et al., 2014; Xu et al., 2015b). *Taxus baccata* is an Algerian species, extensively used in hospitals and clinics especially in treatment of ovarian, breast and lung cancers (Richard et al., 2015). *Taxus baccata* is found to contain paclitaxel, 10-deacetylpaclitaxel, cephalomannine, 10-deacetylcephalo-mannine, taxcultine, taxusin, baccatin VI, baccatin III, taxine B, isotaxine B, 2-deacetyltaxine A, 10-deacetyl baccatin III, 10-deacetyl baccatin V, 7-xyloside-10 deacetylpaclitaxel, 10-deacetyl taxol, 7-epi-10 deacetylpaclitaxel, betuloside, sciadopitysin, ginkgetin and sequoiaflavone (Khan et al., 1976; Küpeli et al., 2003; Ma et al., 1994; Mroczek et al., 2000; Wilson et al., 2001). However, this plant has never been studied as additives in electrodeposition process or as corrosion inhibitors. Due to the purposes below, this contribution aims the employment of *Taxus baccata* extracts to inhibit the corrosive impact on carbon steel (CS) in hydrochloric (1 M HCl) solution as a first objective and as a second one, the evaluation of the effects of these extracts as additives in zinc electrodeposition on the steel in chloride bath. Weight loss measurements, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM) methods were used to assess this work.

2. Experimental

2.1. Plant extracts

The plant has been harvested during its flowering period in April 2016 from Babor mountain (Setif, Algeria). The identification of this plant was made by Dr. H. Laouer (Department of Biology, University Ferhat Abbas, Setif, Algeria). The dried material (leaves and stems) was cut into small parts and immersed in a hydroalcoholic solution (methanol/water, 7/3, V/V) for 24 h. The mixture was filtered and the filtrate was evaporated to dryness. Boiled water was then added to the obtained residue and kept at room temperature. After one night, the mixture was filtrated and subjected to liquid-liquid extraction using several solvents apart in a sequence of increasing polarity starting with methylene dichloride, ethyl acetate and *n*-butanol, where the organic phase was recovered for each solvent. The latter solutions were evaporated to dryness using a rotary evaporator to obtain the plant extracts.

2.2. Corrosion inhibitors

2.2.1. Medium

All experiments were conducted in an aerated stagnant acidic solution of 1 M HCl without and with addition of several concentrations methylene dichloride, ethyl acetate and *n*-butanol exacts. Each test was repeated three times to confirm the reproducibility of the results.

2.2.2. Materials

Carbon steel API 5L-X60 specimens having chemical composition in wt % (C, 0.26; Mn, 1.35; P, 0.03; S, 0.03; Fe remainder) were used. Samples of 1 cm × 1 cm × 1 cm and an exposed area of 1 cm² were used for weight loss and electrochemical measurements respectively. Before each experiment, the specimens were mechanically abraded using different grades of silicon carbide emery paper and subsequently

cleaned with acetone, then rinsed with distilled water.

2.2.3. Electrochemical measurements

The electrochemical experiments were performed using potentiostat-galvanostat PGZ 301, Radiometer type related with the software "voltmaster 4". The employed corrosion cell includes three electrodes, API 5L-X 60 CS as working electrode of 1 cm² exposure surface area, platinum electrode as counter electrode and SCE (saturated calomel electrode) as reference electrode. Before each experiment, the working electrode was immersed for 60 min to establish a steady state at open circuit potential (E_{ocp}).

The EIS experiments were conducted in a frequency range of 100 kHz to 10 mHz with a signal of 10 mV peak-to-peak. The inhibition efficiency was calculated from the following equation (Gu et al., 2015):

$$\eta_R = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \cdot 100 \quad (1)$$

where R_p^0 and R_p are polarization resistances with uninhibited and inhibited solutions respectively.

The potentiodynamic polarization curves were registered with a scan rate of 1 mV/s in a potential range of ±250 mV. Inhibition efficiency (η_p %) was defined as below (Daoud et al., 2014):

$$\eta_p (\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \cdot 100 \quad (2)$$

where i_{corr}^0 and i_{corr} are the corrosion current density in the absence and presence of inhibitors respectively.

2.2.4. Weight loss measurements

The determination of the weight loss is a common method to calculate the corrosion rates. The specimens were weighed and suspended in inhibitors solutions for 2 h. After that, the samples were removed, washed thoroughly in 20% NaOH solution containing 200 g/l of zinc dust with bristle brush, rinsed severally in bi-distilled water, dried with acetone, washed again with bi-distilled water, dried and reweighed. The corrosion rate (CR) was obtained from the following equation (Boudiba et al., 2019):

$$CR = \frac{w}{At} \quad (3)$$

where w is the average weight loss, A is the total area of one carbon steel specimen, and t is the immersion time.

The inhibition efficiency can be calculated using the equation reported in the literature (Kalla et al., 2016):

$$\eta_w \% = \frac{CR^0 - CR}{CR^0} \cdot 100 \quad (4)$$

Where CR^0 and CR represent the corrosion rate in the absence and presence of inhibitors respectively.

2.2.5. Scanning electron microscopy (SEM)

Corrosion attack morphologies of the carbon steel after immersion in a corrosive solution (1 M HCl) with and without addition of optimal concentration of MDE, EAE and BE at 293K for 2 h was observed using SEM (JEOL-JSM-6360LV).

2.3. Additives for electrodeposition

2.3.1. Plating solution

The chloride solution for the plating was a mixture of ZnCl₂ (65 g/l), KCl (200 g/l), H₃BO₃ (20 g/l) and different concentrations of *Taxus baccata* extracts (1 g/l to 1.6 g/l) (Loto et al., 2015).

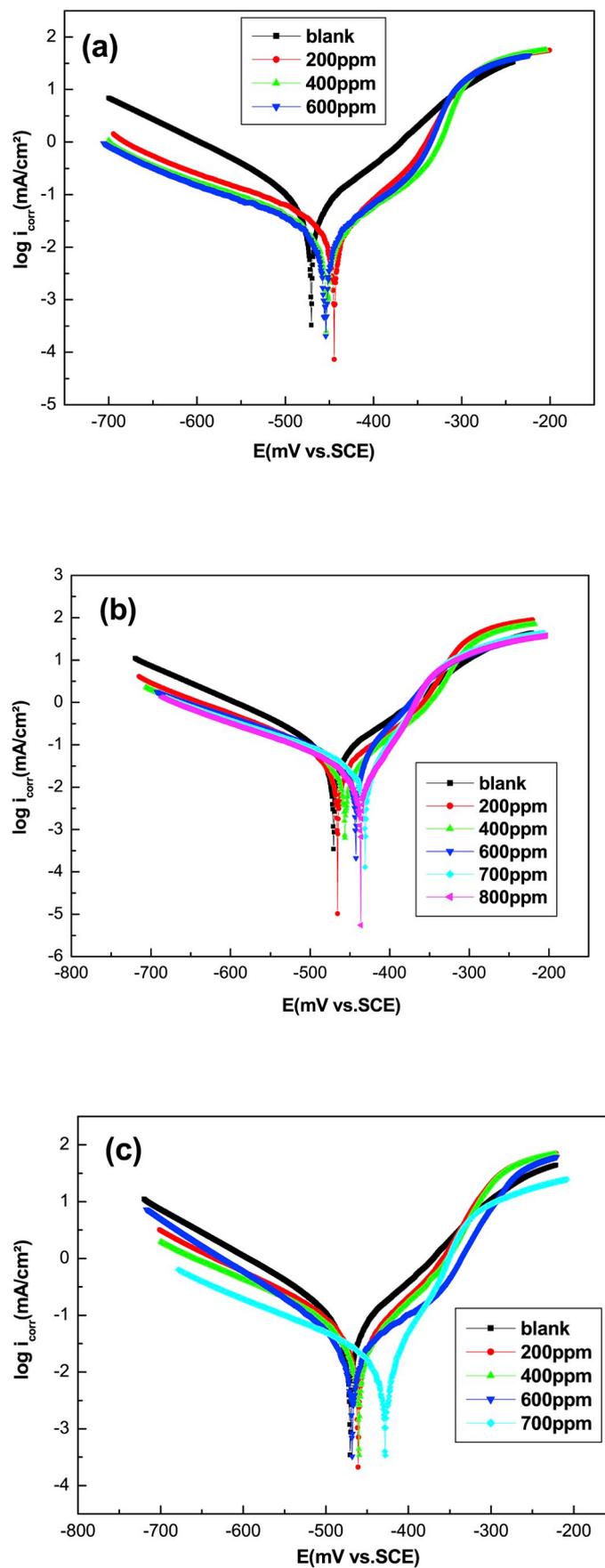


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves for the CS in 1 M HCl solution with and without: a) MDE, b) EAE and c) BE.

Table 1

Polarization parameters for the corrosion of CS in 1 M HCl solution containing different concentrations of MDE, EAE and BE at 293 K.

Extract	C (ppm)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV Dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV Dec ⁻¹)	η_p (%)
MDE	Blank	470.6	0.0993	73.3	122.8	–
	200	444.4	0.0336	62.2	178.4	66.16
	400	452.7	0.0228	45.9	165.5	77.04
	600	455.0	0.0204	46.8	163.2	79.46
EAE	200	465.3	0.0585	60.4	140.9	41.08
	400	465.6	0.0476	71.4	164.8	52.06
	600	442.6	0.0411	51.1	154.3	58.61
	700	430.9	0.0284	37.4	152.7	71.40
BE	200	461.0	0.0485	61.1	133.1	51.16
	400	459.8	0.0431	59.9	146.0	56.59
	600	468.0	0.0281	66.5	103.6	71.70
	700	428.8	0.0166	41.2	161.2	83.28

2.3.2. Materials

A flat mild steel (MS) E24-2 specimens having chemical composition in wt % (C, 0.17; Mn, 0.6; P, 0.035; S, 0.035; Si, 0.04; Al, 0.02–0.05; N, 0.01; Fe remainder) were used. Samples were coated with epoxy resin leaving an exposing surface of a dimension of 2 cm × 6 cm. Plates of 4 cm length were marked at one end for the electroplating of the zinc (99.91%). The abraded sample surface was carried out using different grades of silicon carbide emery paper and cleaned with acetone then rinsed with distilled water before each experiment.

2.3.3. Experimental conditions

All experiments were done in triplicate in a normal aerated medium, pH = 5 and a current value of 0.04 A. The zinc plating on the steel was performed during 30 min under soft stirring by partially immersing the steel sample and the zinc electrode in the chloride bath. The steel sample represented the anodic part of DC supplier, whereas the zinc plate represented the cathodic part leaving a distance of 1 cm between them. To determine the weight of the zinc deposited on the surfaces, the specimens were weighted before and after the electroplating. At the end of the electrodeposition, the samples were removed from the bath, cleaned with distilled water and air-dried (Loto et al., 2014, 2015; Loto, 2014).

2.3.4. Thickness of the deposited zinc layer

The thickness of the deposited zinc layer was measured with a device Elektro-Physik (eXacto).

2.3.5. Adhesion test

Zinc coating adhesion to the substrate was examined by the method of ASTM D3359 (ASTM, 2002). An “X” was engraved on the film and a cellotape fastened was applied to the carved and removed strongly. This test is macroscopic and more qualitative.

2.3.6. Surface brightness

The brightness of the zinc deposits was measured using a Poly Gloss meter with a large white light beam at 20°, 60° and 85° measurement angle. The calibration was performed automatically using a highly polished black standard built into the gloss meter. The final values of the gloss were the average of three measurements made for each coating.

2.3.7. Potentiodynamic polarization measurements

Potentiodynamic polarization measurements were performed in sea water using the previous equipment (“2.2.3 Electrochemical measurements” section) with the coated samples as working electrode. The measurements were applied in the potential range of ±1500 mV at a sweep rate of 1 mV/s.

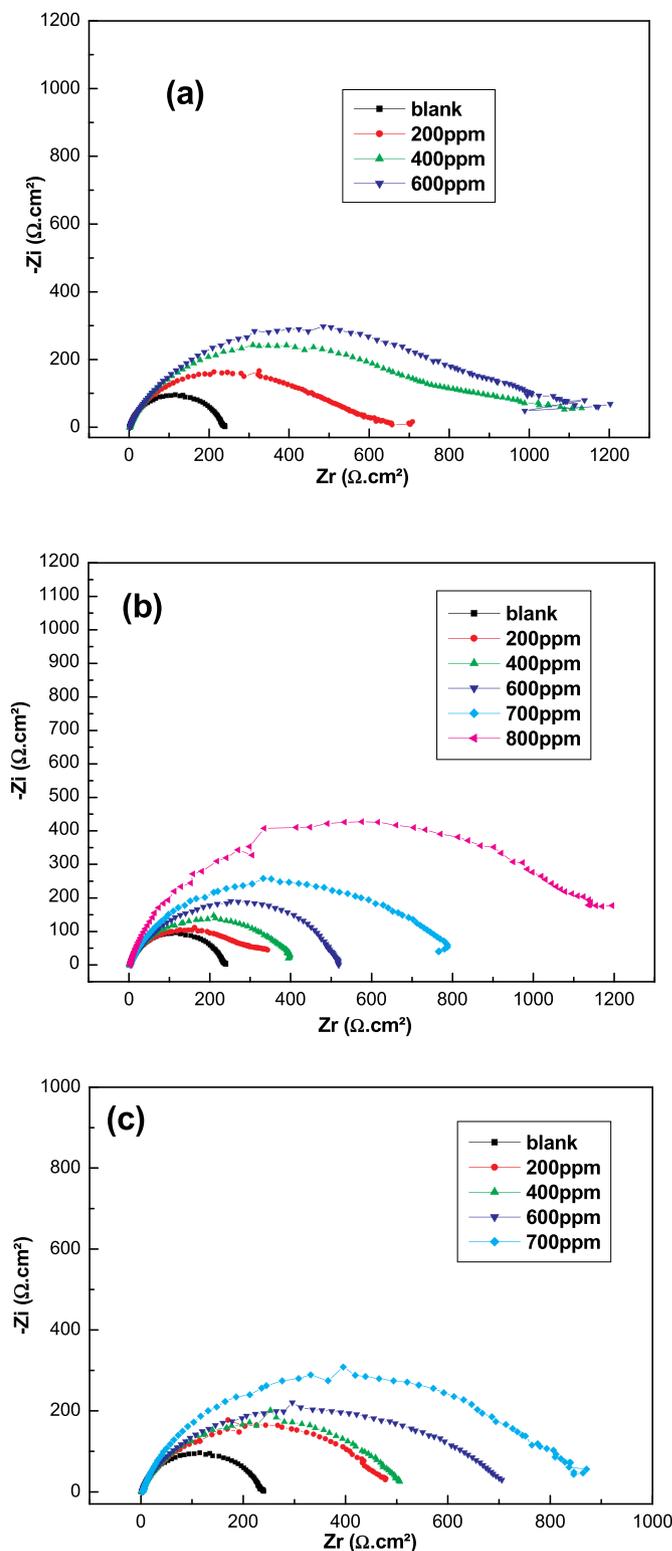


Fig. 2. Nyquist representation for 1 M HCl with and without: a) MDE, b) EAE and c) BE.

2.3.8. Corrosion tests of the electroplated specimens

Based on the data extracted from weight loss measurements, the corrosion resistance of the electroplated substrates was evaluated. Each coated specimen in chloride baths contained different concentrations of MDE, EAE and BE was partially immersed in sea water which was the test environment. The measurements were collected every five days for one month and the equation (3) was used to determinate the corrosion

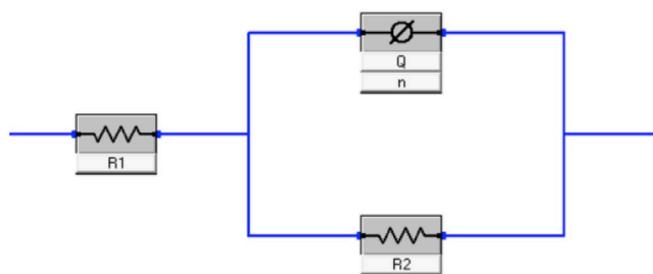


Fig. 3. Equivalent circuit used to fit the capacitive loop. The values of C_{dl} can be calculated from (CPE) parameter and R_{ct} according to the following equation (Benahmed et al., 2016).

$$C_{dl} = R_{ct}^{\frac{1-n}{n}} Q^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Table 2

Impedance parameters and inhibition efficiency values for CS in 1 M HCl solution containing different concentrations of MDE, EAE and BE at 293 K.

Extract	C (ppm)	R_{ct} (Ω cm ²)	$10^5 Q$ (S ⁿ Ω^{-1} cm ⁻²)	n	C_{dl} (μ F cm ⁻²)	η_R (%)
MDE	Blank	232.2 ± 0.30	21	0.88 ± 0.51	142.5	–
	200	591.3 ± 0.40	20	0.64 ± 0.50	65.9	60.73
	400	982.6 ± 0.44	19	0.58 ± 0.50	58.66	76.36
	600	1108 ± 0.39	17	0.59 ± 0.50	55.77	79.04
EAE	200	404.9 ± 0.39	20	0.74 ± 0.50	87.94	42.65
	400	509.8 ± 0.31	17	0.76 ± 0.50	79.24	54.45
	600	570.8 ± 0.32	16	0.81 ± 0.50	71.09	59.32
	700	932.1 ± 0.33	15	0.69 ± 0.50	68.86	75.08
BE	800	1296 ± 0.91	10	0.81 ± 0.50	66.32	82.08
	200	465.8 ± 0.93	20	0.79 ± 0.50	113	50.15
	400	506.4 ± 0.31	18	0.78 ± 0.50	84.50	54.15
	600	670.2 ± 0.74	17	0.72 ± 0.50	77.36	65.35
	700	902.2 ± 0.31	13	0.72 ± 0.50	60.39	74.26

rate (Loto et al., 2014, 2015; Loto, 2014).

3. Results and discussion

3.1. Corrosion inhibitors

3.1.1. Potentiodynamic polarization measurements

In order to evaluate the kinetic parameters, potentiodynamic

Table 3

Corrosion parameters obtained from weight loss measurements of CS in 1 M HCl solution containing various concentrations of MDE, EAE and BE at different temperatures.

	C (ppm)	Temperature								
		293K			303K			313K		
		CR (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	η_w (%)	CR (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	η_w (%)	CR (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	η_w (%)
MDE	Blank	0,1232	–	–	0,1630	–	–	0,2538	–	–
	200	0.0428	0.6526	65.26	0.0472	0.6171	61.71	0.1045	0.5882	58.82
	400	0.0274	0.7769	77.69	0.0420	0.7423	74.23	0.0765	0.6958	69.58
	600	0.0211	0.8286	82.86	0.0349	0.7858	78.58	0.0646	0.7455	74.55
EAE	200	0.0665	0.4602	46.02	0.0949	0.4178	41.78	0.1559	0.3857	38.57
	400	0.0573	0.5349	53.49	0.0855	0.4755	47.55	0.1432	0.4357	43.57
	600	0.0489	0.6031	60.31	0.0787	0.5172	51.72	0.1313	0.4826	48.26
	700	0.0316	0.7435	74.35	0.0668	0.5902	59.02	0.1229	0.5157	51.57
BE	800	0.0256	0.8208	82.08	0.0588	0.6392	63.92	0.1106	0.5642	56.42
	200	0.0606	0.5081	50.81	0.0867	0.4681	46.81	0.1436	0.4342	43.42
	400	0.0537	0.5641	56.41	0.0782	0.5202	52.02	0.1276	0.4972	49.72
	600	0.0372	0.6980	69.80	0.0578	0.6454	64.54	0.1020	0.5981	59.81
	700	0.0278	0.7743	77.43	0.0433	0.7343	73.43	0.0970	0.6178	61.78

polarization experiments were performed in the absence and presence of different concentration of MDE, EAE and BE. The obtained results plotted in Fig. 1 (a, b and c) are illustrated in Table 1.

The close examination of Fig. 1 (a, b and c) revealed that the addition of different concentration of MDE, EAE and BE to 1 M HCl have an impact on both anodic and cathodic parts of the curves. This indicates that the addition of extracts to the acidic solution affect the anodic and cathodic reactions (Xu et al., 2015a). The inspection of Table 1 showed that the presence of the MDE, EAE and BE at optimum concentrations caused a significant decrease in the corrosion current. The values of β_a and β_c which did not increase or decrease in a regular manner, and the change in E_{corr} , values ($\Delta E_{corr} < 85$ mv) reflect the mixed type of inhibition (Verma et al., 2015). The rise of inhibition efficiencies with the increasing of the extracts concentrations showed that the inhibition was due to the adsorption of the molecules contained in the extracts on the steel surface (Djeddi et al., 2015). The maximum inhibition efficiency was obtained at the concentration of 600 ppm (79.46%), 800 ppm (78.45%) and 700 ppm (83.28%) for MDE, EAE and BE, respectively. These results signify that the extracts were good inhibitors for CS in acidic solution.

3.1.2. Electrochemical impedance spectroscopy

Fig. 2 (a, b and c) presents the Nyquist plots for CS in 1 M HCl at 298 K with and without MDE, EAE and BE. All impedance spectra displayed in Fig. 2 revealed a single depressed capacitive semicircle, indicating that the steel dissolution is related to the charge transfer process (Quraishi, 2014). Noticeably, these semicircle were not a perfect ones, which can be assigned to a frequency dispersion effect due to the roughness and the surface homogeneity (Zheng et al., 2014). Furthermore, the diameters of these loops increase sharply when rising extracts concentration and their shapes doesn't modify owing to the thickness growth of the electrical double layer due to the adsorption. This phenomenon can be explained by the electronegative charge of the heteroatoms contained in the extracts and the electropositive charge on the steel surface (El-Askalany et al., 2016).

The Nyquist representation was analyzed by fitting to electrical equivalent circuit model (EEC) (Fig. 3). In this EEC, (R_1) is the solution resistance, (R_2 or R_{ct}) the charge transfer resistance and Q is identified with the capacity. In general, when a non-ideal frequency reply is present, the double-layer capacitance is replaced by a constant phase element (CPE) (Zhang et al., 2015). where n is the deviation parameter of the CPE: $0 \leq n \leq 1$.

The electrochemical parameters including R_{ct} , Q and n obtained from Nyquist plots fitting and the calculated "double-layer capacitance" values, derived from the CPE parameters are listed in Table 2.

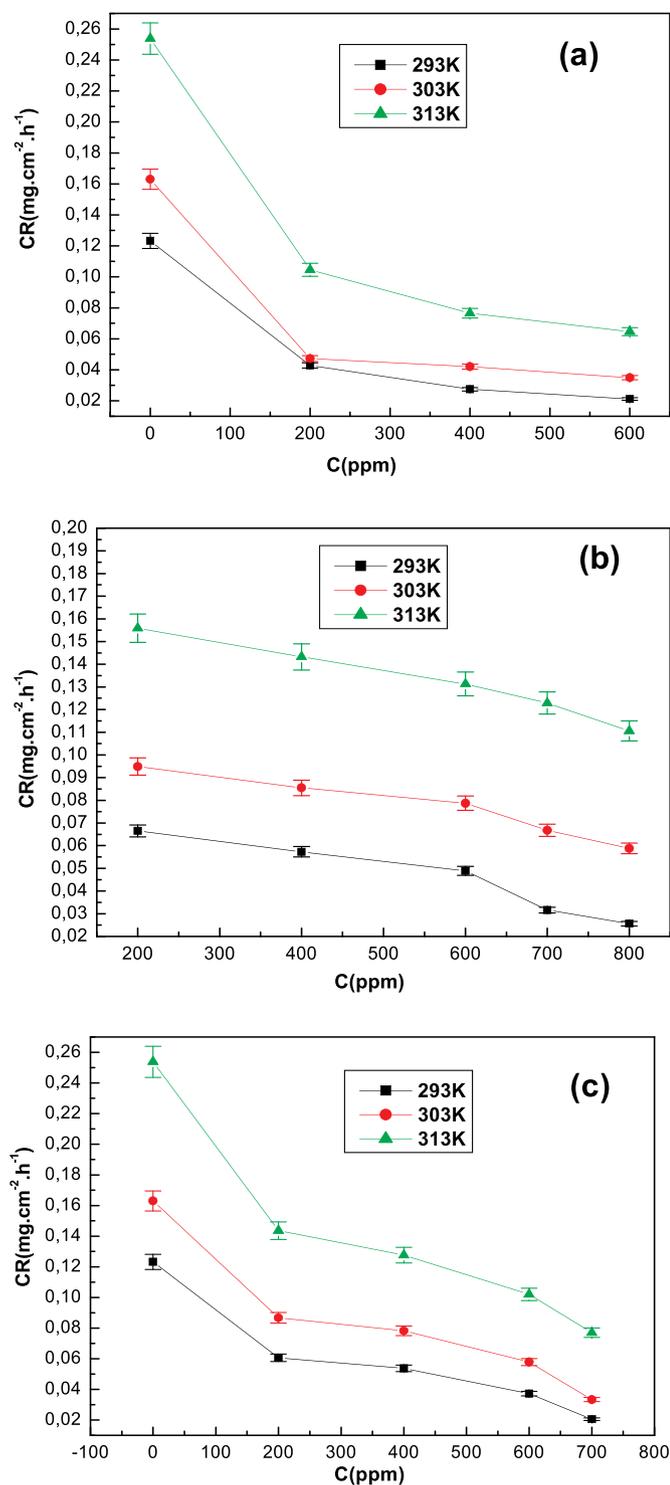


Fig. 4. Relationship between corrosion rate and different concentrations of: a) MDE, b) EAE and c) BE in 1 M HCl solution.

We note that the decrease in the C_{dl} values with the inhibitors concentrations increase confirms the enhancement of the adsorption of the inhibitors onto the steel surface. Moreover, this diminution can be attributed to an increase in the thickness of the electrical double layer due to the adsorption of the molecules contained in the inhibitors. The maximum inhibition efficiency was obtained at the concentration of 600 ppm (79.04%), 800 ppm (82.08%) and 700 ppm (74.26%) for MDE, EAE and BE, respectively. These results are in good agreement with those obtained from the potentiodynamic polarization measurements as

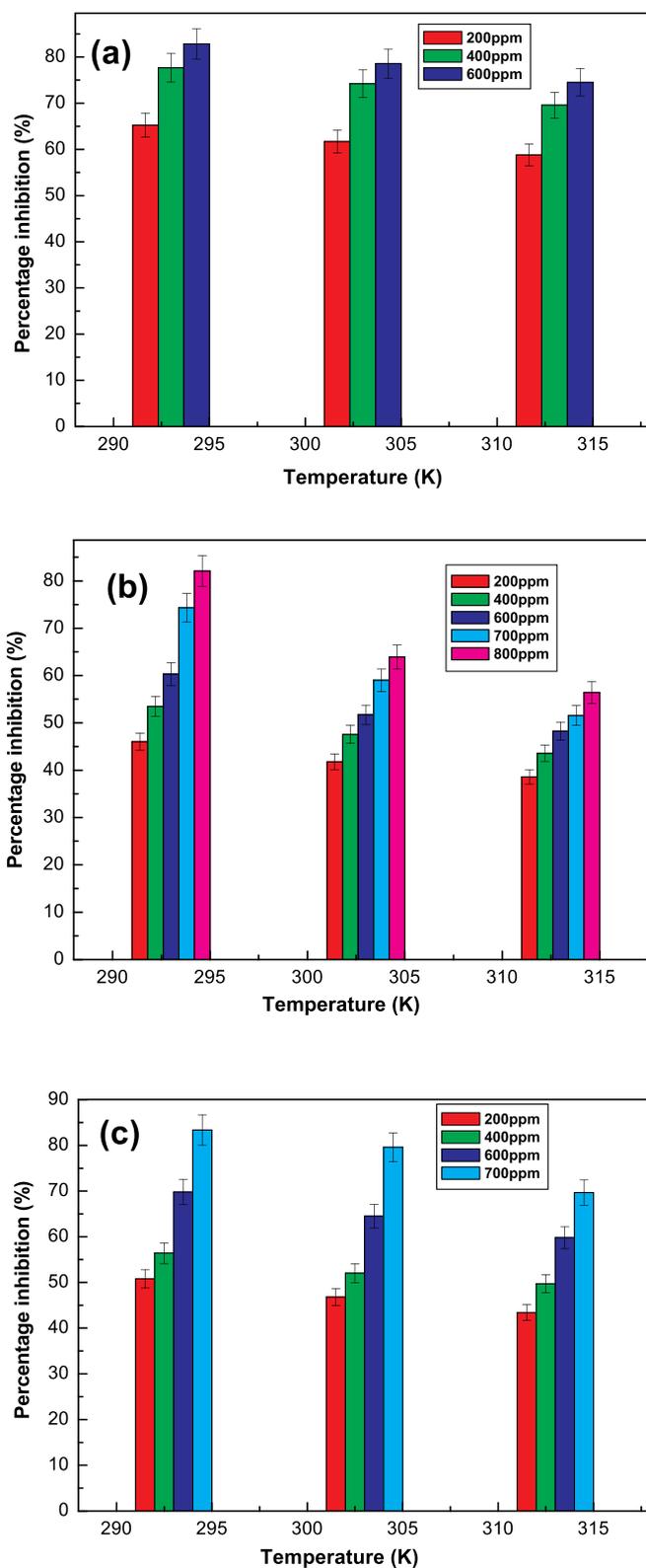


Fig. 5. Effect of temperature and concentration on the inhibition efficiency of: a) MDE, b) EAE and c) BE in 1 M HCl solution.

discussed above.

3.1.3. Weight loss measurements

The weight loss of specimens in uninhibited and inhibited was measured after 2 h of immersion at different temperature (293, 303 and

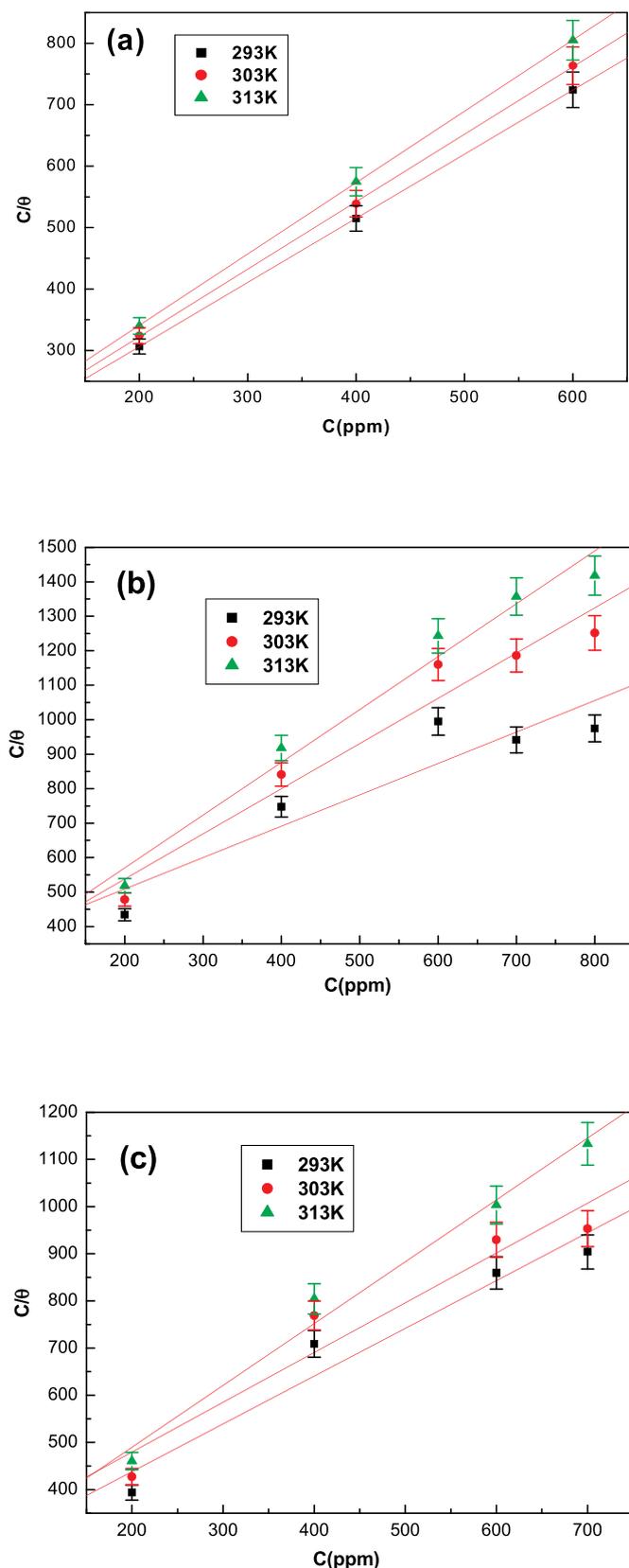


Fig. 6. Langmuir isotherm adsorption of: a) MDE, b) EAE and c) BE at different temperatures.

Table 4
Parameters of the linear regression.

Extract	Temperature (K)	r^2	k_{ads} (L mg ⁻¹)
MDE	209	1	0.0102
	303	0.999	0.0097
	313	0.999	0.0092
EAE	209	0.928	0.003797
	303	0.976	0.003632
	313	0.988	0.003059
BE	209	0.972	0.004390
	303	0.964	0.004249
	313	0.992	0.003718

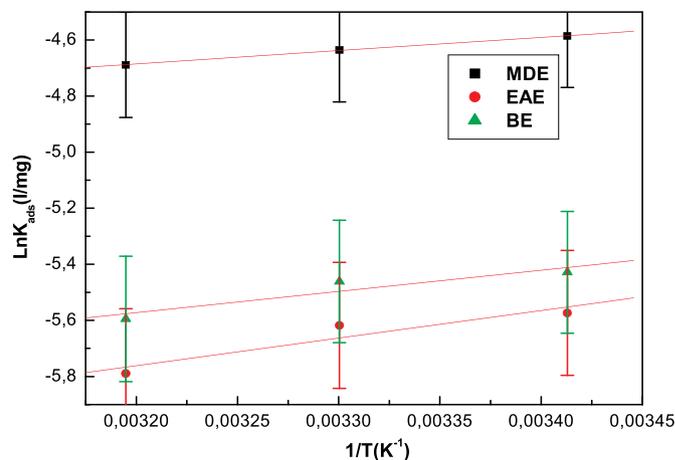


Fig. 7. Straight line of $\ln K_{ads}$ versus $1/T$ of MDE, EAE and BE at different temperatures.

Table 5
Standard thermodynamic parameters of MDE, EAE and BE adsorption in 1 M HCl solution.

Extract	T(K)	ΔG_{ads}° (KJmol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (KJmol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
MDE	293	-22.48	-3.93	63.31
	303	-23.12		63.33
	313	-23.75		63.32
EAE	293	-21.45	-8.18	45.29
	303	-20.65		41.15
	313	-19.55		36.32
BE	293	-20.43	-6.29	48.26
	303	-21.05		48.71
	313	-21.39		48.24

313K). The obtained values of percentage inhibition (η_w), corrosion rate (CR) and surface coverage (θ) are summarized in Table 3.

The results extracted from Table 3 and illustrated in Fig. 4 (a, b and c) and Fig. 5 (a, b and c) showed that, The corrosion rate decreased with increase in the inhibitor concentration and rose with temperature.

At 293K, the highest efficiency of MDE reached 82.86% for 600 ppm, while for EAE it reached 82.08% for 800 ppm and for BE the maximum efficiency was 83.36% for 700 ppm. From these results, it can be concluded that this inhibitors acts through adsorption on metal surface by the formation of a barrier layer between metal and corrosive media (Zhang et al., 2015). In order to have an idea about the adsorption of the inhibitor on the steel surface, different models of isotherm were studied.

3.1.4. Adsorption isotherm

Principally, basic informations on the interaction between the inhibitor and the carbon steel surface can be provided from adsorption

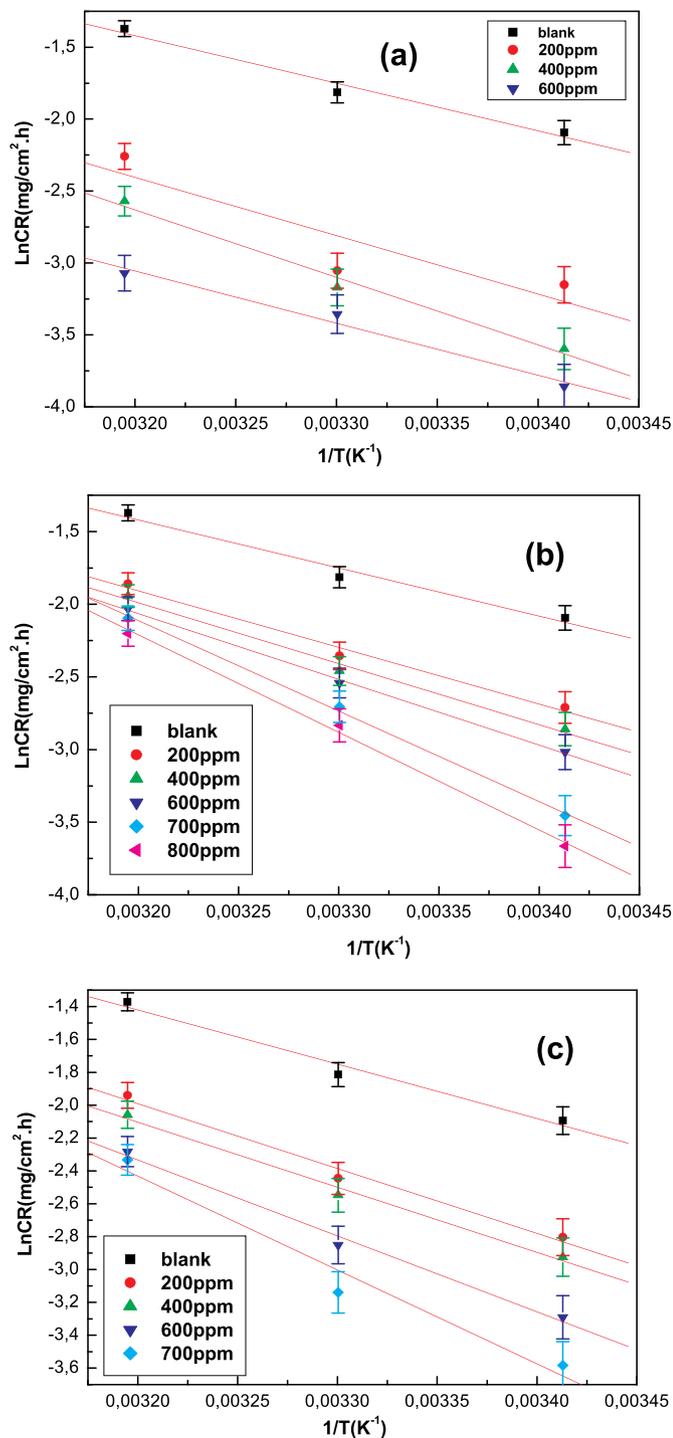


Fig. 8. Arrhenius plots of lnCR versus 1/T for CS corrosion in 1 M HCl of: a) MDE, b) EAE and c) BE.

isotherms. The experimental data were applied according to various adsorption isotherms, notably Freundlich, Langmuir, and Temkin. The results showed that Langmuir model has the best correlation coefficient (r^2) which was close to unity for all considered temperatures and all extracts. Fig. 6 (a, b and c) displayed the plot of C/θ versus C for MDE, EAE and BE at different tested temperatures.

The Langmuir adsorption isotherm could be represented using the following equation (Ji et al., 2015):

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \tag{6}$$

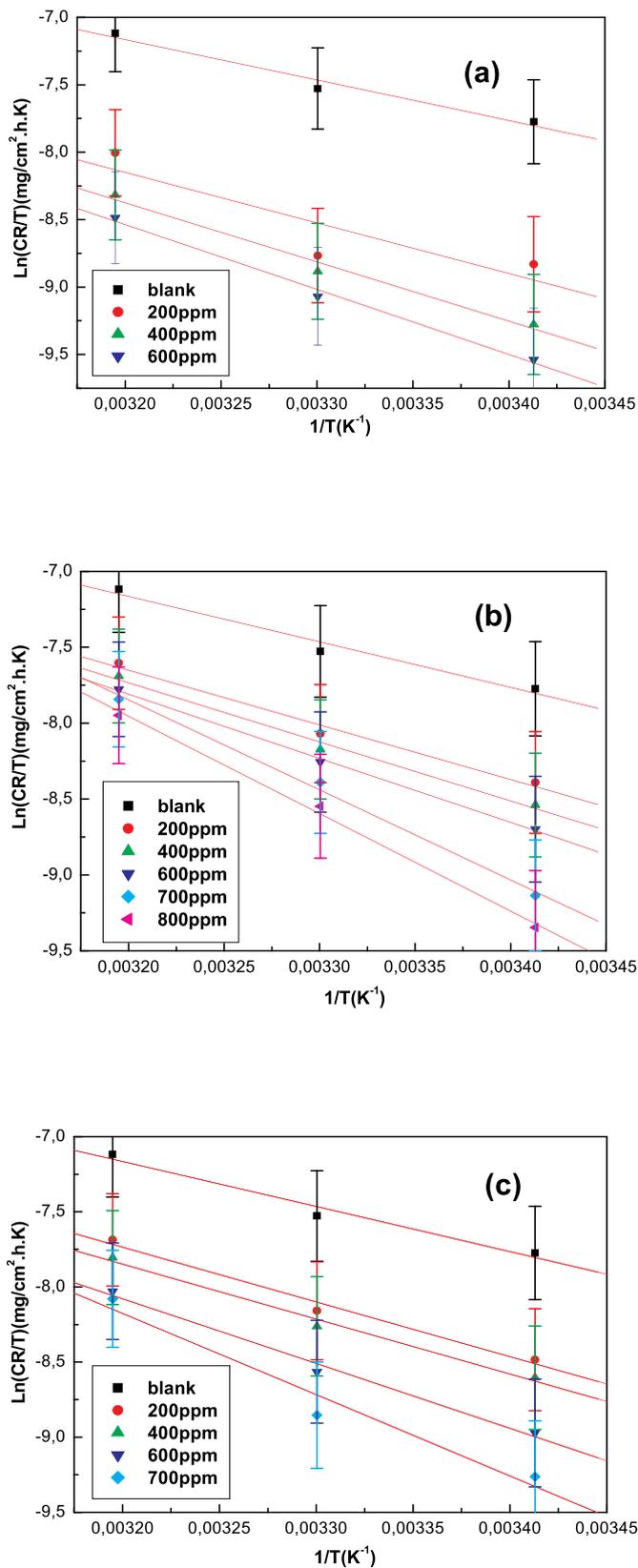


Fig. 9. Arrhenius plots of ln(CR/T) versus 1/T for CS corrosion in 1 M HCl of: a) MDE, b) EAE and c) BE.

Table 6

Activation parameters for CS in 1 M HCl for different concentrations of MDE, EAE and BE.

Extract	C (ppm)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a (kJ mol ⁻¹)	$10^{-1}\Delta S_a$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
MDE	0	27.47	24.96	-25.64
	200	33.72	31.21	-23.93
	400	39.06	36.54	-21.73
	600	30.12	40.08	-20.29
EAE	200	32.41	58.82	-65.41
	400	34.86	32.34	-22.91
	600	37.63	35.11	-21.72
	700	51.82	49.33	-15.18
	800	55.85	53.33	-13.45
BE	200	32.82	30.30	-25.64
	400	32.93	30.42	-23.85
	600	38.39	35.87	-23.93
	700	47.47	44.95	-22.89

where, θ is the surface coverage, C is the inhibitor concentration and K_{ads} is the adsorption constant.

The K_{ads} values presented in Table 4 were calculated from the intercept lines on the C/θ axis.

From Table 4, we can see a decrease in K_{ads} values with increasing temperature. This result can be explained by the desorption of the adsorbed components of the extracts from the steel surface (Kalla et al., 2016).

3.1.5. Thermodynamic parameters

The standard adsorption free enthalpy ΔG_{ads}° was calculated on the

basis equation (Deyab and El-Rehim, 2014):

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln(C_{H_2O} K_{ads}) \quad (7)$$

where R is the gas constant, T the absolute temperature and C_{H_2O} is the concentration of water expressed in mg L⁻¹ with an approximate value of 10⁶.

The values of the standard adsorption enthalpy (ΔH_{ads}°) were obtained from Van't Hoff equation (Kumar et al., 2015):

$$\frac{\delta \ln K_{ads}}{\delta T} = \frac{\Delta H_{ads}^\circ}{RT^2} \quad (8)$$

This equation can be rewritten as:

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H_{ads}^\circ}{RT} + I \quad (9)$$

where, I is the integration constant.

Straight lines of $\ln K_{ads}$ versus $1/T$ of MDE, EAE and BE at different temperatures are presented in Fig. 7. ΔH_{ads}° Values were calculated from the slope $\left(\frac{-\Delta H_{ads}^\circ}{R}\right)$ and listed in Table 5.

The standard adsorption entropy (ΔS_{ads}°) can be calculated using the thermodynamic Gibbs-Helmholtz equation as below (Hejazi et al., 2015):

$$\Delta S_{ads}^\circ = \frac{\Delta H_{ads}^\circ - \Delta G_{ads}^\circ}{T} \quad (10)$$

All thermodynamic parameters are assembled in Table 5. The negative values of ΔG_{ads}° indicates that the adsorption of all investigated

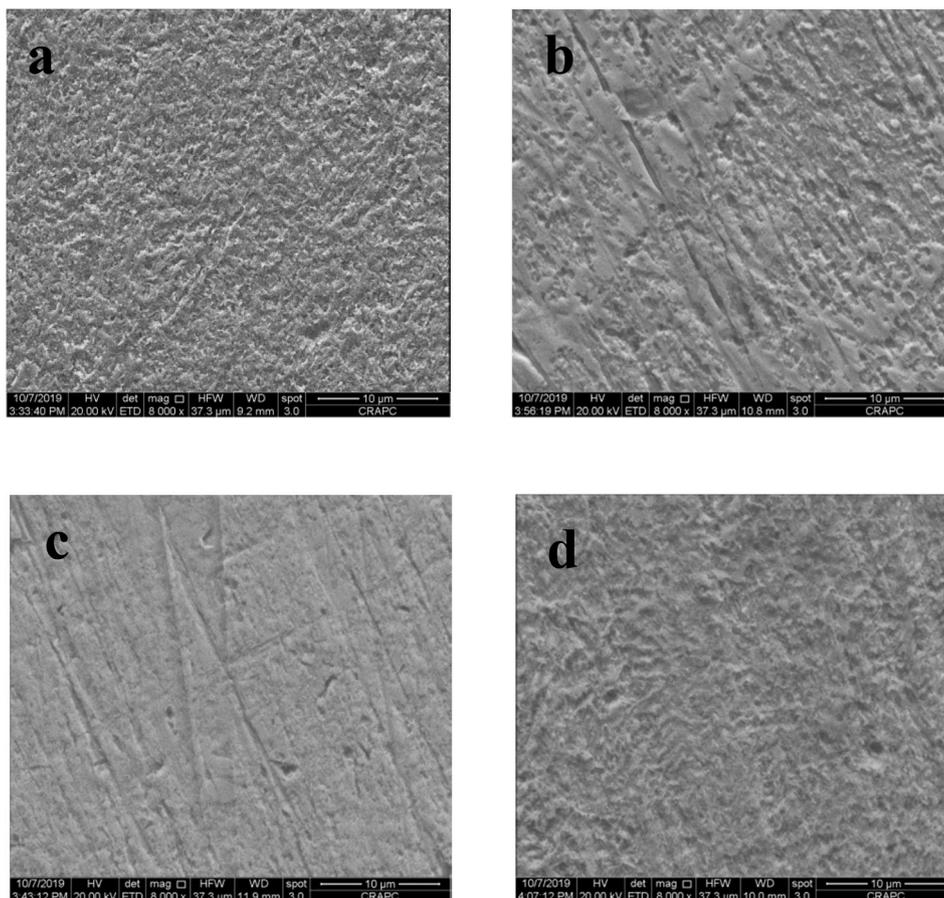


Fig. 10. SEM images of: a) CS immersed in 1 M HCl solution, b) CS immersed in 1 M HCl containing 600 ppm MDE, c) CS immersed in 1 M HCl containing 800 ppm EAE and d) CS immersed in 1 M HCl solution containing 700 ppm BE.

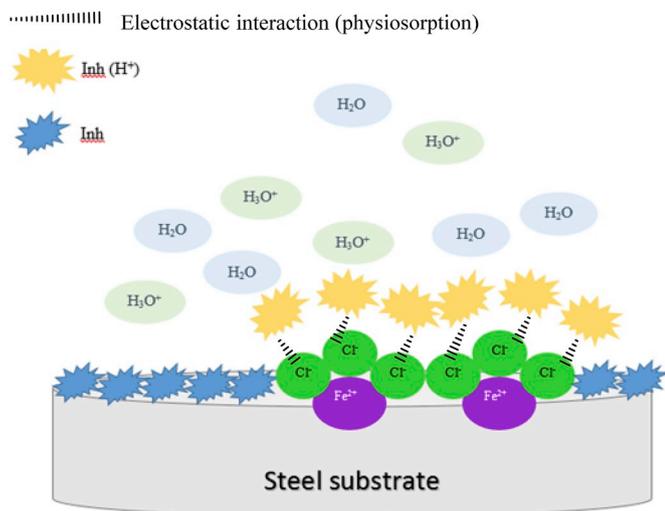


Fig. 11. Proposed scheme for the adsorption mechanism of inhibitor on CS surface in HCl medium.

Table 7

Mass, thickness, brightness and strength adhesion of the deposited zinc layer.

Extract	C (g/l)	Mass deposited (g)	Thickness (μm)	Adhesion	Brightness (GU)
without extracts	/	0.0423	15	+	Matt 05.30
MDE	1	0.0248	8.67	+	Matt 14.15
	1.2	0.0395	13.92	+	Matt 02.30
	1.4	0.0424	15.12	++	Matt 01.75
	1.6	0.0481	17.15	++	Matt 19.10
EAE	1	0.0450	15.99	++	Matt 08.60
	1.2	0.0551	19.60	++	Matt 14.65
	1.4	0.0477	16.20	++	Matt 19.40
	1.6	0.0366	12.11	+	Matt 09.70
BE	1	0.0467	16.10	++	Matt 13.40
	1.2	0.0685	24.83	++	Semi bright 32.85
	1.4	0.0405	14.36	++	Semi bright 31.45
	1.6	0.0393	13.40	+	Semi bright 31.75

Where: + adhesion is strong, ++ adhesion is very strong.

Table 8

Polarization parameters for corrosion of mild steel in sea water containing different concentrations of MDE, EAE and BE at 293 K.

Extract	C (g/l)	$-E_{\text{corr}}$ (V/SCE)	i_{corr} (mAcm^{-2})	β_a (mVDec^{-1})	$-\beta_c$ (mVDec^{-1})	$CR(\text{mm}/\text{y})$
Plated without extracts	/	923.8	0.6514	179.8	360.5	9.791
MDE	1	1064.4	0.4653	97.9	242.1	5.442
	1.2	1176.4	0.3220	182.1	276.2	4.840
	1.4	1095.3	0.1427	89.8	123.4	2.145
	1.6	1136.4	0.1411	122.6	116.2	1.650
EAE	1	787.8	0.0009675	256	281.6	0.01131
	1.2	159.2	0.0001845	313.6	268.1	0.002158
	1.4	699.2	0.0003473	411.4	277.7	0.005219
	1.6	618	0.0057066	323.6	421.6	0.06674
BE	1	1107.6	0.2283	141.6	263.1	3.431
	1.2	1076.4	0.1287	114.5	277.4	1.933
	1.4	1143.6	0.2631	129.5	174.5	3.955
	1.6	1124	0.3574	139.1	262.4	5.371

extracts on the CS was spontaneous (Fouda et al., 2014). Usually when $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ values are equal or less than -20 kJ mol^{-1} , the electrostatic interaction between charged inhibitor molecules and charged metal indicates a physical adsorption. However, when these values are equal or upper to -40 kJ mol^{-1} involve a charge sharing or transfer from inhibitor molecules to metal surface forming a coordinated type of band chemical adsorption process (Pitthaipillai et al., 2014). In the present study, the obtained values of $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ were in the range of $-23.75 \text{ kJ mol}^{-1}$ to $-19.55 \text{ kJ mol}^{-1}$ indicating that the investigated extracts are physically adsorbed.

The negative sign of $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ revealed an exothermic adsorption process for employed inhibitors, meaning that the efficiency decrease when temperature rises (Deyab and El-Rehim, 2014). The positive sign of the adsorption entropy can be explained as, the inhibitor adsorption on the steel surface occurs via quasi-substitution process between the inhibitors and water molecules at the electrode surface.

3.1.6. Activation parameters of the corrosion process

The activation parameters for the corrosion process can be calculated from Arrhenius equations (Pitthaipillai et al., 2014):

$$\ln CR = -\frac{E_a}{RT} + \ln D \quad (11)$$

where, E_a is the apparent activation energy of CS dissolution and D is the Arrhenius pre-exponential factor. The logarithm of CR versus $1/T$ can be characterized by straight lines and the activation energy values were calculated from Arrhenius plots (Fig. 8 a, b and c) (Hmamou et al., 2015):

$$\ln \frac{CR}{T} = \left[\ln \frac{R}{hN_a} + \frac{\Delta S_a}{R} \right] - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (12)$$

where, h is the Planck's constant, N_a is the Avogadro's number.

The plot of $\ln \frac{CR}{T}$ vs. $1/T$ gave a straight line (Fig. 9 a, b and c) with a slope of $\left(-\frac{\Delta H_a}{R} \right)$ and an intercept of $\ln \frac{R}{hN_a} + \frac{\Delta S_a}{R}$, from which the values of ΔS_a and ΔH_a were calculated.

The values of activation energy, enthalpy and entropy were presented in Table 6.

The values of activation energy enumerated in Table 6 were higher in the presence of MDE, EAE and BE than in their absence which indicates that the adsorption process on the substrate happened through electrostatic bonds (physiosorption). We note that the change in the values of E_a may be attributed to the geometric blocking effect of adsorbed inhibitive species on the steel surface (Djeddi et al., 2015). The positive signs of ΔH_a indicate the endothermic nature of the dissolution process (Kumar et al., 2015). The negative values of ΔS_a increased in the presence of the extracts, which revealed that the activated complex in the

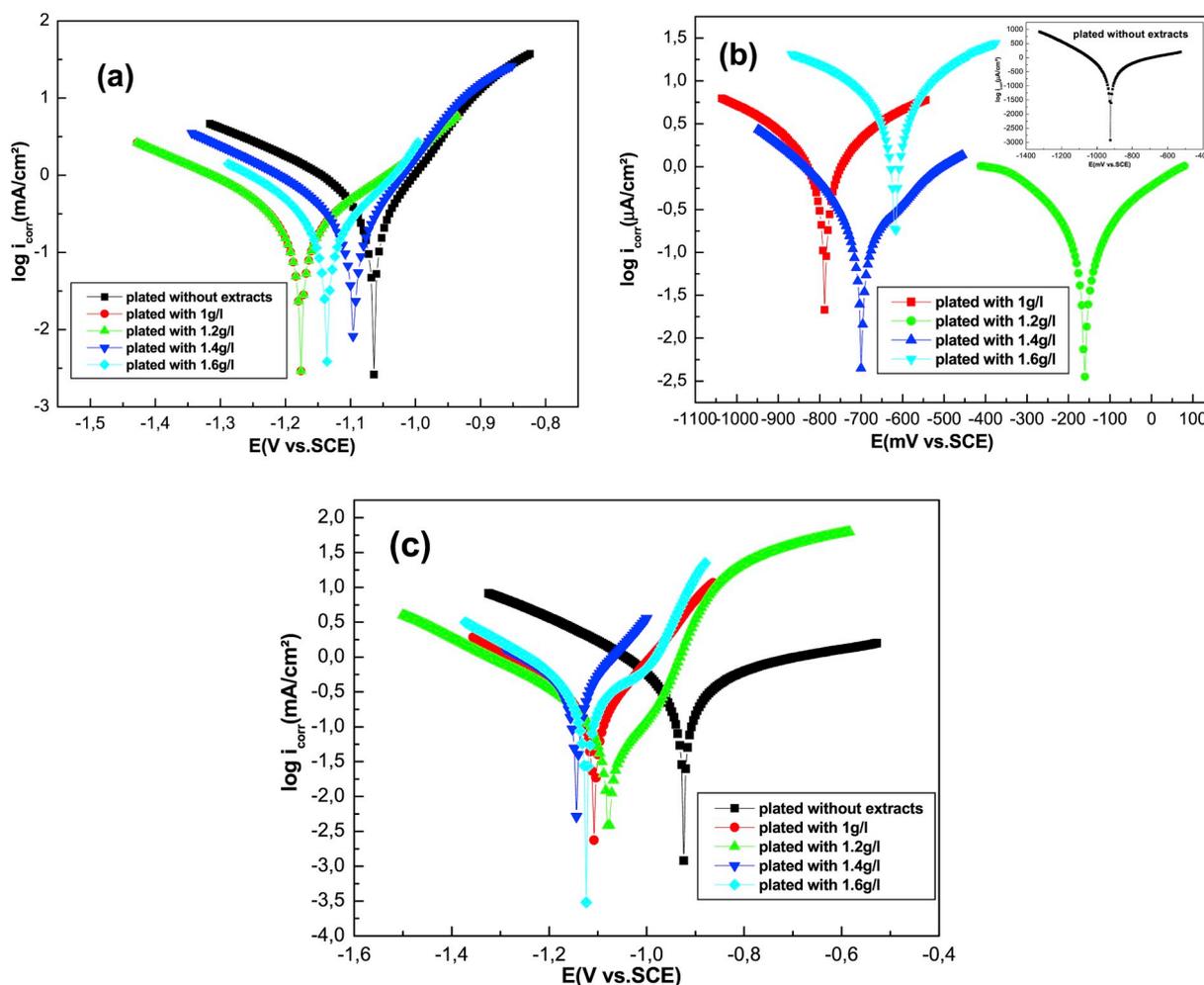


Fig. 12. Potentiodynamic polarization curves for mild steel in sea water: without and with a) MDE, b) EAE and c) BE.

rate-determining step represents an association rather than dissociation, demonstrating that a decrease in disorder takes place on going from the reactants to the activated complex (Kumar et al., 2015).

3.1.7. Scanning electron microscopy (SEM)

Fig. 10 (a, b, c and d) displayed the surface morphology of carbon steel samples immersed in 1 M HCl solution without and with the addition of 600 ppm of MDE, 800 ppm of EAE and 700 ppm of BE respectively for 2 h at 298 K. The inspection of Fig (10 a) showed that the CS surface was strongly damaged in the absence of the inhibitors. However, in the presence of 600 ppm of MDE and 700 ppm of BE Fig (10 b and d), there was less destruction of the CS surfaces. Regarding Fig (10 c), a much better surface smoothness was well observed in the presence of the ethyl acetate extract (800 ppm). These results support all obtained results cited above.

3.1.8. Proposed inhibition mechanism

Basically, the phenomenon of adsorption is influenced by both nature and surface charge of the metal and the chemical structure of inhibitors. For this investigation, the most constituents of *Taxus baccata* extracts contained multiple bonds, aromatic rings and heteroatoms which are the essential characteristics of corrosion inhibitors. In acidic medium these compounds can be protonated easily, leading to positively charged inhibitor species. The steel surface charge can be determined by the value of $E_{corr} - E_{q=0}$, knowing that $E_{q=0}$ for iron in HCl solution is -530 mV/SCE (Benahmed et al., 2016). From the obtained results, a positive value between E_{corr} and $E_{q=0}$ was calculated indicating that the

steel surface is positively charged. Consequently, the protonated inhibitors molecules could be adsorbed on the steel surface via chloride ions by forming interconnecting bridges between the positively charged steel surface and the protonated inhibitor cations (physical adsorption, Fig. 11).

3.2. Additives for electrodeposition

3.2.1. Electrodeposition of zinc

The values of the mass, thickness, brightness and strength adhesion of the deposited zinc layer are presented in Table 7.

Via Table 7 and according to regulation ASTM D 523 and DIN EN ISO 2813 (ASTM, 1989; ISO, 2014), we observed that the deposits obtained with the addition of both MDE and EAE were matt. Nevertheless, when adding different concentrations (1.2; 1.4 and 1.6 g/l) of BE, deposits were semi bright. We note also, an increase in the masse deposited, the thickness and the adhesion when rising the MDE concentration. However, for EAE and BE these parameters reached a maximum values at 1.2 g/l. Additionally, all measured thickness were in the standard norms according to ASTM A879 and ASTM B633 (Anchors; ASTM).

3.2.2. Potentiodynamic polarization measurements

Corrosion resistance of the electroplated mild steel was tested in sea water at 298K to evaluate the effect of the extracts addition to the plating solution. Electrochemical parameters as E_{corr} , β_a , β_c and i_{corr} are listed in Table 8. Anodic and cathodic Tafel polarization curves of the plated mild steel without and with various concentration of extracts are

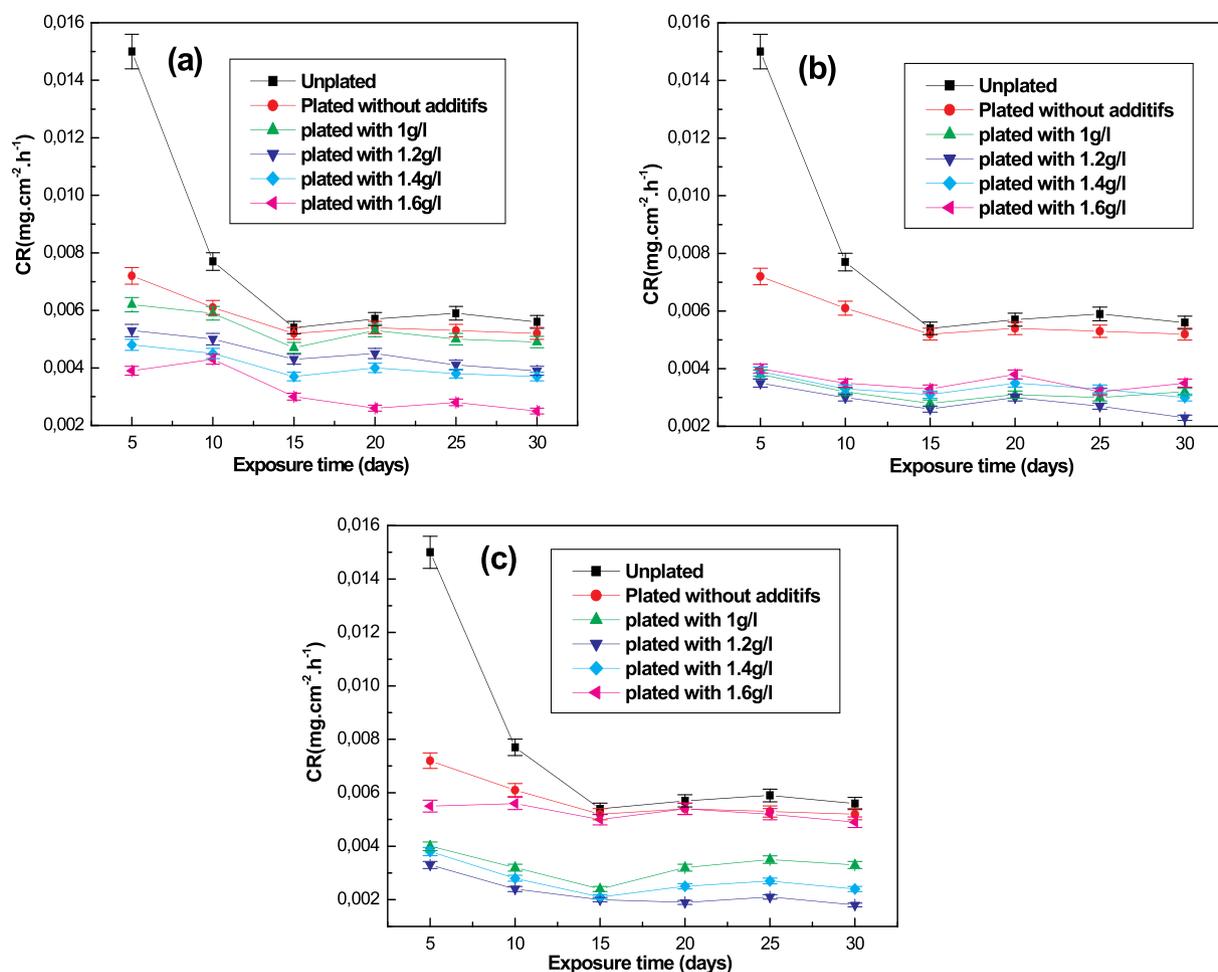


Fig. 13. Variation of the corrosion rate versus exposure time for unplated and zinc plated mild steel samples without and with: a) MDE, b) EAE and c) BE.

Table 9

Corrosion parameters obtained from weight loss measurements of electroplated mild steel in sea water containing various concentrations of MDE, EAE and BE.

C (g/l)		Time					
		CR (mg cm ⁻² h ⁻¹)					
		5 Days	10 Days	15 Days	20 Days	25 Days	30 Days
MDE	Unplated	0.015	0.0077	0.0054	0.0057	0.0059	0.0056
	Blank	0.0072	0.0061	0.0052	0.0054	0.0053	0.0052
	1	0.0062	0.0059	0.0047	0.0053	0.005	0.0049
	1.2	0.0053	0.005	0.0043	0.0045	0.0041	0.0039
	1.4	0.0048	0.0045	0.0037	0.004	0.0038	0.0037
	1.6	0.0039	0.0043	0.003	0.0026	0.0028	0.0025
EAE	Blank	0.0072	0.0061	0.0052	0.0054	0.0053	0.0052
	1	0.0038	0.0032	0.0028	0.0031	0.003	0.0032
	1.2	0.0035	0.003	0.0026	0.003	0.0027	0.0023
	1.4	0.0039	0.0033	0.0031	0.0035	0.0033	0.003
	1.6	0.004	0.0035	0.0033	0.0038	0.0032	0.0035
	BE	Blank	0.0072	0.0061	0.0052	0.0054	0.0053
1		0.004	0.0032	0.0024	0.0032	0.0035	0.0033
1.2		0.0033	0.0024	0.002	0.0019	0.0021	0.0018
1.4		0.0038	0.0028	0.0021	0.0025	0.0027	0.0024
1.6		0.0055	0.0056	0.005	0.0054	0.0052	0.0049

illustrated in Fig. 12 (a, b and c). From this figure, it can be seen that the deposit abandonment potentials obtained in the presence of MDE and BE were more cathodic, while in the presence of EAE they were more anodic with respect to the potentials of deposits obtained in the absence of additives.

The inspection of Table 8 exhibit that the zinc coatings obtained from

electrolytes containing MDE, EAE and BE as additives were more resistant to the corrosion phenomenon than those obtained in their absence especially for EAE. We also determined that the use of the extracts as additives increase the protection of electroplating samples against corrosion.

3.2.3. Corrosion resistance testing of electroplated specimen

Fig. 13 (a, b and c) showed the corrosion rate curves of mild steel and zinc plated mild steel in the absence and presence of various concentration of plant extracts used as additives during their immersion in sea water for one month.

The examination of Table 9 displayed a better corrosion resistance for all plated samples in the presence of extracts as additives than those plated in their absences. In the other hand, the plated sample without additives recorded a corrosion rate value of $0.0052 \text{ (mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{)}$ during thirty days of immersion time. In contrary, the corrosion rate values for all plated specimens with additives were in the range of $0.0049 \text{ (mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{)}$ and $0.0018 \text{ (mg cm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{)}$. The obtained values of corrosion rate for the specimens plated in the presence of EAE were lower than those obtained in the presence of both MDE and BE. These ascertainment are in good agreement with those obtained from potential polarization.

4. Conclusion

The use of three extracts obtained from *Taxus baccata* as corrosion inhibitor and their effect as additives in electrodeposition of zinc was evaluated. The obtained results lead to the following points:

- 1 All the extracts exhibited a good corrosion inhibition and a spontaneous physical adsorption on the steel surface obeying Langmuir's model.
- 2 Potentiodynamic polarization experiments demonstrated that all studied extracts act as mixed-type inhibitors.
- 3 From the electrodeposition results it was found that the BE was the best additive depending to its brightness, whiteness and liveness.
- 4 The plated samples showed a good corrosion resistance in sea water compared with unplated ones. Moreover, those plated in the presence of different concentrations of *Taxus baccata* extracts especially EAE exhibited a higher corrosion resistance than those plated in their absence.

Declaration of competing interest

On behalf of all authors, the corresponding author states that there is no conflict of interest.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the support of Tebessa University.

We also acknowledge the petroleum pipes lines in refining factories in Algeria, the ANABIB gas pipes unit in Tebessa (Algeria) and the laboratory of Fat Factory ENAP Soug-Ahras (Algeria) for the provision of research facilities for this work.

References

Alibakhshi, E., Ramezanzadeh, M., Bahlakeh, G., Ramezanzadeh, B., Mahdavian, M., Motamedi, M., 2018. Glycyrrhiza glabra leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution: experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanics study. *J. Mol. Liq.* 255, 185–198.

Alsultani, K.F., Tajaldeen, L.M., 2016. Investigation of Pineapple as addition on the electrode position of Zn-nAl₂O₃ on carbon steel in acidic medium. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 7 (2), 146.

Anchors E Anchor bolt and sleeve assembly of material indicated below with capability to sustain, without failure, a load equal to six times the load imposed when installed in unit masonry and equal to four times the load imposed when installed in concrete, as determined by testing per ASTM E 488, conducted by a qualified independent test agency. a. Carbon Steel: zinc-plated; ASTM B 633, class Fe/Zn 5. b. Stainless steel: bolts, Alloy Group 1.

ASTM, D., 1989. Standard Test Method for Specular gloss 6, 36–40, 523-589.

ASTM D A879–Steel Sheet. Zinc Coated by the Electrolytic Process for Applications Requiring Designation of the Coating Mass on Each Surface.

Astm, D., 2002. 3359-02: standard test methods for measuring adhesion by tape test. ASTM International, West Conshohocken, PA.

Belbah, H., Amira-Guebailia, H., Affoune, A., Djaghout, I., Houache, O., Al-Kindi, M., 2016. Effect of a natural brightener, Daphne gnidium L. On the quality of nickel electroplating from Watts bath. *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 19 (2), 97–102.

Benahmed, M., Djeddi, N., Akkal, S., Laouer, H., 2016. Saccocalyx saturoideus as corrosion inhibitor for carbon steel in acid solution. *Int. J. Integr. Care* 7 (2), 109–120.

Benahmed, M., Selatnia, I., Achouri, A., Laouer, H., Gherraf, N., Akkal, S., 2015. Steel corrosion inhibition by Bupleurum lancifolium (Apiaceae) extract in acid solution. *Trans. Indian Inst. Met.* 68 (3), 393–401.

Boudiba, S., Hanini, K., Selatnia, I., Saouane, A., Hioun, S., Benahmed, M., 2019. Experimental, theoretical and mathematical studies of Echinum italicum L. extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic medium. *Mater. Res. Express* 6 (8). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab194f>.

Daoud, D., Douadi, T., Issaadi, S., Chafaa, S., 2014. Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H₂SO₄ solutions. *Corros. Sci.* 79, 50–58.

Dayab, M., El-Rehim, S.A., 2014. Effect of succinic acid on carbon steel corrosion in produced water of crude oil. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (3), 1065–1072.

Djeddi, N., Benahmed, M., Akkal, S., Laouer, H., Makhloufi, E., Gherraf, N., 2015. Study on methylene dichloride and butanolic extracts of Reutera lutea (Desf.) Maire (Apiaceae) as effective corrosion inhibitions for carbon steel in HCl solution. *Res. Chem. Intermed.* 41 (7), 4595–4616.

El-Askalany, A., Mostafa, S., Shalabi, K., Eid, A., Shaaban, S., 2016. Novel tetrazole-based symmetrical diselenides as corrosion inhibitors for N80 carbon steel in 1 M HCl solutions: experimental and theoretical studies. *J. Mol. Liq.* 223, 497–508.

El Hamdani, N., Fdil, R., Tourabi, M., Jama, C., Bentiss, F., 2015. 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. *Appl. Surf. Sci.* 357, 1294–1305.

El Ouadi, Y., Lahhit, N., Bouyanzer, A., Elmsellem, H., Majidi, L., Znini, M., et al., 2016. The use of essential oil of Thymus capitatus originating from North-East Morocco, as eco-friendly Corrosion inhibitors of mild steel in hydrochloric acid solution. *Int. J. Dev. Res.* 6 (2), 6867–6874.

Fouda, A., Abdallah, Y., Elawady, G., Ahmed, R., 2014. Zygophyllum coccineum L. Extract as green corrosion inhibitor for copper in 1 M HNO₃ solutions. *Int. J. 2* (11), 517–531.

Galvin, S., Potito, A., Hickey, K., 2014. Evaluating the dendroclimatological potential of Taxus baccata (yew) in southwest Ireland. *Dendrochronologia* 32 (2), 144–152.

Gu, T., Chen, Z., Jiang, X., Zhou, L., Liao, Y., Duan, M., et al., 2015. Synthesis and inhibition of N-alkyl-2-(4-hydroxybut-2-ynyl) pyridinium bromide for mild steel in acid solution: box–Behnken design optimization and mechanism probe. *Corros. Sci.* 90, 118–132.

Hejazi, S., Mohajernia, S., Moayed, M.H., Davoodi, A., Rahimizadeh, M., Momeni, M., et al., 2015. Electrochemical and quantum chemical study of Thiazolo-pyrimidine derivatives as corrosion inhibitors on mild steel in 1 M H₂SO₄. *J. Ind. Eng. Chem.* 25, 112–121.

Hmamou, D.B., Salghi, R., Zarrouk, A., Zarrok, H., Touzani, R., Hammouti, B., et al., 2015. Investigation of corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄ by new bipyrazole derivative using experimental and theoretical approaches. *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (3), 2031–2041.

Hussin, M.H., Rahim, A.A., Ibrahim, M.N.M., Brosse, N., 2016. The capability of ultrafiltrated alkaline and organosolv oil palm (Elaeis guineensis) fronds lignin as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M HCl solution. *Measurement* 78, 90–103.

ISO E (2014), 2014. Paints and Varnishes–Determination of Gloss Value at 20 Degrees, 60 Degrees and 85 Degrees. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2813.

Ji, G., Anjum, S., Sundaram, S., Prakash, R., 2015. Musa paradisiaca peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. *Corros. Sci.* 90, 107–117.

Kalla, A., Benahmed, M., Djeddi, N., Akkal, S., Laouer, H., 2016. Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M H₂SO₄ solution by Thapsia villosa extracts. *Int. J. Integr. Care* 7 (4), 419–429.

Khan, M., Kumar, I., Prasad, J.S., Nagarajan, G., Parthasarathy, M., Krishnamurthy, H., 1976. Phenolic constituents of Taxus baccata leaves. *Planta Med.* 30 (05), 82–85.

Kumar, C.P., Mohana, K., Muralidhara, H., 2015. Electrochemical and thermodynamic studies to evaluate the inhibition effect of synthesized piperidine derivatives on the corrosion of mild steel in acidic medium. *Ionics* 21 (1), 263–281.

Küpel, E., Erdemoglu, N., Yeşilada, E., Şener, B., 2003. Anti-inflammatory and antinociceptive activity of taxoids and lignans from the heartwood of Taxus baccata L. *J. Ethnopharmacol.* 89 (2–3), 265–270.

Loto, C., Olofinjana, A., Loto, R., 2014. Effect of Manihot esculenta C. Leaf extract additive on the zinc electroplating on mild steel in acid chloride solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* 9, 3746–3759.

Loto, C., Olofinjana, A., Oniso, J., 2015. Effect of Allium Cepa (onion) extract additive on the morphology of zinc electroplated mild steel in acid chloride solution. *Can. J. Pure Appl. Sci.* 9 (1), 3267–3277.

Loto, C.A., 2014. Synergism of Saccharum officinarum and Ananas comosus extract additives on the quality of electroplated zinc on mild steel. *Res. Chem. Intermed.* 40 (5), 1799–1813.

Ma, W., Park, G.L., Gomez, G.A., Nieder, M.H., Adams, T.L., Aynsley, J.S., et al., 1994. New bioactive taxoids from cell cultures of Taxus baccata. *J. Nat. Prod.* 57 (1), 116–122.

Mroczek, T., Glowinski, K., Hajnos, M., 2000. Screening for pharmaceutically important taxoids in Taxus baccata var. Aurea Corr. with CC/SPE/HPLC-PDA procedure. *Biomed. Chromatogr.* 14 (8), 516–529.

- Pitchaipillai, M., Raj, K., Balasubramanian, J., Periakaruppan, P., 2014. Benevolent behavior of *Kleinia grandiflora* leaf extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution. *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 21 (11), 1083–1095.
- Quraishi, M.A., 2014. 2-Amino-3, 5-dicarbonitrile-6-thio-pyridines: new and effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (8), 2851–2859.
- Richard, T.S., Kamdje, A.H.N., Mukhtar, F., 2015. Medicinal plants in breast cancer therapy. *J. Dis. Med. Plants* 1, 19–23.
- Verma, C., Ebenso, E., Bahadur, I., Obot, I., Quraishi, M., 2015. 5-(Phenylthio)-3H-pyrrole-4-carbonitriles as effective corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical investigation. *J. Mol. Liq.* 212, 209–218.
- Wilson, C.R., Sauer, J.-M., Hooser, S.B., 2001. Taxines: a review of the mechanism and toxicity of yew (*Taxus* spp.) alkaloids. *Toxicol.* 39 (2–3), 175–185.
- Xu, B., Gong, W., Zhang, K., Yang, W., Liu, Y., Yin, X., et al., 2015. Theoretical prediction and experimental study of 1-butyl-2-(4-methylphenyl) benzimidazole as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 51, 193–200.
- Xu, X.-H., Sun, B.-N., Yan, D.-F., Wang, J., Dong, C., 2015. A *Taxus* leafy branch with attached ovules from the lower cretaceous of Inner Mongolia, North China. *Cretac. Res.* 54, 266–282.
- Yıldız, R., 2015. An electrochemical and theoretical evaluation of 4, 6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions. *Corros. Sci.* 90, 544–553.
- Zarrouk, A., Hammouti, B., Lakhlifi, T., Traisnel, M., Vezin, H., Bentiss, F., 2015. New 1H-pyrrole-2, 5-dione derivatives as efficient organic inhibitors of carbon steel corrosion in hydrochloric acid medium: electrochemical, XPS and DFT studies. *Corros. Sci.* 90, 572–584.
- Zhang, B., He, C., Wang, C., Sun, P., Li, F., Lin, Y., 2015. Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water. *Corros. Sci.* 94, 6–20.
- Zheng, X., Zhang, S., Gong, M., Li, W., 2014. Experimental and theoretical study on the corrosion inhibition of mild steel by 1-octyl-3-methylimidazolium L-prolinate in sulfuric acid solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (42), 16349–16358.

PROTECTION OF METALS AND PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACES, Editorial Office

Leninskii pr. 31, bldg 4, 119991 Moscow, Russia
Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences,
e-mail: m-protect@pleiades.online

May, 30, 2019

Confirmation Letter

Hereby certify that the manuscript entitled:

"Experimental and theoretical studies of *Taxus baccata* alkaloid extract as eco-friendly anti-corrosion for carbon steel in acidic solution" by **K. Hanini, M. Benahmed, S. Boudiba, I. Selatnia, S. Akkal and H. Laouer** has been accepted by "Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces" and will be published in the Journal in accordance with the order in 2020.

Managing editor

Prot.Met.Phys.Chem.Surf .



D.N.Turin

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES OF *TAXUS BACCATA* ALKALOID EXTRACT AS ECO-FRIENDLY ANTI-CORROSION FOR CARBON STEEL IN ACIDIC SOLUTION

K. Hanini^a, M. Benahmed^a, S. Boudhiba^{b*}, I. Selatnia^c, S. Akkal^d and
H. Laouer^e

^a *Laboratory of Bioactive Molecules and Applications / Tebessa University,
Constantine Road, 12002, Tebessa-Algeria*

^b *Laboratory of Organic Materials and Heterochemistry / Tebessa University,
Constantine Road, 12002, Tebessa-Algeria*

^c *Laboratory of Applied Chemistry and Material Technology (LCATM) / Larbi
Ben M'Hidi University, Oum El Bouaghi, 04000, Algeria*

^d *Laboratory of Phytochemistry, Physicochemical and Biological Analyzes /
Mentouri University, Ain el Bey Road, Constantine, 25000 Algeria*

^e *Laboratory for the Valorization of Natural Biological Resources / Ferhat Abbas
University, Setif, 19000, Algeria*

*e-mail: boudibasameh@gmail.com

Received

Abstract- The effect of the alkaloid extract of *Taxus baccata* (AETB) as a green inhibitor of carbon steel in 1M HCl solution, were assessed. It was found that the inhibition efficiency increased with the extract concentration and decreased with rising of temperature. The polarization curves revealed that the (AETB) acted as mixed type inhibitor. The extract was physisorbed on steel surface and obeys Langmuir's model. Quantum chemical calculations and molecular dynamics simulation of the majority's components existing in (AETB) were performed in order to correlate the electronic properties with their adsorption and inhibition behavior.

Keywords: Alkaloid, inhibition of corrosion, adsorption, quantum chemical calculation.

1. INTRODUCTION

Seen the economic impact, the corrosion problem attracts a considerable attention for its influence on the use of metals. As known, aggressive environment, corrode several areas of human activity from buildings to simple equipment. Therefore, finding methods for controlling the corrosion rate or to avoid corrosion damages particularly in acid medium has become the topic of current research. The most traditional inhibitors known are synthetic compounds with high efficiency in acidic environments considerations [1-3], however their application are restricted by environmental and health protection consideration and also their

high cost. For these reasons, looking after cheaper and effective environmental friendly corrosion inhibitors drive the recent research towards natural products [4-11]. As known natural products contain heteroatoms such as O, N and π bonds with high capacity of electrostatic and/or covalent bonds formation with metal surface atoms. The inhibitors adsorption on the metal surface takes place through the interaction of the electron pair and/or the π -electron cloud of the donor atoms and the metal/surface [5]. A successful use of plant extract as corrosion inhibitor for carbon steel in acidic solution is reported in our previous works [12-15]. *Taxus baccata* is an Algerian species, extensively used in hospitals and clinics especially in treatment of ovarian, breast and lung cancers [16]. This plant contains a complex mixture of compounds such as, paclitaxel (**A1**), 10-deacetylpaclitaxel (**A2**), cephalomannine (**B1**), 10-deacetylcephalomannine (**B2**), taxultine (**C**), taxusin (**D**), baccatin VI (**E1**), baccatin III (**E2**), taxine B (**F1**), isotaxine B (**F2**) and 2-deacetyltaxine A (**G**) (see Fig. 1). [17-20]

The aim of this work is to test the (AETB) as corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution, using weight loss measurements, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM) firstly. Secondly, quantum chemical calculation was also carried out in order to get more information on the active sites and reactivity parameters governing its activity as a good corrosion inhibitor for carbon steel.

2. EXPERIMENTAL

2. 1. *Materials*

The composition of carbon steel used in this study was C 0.26 wt%, Mn 1.35 wt%, P 0.03 wt%, S 0.03 wt%, and balance Fe. The steel specimens were taken from petroleum pipes in refining factories in Algeria. Those used for weight loss measurements were coupons with dimensions of 1 cm x 1 cm x 1 cm, where as those used for electrochemical measurements were embedded in epoxy resin, leaving an exposed area of 1.0 cm².

2. 2. *Extraction of total alkaloid*

The extraction of alkaloid was conducted as described in literature [21] in order to obtain an organic phase containing total alkaloids. One Kg of dried areal parts was moistened with 500 ml of 28% ammonia diluted in half, to move the alkaloids from their saline combination. The bases that liberated were then solubilized in dichloromethane. In order to obtain a concentrated extracts, evaporation under reduced pressure was then carried out.

2. 3. *Weight loss measurements*

Carbon steel specimens were abraded with a series of SiC paper, washed with distilled water, degreased with acetone, washed again with distilled water and dried with a cold air stream. Experiments were realized under total immersion in stagnant aerated condition at different temperatures. The specimens were weighed and suspended in beakers. After 2 h, these coupons were taken out, washed thoroughly in 20% NaOH solution containing 200 g/l of zinc dust with bristle brush, rinsed severally in bi-distilled water, dried with acetone, washed again with bi-distilled water, dried and reweighed [22]. To obtain good reproducibility, each experiment was repeated three times under the same conditions. From the weight loss data, the corrosion rate (CR) was calculated from the following equation [14]:

$$CR = \frac{w}{A \cdot t} \quad (1)$$

Where w is the average weight loss, A is the total area of one carbon steel specimen, and t is the immersion time.

The inhibition efficiency is given by the following equation [23]:

$$\eta_w \% = \frac{CR^\circ - CR}{CR^\circ} \cdot 100 \quad (2)$$

Where CR° and CR represent the values of corrosion rate in absence and presence of inhibitor respectively.

2. 4. *Electrochemical measurements*

The electrochemical experiments were carried out in the conventional three-electrode cell consisting of a carbon steel as working electrode, a platinum rod as counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as a reference electrode. Before measurement the working electrode was immersed in test solution at open circuit potential (OCP) for 60 min to ensure OCP to reach steady state.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was carried out at the OCP of each sample which was immersed for 60 min over a frequency range of 100 kHz–10 mHz with a signal amplitude perturbation of 10 mV. Inhibition efficiency (η_R %) was estimated using the following relation [24]:

$$\eta_R \% = \frac{R_p - R_p^\circ}{R_p} \cdot 100 \quad (3)$$

Where R_p° and R_p are polarization resistances in the absence and presence of the inhibitor, respectively.

The potential of potentiodynamic polarization curves was started from cathodic potential of -250 mV to anodic potential of +250 mV vs the OCP at a sweep rate of 1.0 mV/s.

Inhibition efficiency (η_R %) was defined as [12]:

$$\eta_p \% = \frac{i_{corr}^\circ - i_{corr}}{i_{corr}^\circ} \cdot 100 \quad (4)$$

Where i_{corr}° and i_{corr} are the corrosion current density in the absence and presence of inhibitor, respectively.

All electrochemical measurements were performed using a computer-controlled Voltalab PGZ 301 instrument with Voltmaster 4 software. Each experiment was repeated at least three times to confirm the reproducibility of the results.

2. 5. Scanning electron microscopy (SEM) analysis

The surface morphology of the carbon steel after immersion in corrosive solution (1M HCl) with and without addition of optimal concentration of (AETB) at 293K for 2h was observed using a SEM (JEOL-JSM-6360LV).

2. 6. Quantum chemical calculation

Full geometry optimizations structures and various quantum chemical calculations were performed using DMol³ module uncorrupted in materials studio 7.0 software [25]. Different quantum chemical parameter such as the Highest Occupied Molecular Orbital energy (E_{HOMO}), the Lowest Unoccupied Molecular Orbital energy (E_{LUMO}), energy gap (ΔE) and Fukui indices analyses were accomplished using double numerical polarization (DNP) basis set in conjunction with generalized gradient approximation (GGA) functional of Becke exchange plus Lee–Yang–Parr correlation (BLYP) [26]. The COSMO model has been included to study the effect of solvent (aqueous solution).

2. 7. Molecular dynamics (MD) simulations

Molecular dynamics simulation were carried out in a simulation box (25.10×25.10×34.55 Å³) with periodic boundary conditions using Discover module in Materials studio 7.0 (from Accelrys Inc.). More simulation details on the methodology of molecular dynamics simulations can be found elsewhere [27-30]. The simulation was performed at 298 K, NVT ensemble, with time step of 1 fs and simulation time of 50 ps using the COMPASS force field [31]. The interaction energy $E_{interaction}$ between Fe surface and inhibitor molecule and the binding energy Binding was calculated using the following equations [32]:

$$E_{interaction} = E_{total} - (E_{surface+H_2O} + E_{inhibitor}) \quad (5)$$

$$E_{binding} = -E_{interaction} \quad (6)$$

Where the E_{total} is defined as the total energy of the entire system, $E_{surface+H_2O}$ is defined as the total energy of Fe surface and water molecule and the $E_{inhibitor}$ is the energy of the adsorbed inhibitor molecule on the surface.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3. 1. Weight loss measurements

The weight loss measurements were applied to determine the corrosion rate, surface coverage value (θ), percentage inhibition (η_w), and thermodynamic parameters. Fig. 2 shows the corrosion rate values (CR) for the carbon steel specimens in 1 M HCl solution containing different concentrations of (AETB) in the temperature range of 293–313K. The allure of the plots revealed that the (CR) decreases noticeably with increase of alkaloid extract concentrations, indicating that the addition of plant extracts retard the dissolution process of carbon steel. In both uninhibited and inhibited solutions the corrosion rate values increase with temperature as illustrated in Table 1.

The maximum efficiency ($\eta_w\%$), of the AETB at 200 ppm in 1 M HCl solution was 83.85 % at 293K; 77.67 % at 303K and 71.59 % at 313K. The results indicate that the extract is a good inhibitor for carbon steel.

3. 2. Adsorption isotherm

The surface coverage degrees (θ) for different inhibitor concentrations were calculated by weight loss data. The fitted of these data using a different adsorption isotherm models, including Langmuir, Frumkin, Freundlich, and Temkin were employed and the results show that Langmuir adsorption isotherm has the best correlation coefficient (r^2) close to 1 for all considered temperatures. Fig. 3 shows the plot of C/θ versus C for AETB at 293–313K.

The Langmuir adsorption isotherm could be represented using the following equation [33,34]:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (7)$$

Where, θ is the surface coverage, C is the inhibitor concentration and K_{ads} is the adsorption constant. The K_{ads} values presented in Table 2 were calculated from the intercept lines on the C/θ axis.

Table 2 shows that K_{ads} values decrease with increasing temperature. This result can be interpreted by desorption of adsorbed components of the extracts from the surface.

3. 3. Thermodynamic parameters

The standard adsorption free enthalpy ΔG_{ads}° can be calculated on the basis equation [35,36]:

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln(C_{H_2O} \cdot K_{ads}) \quad (8)$$

Where R is the gas constant, T the absolute temperature and C_{H_2O} is the concentration of water expressed in mg L^{-1} with an approximate value of 10^6 . It should be noted that the unit of C_{H_2O} lies in that of K_{ads} [37].

The standard adsorption enthalpy (ΔH_{ads}°) can be calculated using Van't Hoff equation [10]:

$$\frac{\delta \ln K_{ads}}{\delta T} = \frac{\Delta H_{ads}^\circ}{RT^2} \quad (9)$$

This equation can be rewritten as:

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H_{ads}^\circ}{RT} + I \quad (10)$$

Where, I is the integration constant. Fig. 4 presents straight lines of $\ln K_{ads}$ versus $1/T$.

ΔH_{ads}° Values is calculated from the slope ($-\frac{\Delta H_{ads}^{\circ}}{R}$) and listed in Table 3.

From the obtained values of ΔG_{ads}° and ΔH_{ads}° parameters, the standard adsorption entropy (ΔS_{ads}°) can be calculated using the thermodynamic Gibbs–Helmholtz equation:

$$\Delta S_{ads}^{\circ} = \frac{\Delta H_{ads}^{\circ} - \Delta G_{ads}^{\circ}}{T} \quad (11)$$

All thermodynamic parameters are presented in Table 3. The negative values of ΔG_{ads}° specify the spontaneity of the adsorption process. The calculated value of the adsorption free enthalpy included in the range of (-27.31kJ mol⁻¹), (-28.15 kJ mol⁻¹) which is less than -40 kJmol⁻¹ indicate the physical adsorption mechanism [38]. The negative sign of ΔH_{ads}° shows that the inhibitor adsorption is an exothermic process [39,40], and the negative sign of ΔS_{ads}° , indicate that the adsorption process is accompanied by a decrease of the disorder due to the adsorption of the inhibitor onto the steel surface [33].

3. 4. Activation parameters of the corrosion process

The corrosion reaction can be regarded as an Arrhenius-type process, the activation parameters for the corrosion can be calculated from the equation [41]:

$$\ln CR = -\frac{E_a}{RT} + \ln D \quad (12)$$

Where, E_a is the apparent activation energy of the carbon steel dissolution and D is the Arrhenius pre-exponential factor. The logarithm of the CR versus $1/T$ can be characterized by straight lines and the activation energy values were calculated from Arrhenius plots (Fig. 5a).

The values of activation energy enumerated in Table 4 were higher in the presence of the AETB than in its absence which indicates the adsorption on the substrate by electrostatic bonds (physisorbtion). The change in the values of E_a may be attributed to the geometric blocking effect of adsorbed inhibitive species on the metal surface [42]. For the evaluation of the enthalpy, ΔH_a as well as the entropy, ΔS_a of the corrosion activation process, the alternative formulation of Arrhenius equation was employed [42,43]:

$$\ln \frac{CR}{T} = \left[\ln \frac{R}{hN_a} + \frac{\Delta S_a}{R} \right] - \frac{\Delta H_a}{RT} \quad (13)$$

Where, h is the Planck's constant, N_a is the Avogadro's number. The plot of $\ln \frac{CR}{T}$ vs. $1/T$ gave a straight line (Fig. 5b) with a slope of $(-\frac{\Delta H_a}{R})$ and an intercept of $[\ln \frac{R}{hN_a} + \frac{\Delta S_a}{R}]$, from which the values of ΔS_a and ΔH_a were calculated and registered in Table 4. The positive signs of ΔH_a indicate the endothermic nature of the dissolution process [44].

The positive values of ΔS_a can be attributed to the replacement process of water molecules during the AETB adsorption on the steel surface [13,45,46].

3. 5. Potentiodynamic polarization measurements

Fig. 6 shows the anodic and cathodic Tafel polarization curves of carbon steel in 1.0 M HCl solution without and with different concentrations of AETB at 293K. The respective electrochemical parameters including the corrosion potential E_{corr} , corrosion current density i_{corr} , anodic and cathodic Tafel slopes (β_a and β_c) and inhibition efficiency η_p are presented in Table 5. Fig. 6 exhibit that the presence of the extracts caused a clear decrease in both anodic and cathodic current densities; which may be due to adsorption of organic compounds present in the extract on active sites of the carbon steel surface, retarding both metallic dissolution and hydrogen evolution reactions and consequently slowing the corrosion process [47].

The values of β_a and β_c which did not increase or decrease in a regular manner, and the change in E_{corr} , value ($\Delta E_{corr} < 85$ mV) reflect the mixed mode of inhibition [48,49]. The maximum inhibition was obtained at the concentration of 200 ppm (84 %). These results are in a good agreement with those obtained from the weight loss measurements as discussed above.

3. 6. Electrochemical impedance spectroscopy

Nyquist plots for carbon steel in 1M HCl solution in the absence and presence of different concentrations of AETB at 298 K are presented in Fig. 7. The values of charge transfer resistance R_{ct} and double-layer capacitance C_{dl} are presented in Table 6. It is clear that these spectra are not impeccable semicircles which may be attributed to the frequency dispersion and the heterogeneity of the metal surface [41]. The inspection of Fig. 6 showed that the impedance spectra display only one capacitive loop, its size raises with the increasing of the concentration of the extract witch due to the progressive formation of inhibitive film and the corrosion process controlled by transfer charge phenomena [37,43,48].

The impedance spectra for Nyquist plots were analyzed by fitting to electrical equivalent circuit model (EEC) (Fig. 8), which was used to describe carbon steel/solution interface. In this EEC, R_1 is the solution resistance, R_{ct} the charge transfer resistance and Q is identified with the capacity. In general, when a non-ideal frequency reply is present, the double-layer capacitance is replaced by a constant phase element (CPE) [34].

The values of C_{dl} can be calculated from (CPE) parameter and R_{ct} according to the following equation [35]:

$$C_{dl} = R_{ct}^{\frac{1-n}{n}} Q^{\frac{1}{n}} \quad (14)$$

Where n is the deviation parameter of the CPE: $0 \leq n \leq 1$. The electrochemical parameters including R_{ct} , Q and n , obtained from fitting and the calculated “double-layer capacitance” values, derived from the CPE parameters are listed in Table 6.

From Table 6, it is obvious that R_{ct} values increase with inhibitor concentration, and the inhibition efficiency rises to 86 % at 200 mg L⁻¹. The values of double-layer capacitance are also brought down to the maximum extent in the presence of AETB and the decrease in the values of C_{dl} follows the order similar to that obtained for i_{corr} in this study.

The decrease in C_{dl} is due to the adsorption of the AETB on carbon steel surface leading to the formation of a film [50].

3. 7. Scanning electron microscopy (SEM)

Fig. 9 displays the surface morphology of carbon steel samples immersed in 1M HCl solution with and without 200 ppm of (AETB) for 2 h at 298 K. As can be seen from Fig. 8a the exposure of carbon steel in corrosive solution caused a serious damaged and heterogeneous surface due to the dissolution of metal in acidic medium. However, in the presence of (AETB) molecule the roughness of the surface is considerably reduced as illustrated in Fig. 8b, which indicates the formation of a protective layer on the metal surface.

3. 8. Quantum chemical calculations

It is well known that the interaction of the inhibitor components between the metallic surfaces was occurring through the donor-acceptor interaction [51]. Whereas it is complicated to determine the inhibitive effect of all components exists in our extract, we choose only the majority components (Taxine B “TB”, Isotaxine B “ITB” and 2-Deacetyltaxine A “DTA”). In this regards, the correlation between molecular structure and inhibitive effect of the majority

components of *Taxus baccata* Alkaloid extract, quantum chemical calculations have been performed.

The optimized geometries structure and the electron density distributions of HOMO and LUMO of the majority components of AETB is shown in Fig. 9, and some quantum chemical parameters are listed in Table 7.

It is clear from Fig. 10 that HOMO distribution in TB, ITB and DTA components of the studied inhibitor is located almost on the aromatic ring, C-NH₂ and C=O bond, while the LUMO located almost on the carbonyl and hydroxyl bond.

These distributions could be signifying that these segments are the preferred active sites for the adsorption of the inhibitor by sharing its delocalized π electrons of aromatic rings and electron pairs of oxygenated and nitrogenized sites with the unoccupied *d*-orbital of Fe.

The molecular reactivity of the inhibitor is related to the frontier molecular orbital (FMOs) involving the highest occupied molecular orbital energy (E_{HOMO}), and the lowest unoccupied molecular energy (E_{LUMO}). The higher the (E_{HOMO}), value, the greater is the ability of an inhibitor molecule to donate electrons to appropriate vacant orbital of the metal, while the lower the value of (E_{LUMO}), of an inhibitor molecule, the greater is its susceptibility to accept electrons from the unoccupied *d*-orbital of the metal [52].

Moreover, the energy gap ΔE between HOMO and LUMO energy levels of the molecule is an important index, as the ΔE value decreases, the reactivity of an inhibitor increase, which increases there adsorption ability, resulting in higher inhibition efficiencies [29].

The results of Table 7 show that the calculated E_{HOMO} , values of the compounds decrease in the order of TB>DTA>ITB, indicating that the selected components of inhibitor donate electrons to the surface of metal following the order TB> DTA >ITB. Similarly, the LUMO energies and the energies gap follow the same order, indicating that TB probably played the most prominent role in the inhibition process. The electron affinity (*A*) and ionization potential (*I*) are deduced from (E_{HOMO}), and (E_{LUMO}), by the equations (15) and (16) [53]:

$$I = -E_{HOMO} \quad (15)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (16)$$

The obtained values of *I* and *A* were used to calculate the absolute electronegativity (χ) and global hardness (γ) by using the following equations [54]:

$$\chi = (I + A)/2 \quad (17)$$

$$\gamma = (I - A)/2 \quad (18)$$

The fraction of electron (ΔN) transferred is calculated using the following equation [55]:

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\gamma_{Fe} + \gamma_{inh})} \quad (19)$$

Where the theoretical values of χ_{Fe} and γ_{Fe} are 7.0 eV and 0 eV, respectively.

It was reported that, if $\Delta N < 3.6$, the inhibition efficiency increased with increasing electron donating ability at the metal surface[56]. The obtained values in the present investigation indicate that all the selected components have positive ΔN values and less than 3.6 as represented in Table 7, which mean the high capability of these species to donate electrons to the metal surface.

3. 9. *Molecular dynamics simulation*

To investigate the mode of interaction between inhibitor components and metal surface, MD simulation has been performed. The equilibrium adsorption configuration of the studied inhibitor on steel surface illustrated in Fig. 11. As can be seen (see Fig. 10) that, the studied molecules move to the iron surface to almost parallel form. The binding energies of the adsorption of these compounds on Fe (1 1 0) are found to be 1768.39, 1688.02 and 1739.13 kJ mol⁻¹ for TB, ITB and DTA, respectively. The higher positive values of binding energy can be attributed to the strong adsorption of inhibitor components on iron surface and consequently the formation of protective film via more than one bond to the iron surface [28,30,57]. The obtained binding energy values follow the order TB>DTA>ITB which has an agreement with the quantum chemical calculation and these results (Quantum chemical calculation and MD simulations calculations), confirm that Taxin B has a stronger adsorption on the metal surface.

4. CONCLUSION

The AETB was evaluated for its effective corrosion inhibition of carbon steel in 1 M HCl solution by weight loss, electrochemical measurements, SEM and quantum chemical calculations. The results obtained lead to the following conclusions:

- The inhibitory efficiency increases with the concentration of the extract and reached 83.85% at 200 ppm (293K).
- The polarization measurements showed that AETB act as mixed-type inhibitor.
- The thermodynamic parameters revealed physical adsorption and obey Langmuir isotherm.
- SEM showed good coverage of the carbon steel surface after treatment with AETB.
- The experimental results were completed by quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations methods.

REFERENCES

1. Gu, T., Chen, Z., Jiang, X., Zhou, L., Liao, Y., Duan, M., Wang, H., and Pu, Q. *Corrosion Science*, 2015, vol. 90, pp. 118-132.
2. Desimone, M., Gordillo, G., and Simison, S. N. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, no. 12, pp. 4033-4043.
3. Negm, N. A., Kandile, N. G., Badr, E. A., and Mohammed, M. A. *Corrosion Science*, 2012, vol. 65, pp. 94-103.
4. Abiola, O. K., and James, A. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 2, pp. 661-664.
5. Alibakhshi, E., Ramezanzadeh, M., Bahlakeh, G., Ramezanzadeh, B., Mahdavian, M., and Motamedi, M. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, vol. 255, pp. 185-198.
6. El Hamdani, N., Fdil, R., Tourabi, M., Jama, C., and Bentiss, F. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 357, pp. 1294-1305.
7. El Ouadi, Y., Lahhit, N., Bouyanzer, A., Elmsellem, H., Majidi, L., Znini, M., Abdel-Rahman, I., Hammouti, B., El Mahi, B., and Costa, J. *International Journal of Development Research*, 2016, vol. 6, no. 2, pp. 6867-6874.
8. Hussin, M. H., Rahim, A. A., Ibrahim, M. N. M., and Brosse, N. *Measurement*, 2016, vol. 78, pp. 90-103.
9. Lecante, A., Robert, F., Blandinières, P., and Roos, C. *Current Applied Physics*, 2011, vol. 11, no. 3, pp. 714-724.
10. Li, L., Zhang, X., Lei, J., He, J., Zhang, S., and Pan, F. *Corrosion Science*, 2012, vol. 63, pp. 82-90.
11. Raja, P. B., Qureshi, A. K., Rahim, A. A., Osman, H., and Awang, K. *Corrosion Science*, 2013, vol. 69, pp. 292-301.
12. Benahmed, M., Selatnia, I., Achouri, A., Laouer, H., Gherraf, N., and Akkal, S. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2015, vol. 68, no. 3, pp. 393-401.
13. Benahmed, M., Djeddi, N., Akkal, S., and Laouar, H. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2016, vol. 7, no. 2, pp. 109-120.
14. Djeddi, N., Benahmed, M., Akkal, S., Laouer, H., Makhloufi, E., and Gherraf, N. *Research on Chemical Intermediates*, 2015, vol. 41, no. 7, pp. 4595-4616.
15. Kalla, A., Benahmed, M., Djeddi, N., Akkal, S., and Laouer, H. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2016, vol. 7, no. 4, pp. 419-429.

16. Jennewein, S., and Croteau, R. *Applied microbiology and biotechnology*, 2001, vol. 57, no. 1-2, pp. 13-19.
17. Wilson, C. R., Sauer, J.-M., and Hooser, S. B. *Toxicon*, 2001, vol. 39, no. 2-3, pp. 175-185.
18. Küpeli, E., Erdemoğlu, N., Yeşilada, E., and Şener, B. *Journal of ethnopharmacology*, 2003, vol. 89, no. 2-3, pp. 265-270.
19. Ma, W., Park, G. L., Gomez, G. A., Nieder, M. H., Adams, T. L., Aynsley, J. S., Sahai, O. P., Smith, R. J., Stahlhut, R. W., and Hylands, P. J. *Journal of natural products*, 1994, vol. 57, no. 1, pp. 116-122.
20. Mroczek, T., Głowniak, K., and Hajnos, M. *Biomedical Chromatography*, 2000, vol. 14, no. 8, pp. 516-529.
21. Djilani, A., Legseir, B., Soulimani, R., Dicko, A., and Younos, C. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2006, vol. 17, no. 3, pp. 518-520.
22. Obi-Egbedi, N., Essien, K., Obot, I., and Ebenso, E. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2011, vol. 6, pp. 913-930.
23. Orubite, K., and Oforka, N. *Materials Letters*, 2004, vol. 58, no. 11, pp. 1768-1772.
24. Verma, C., Quraishi, M., and Ebenso, E. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2013, vol. 8, pp. 7401-7413.
25. *Materials Studio*. Revision 7.0 Ed., San Diego, USA, Accelrys Inc, 2013 pp.
26. Mohallem, J. R., de O. Coura, T., Diniz, L. G., de Castro, G., Assafrao, D., and Heine, T. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, vol. 112, no. 38, pp. 8896-8901.
27. Srivastava, V., Haque, J., Verma, C., Singh, P., Lgaz, H., Salghi, R., and Quraishi, M. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, vol. 244, pp. 340-352.
28. Lgaz, H., Salghi, R., Bhat, K. S., Chaouiki, A., and Jodeh, S. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, vol. 244, pp. 154-168.
29. Xu, B., Gong, W., Zhang, K., Yang, W., Liu, Y., Yin, X., Shi, H., and Chen, Y. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, vol. 51, pp. 193-200.
30. Abderrahim, K., Selatnia, I., Sid, A., and Mosset, P. *Chemical Physics Letters*, 2018, vol. 707, pp. 117-128.
31. Sun, H. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, vol. 102, no. 38, pp. 7338-7364.
32. Zhang, Z., Tian, N., Huang, X., Shang, W., and Wu, L. *RSC Advances*, 2016, vol. 6, no. 27, pp. 22250-22268.
33. Li, X., Deng, S., and Fu, H. *Corrosion Science*, 2012, vol. 62, pp. 163-175.

34. Bobina, M., Kellenberger, A., Millet, J.-P., Muntean, C., and Vaszilcsin, N. *Corrosion Science*, 2013, vol. 69, pp. 389-395.
35. El Bribri, A., Tabyaoui, M., Tabyaoui, B., El Attari, H., and Bentiss, F. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, vol. 141, no. 1, pp. 240-247.
36. Yaro, A. S., Khadom, A. A., and Wael, R. K. *Alexandria Engineering Journal*, 2013, vol. 52, no. 1, pp. 129-135.
37. Deng, S., and Li, X. *Corrosion Science*, 2012, vol. 55, pp. 407-415.
38. Goulart, C. M., Esteves-Souza, A., Martinez-Huitle, C. A., Rodrigues, C. J. F., Maciel, M. A. M., and Echevarria, A. *Corrosion Science*, 2013, vol. 67, pp. 281-291.
39. Deyab, M., and El-Rehim, S. A. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, vol. 45, no. 3, pp. 1065-1072.
40. Ostovari, A., Hoseinie, S., Peikari, M., Shadizadeh, S., and Hashemi, S. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, no. 9, pp. 1935-1949.
41. Lebrini, M., Robert, F., Lecante, A., and Roos, C. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, no. 2, pp. 687-695.
42. Tebbji, K., Faska, N., Tounsi, A., Oudda, H., Benkaddour, M., and Hammouti, B. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, vol. 106, no. 2-3, pp. 260-267.
43. Behpour, M., Ghoreishi, S., Khayat Kashani, M., and Soltani, N. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, vol. 131, no. 3, pp. 621-633.
44. Hodaifa, G., Ochando-Pulido, J., Alami, S. B. D., Rodriguez-Vives, S., and Martinez-Ferez, A. *Industrial crops and products*, 2013, vol. 49, pp. 526-534.
45. Pournazari, S., Moayed, M. H., and Rahimizadeh, M. *Corrosion Science*, 2013, vol. 71, pp. 20-31.
46. Zarrok, H., Zarrouk, A., Hammouti, B., Salghi, R., Jama, C., and Bentiss, F. *Corrosion Science*, 2012, vol. 64, pp. 243-252.
47. Torres, V. V., Amado, R. S., De Sá, C. F., Fernandez, T. L., da Silva Riehl, C. A., Torres, A. G., and D'Elia, E. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, no. 7, pp. 2385-2392.
48. Hussin, M. H., and Kassim, M. J. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, vol. 125, no. 3, pp. 461-468.
49. Kumar, K. V., Pillai, M. S. N., and Thusnavis, G. R. *Journal of Materials Science & Technology*, 2011, vol. 27, no. 12, pp. 1143-1149.
50. Fouda, A., and Wahed, H. A. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, vol. 9, pp. S91-S99.
51. Kovačević, N., and Kokalj, A. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, no. 3, pp. 909-921.

52. Gece, G. *Corrosion science*, 2008, vol. 50, no. 11, pp. 2981-2992.
53. Obot, I., Macdonald, D., and Gasem, Z. *Corrosion Science*, 2015, vol. 99, pp. 1-30.
54. Boshra, A., Bagheri, S., and Jadidi, S. *Heteroatom Chemistry*, 2013, vol. 24, no. 3, pp. 168-173.
55. Martinez, S. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, vol. 77, no. 1, pp. 97-102.
56. Lukovits, I., Kalman, E., and Zucchi, F. *Corrosion*, 2001, vol. 57, no. 1, pp. 3-8.
57. Selatnia, I., and Sid, A. *Journal of New Technology and Materials*, 2018, vol. 8, no. 1, pp. 120-125.

Table 1. Corrosion parameters obtained from weight loss measurement of carbon steel in 1 M HCl containing various concentrations of AETB at different temperatures

C (ppm)	Temperature (K)								
	293K			303K			313K		
	CR (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	η_w (%)	CR (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	η_w (%)	CR (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ	η_w (%)
Blank	0,1232	-	-	0,1630	-	-	0,2538	-	-
50	0,0345	0,7199	71,99	0,0558	0,6579	65,79	0,1016	0,5997	59,97
100	0,0259	0,7897	78,97	0,0472	0,7104	71,04	0,0876	0,6548	65,48
150	0,0248	0,7987	79,87	0,0440	0,7300	73,00	0,0803	0,6836	68,36
200	0,0199	0,8385	83,85	0,0364	0,7767	77,67	0,0721	0,7159	71,59

Table 2. Parameters of the linear regression

Temperature (K)	r^2	K_{ads} (L mg ⁻¹)
209	0.998	0.0741
303	0.996	0.0567
313	0.998	0.0498

Table 3. Standard thermodynamic parameters of the adsorption of AETB in 1 M HCl solution

T(K)	ΔG_{ads}° (KJmol ⁻¹)	ΔH_{ads}° (KJmol ⁻¹)	ΔS_{ads}° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
293	-27.31		-41.57
303	-27.57	-15.13	-41.06
313	-28.15		-41.60

Table 4. Activation parameters E_a , ΔH_a and ΔS_a for carbon steel in 1 M HCl with different concentrations of AETB at different temperatures

C (ppm)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a (kJ mol ⁻¹)	$10^{-1} \Delta S_a$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
0	27.47	24.96	24.39
50	41.12	38.60	27.99
100	46.43	43.91	29.58
150	44.76	42.25	28.98
200	49.03	46.51	30.24

Table 5. Potentiodynamic polarizations parameters of carbon steel in 1 M HCl for various concentrations of AETB

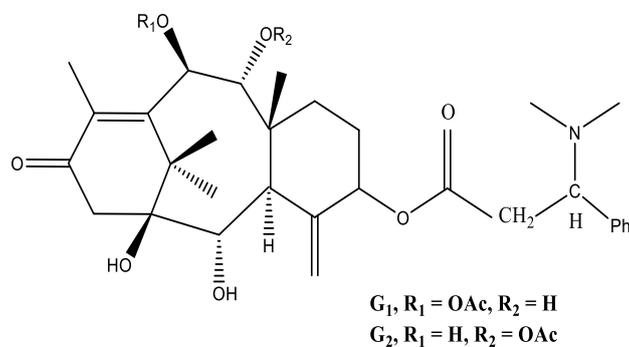
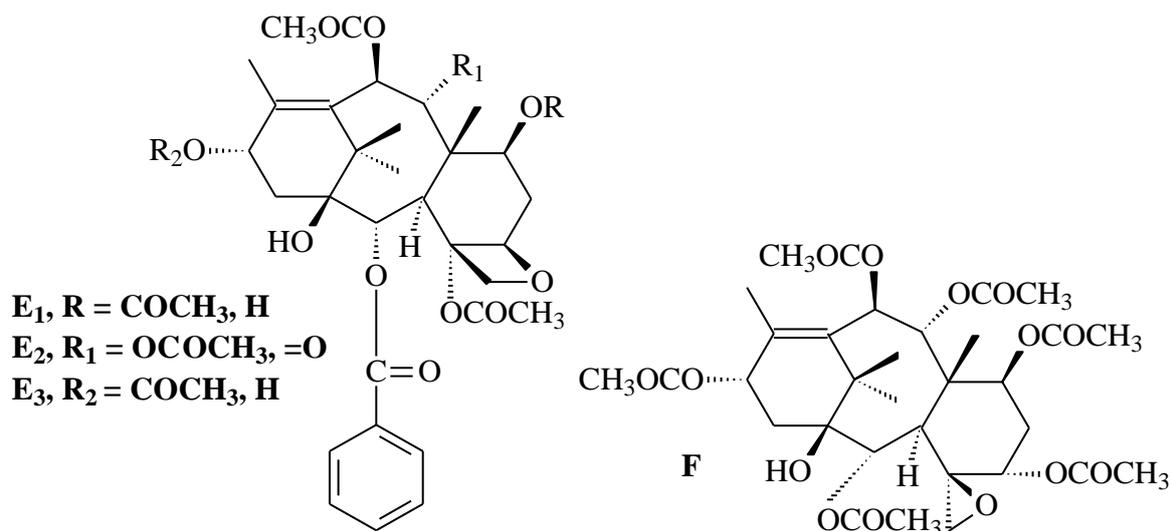
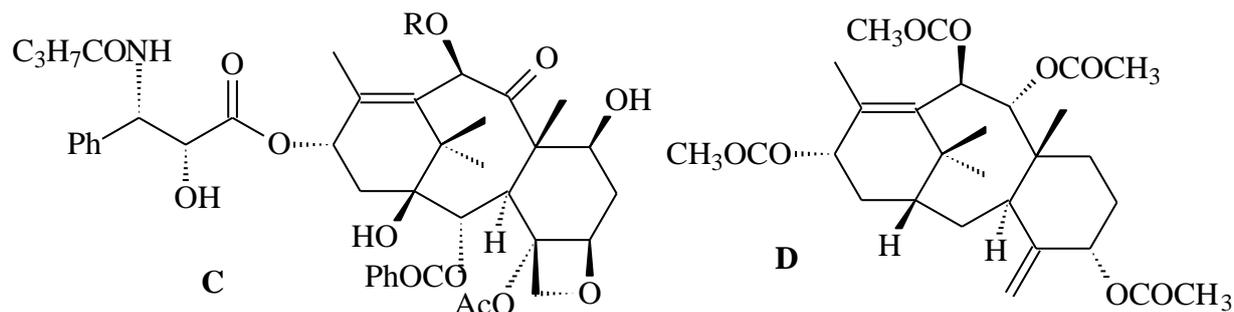
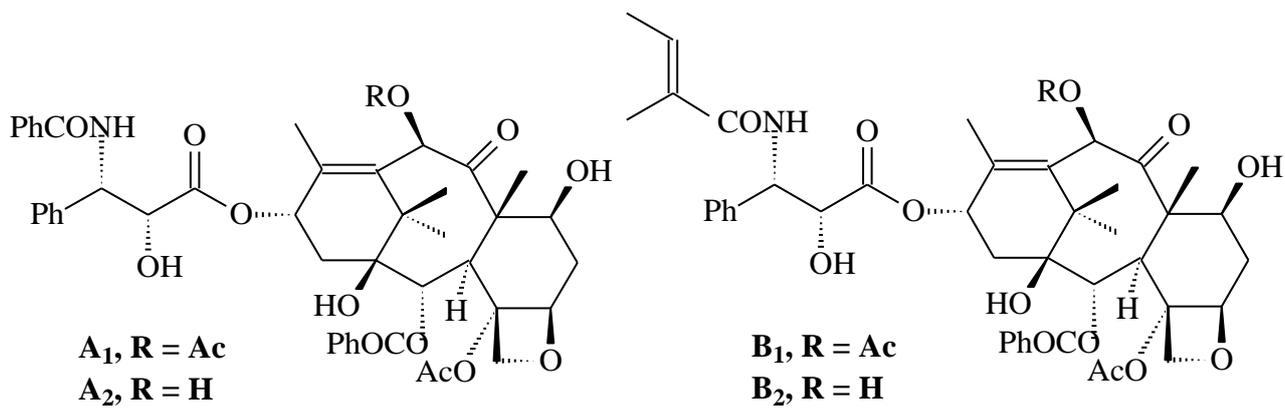
<i>C</i> (ppm)	$-E_{corr}$ (mV/SCE)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV Dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV Dec ⁻¹)	η_p (%)
Blank	470.6	0.0993	73.3	122.8	-
50	435.7	0.0268	50.5	155.9	73.01
100	425.2	0.0241	45.4	143.5	75.73
150	434.7	0.0183	43.5	137.8	81.57
200	468.4	0.0154	73.0	129.9	84.49

Table 6. Electrochemical impedance spectroscopy parameters of carbon steel in 1 M HCl for various concentrations of AETB

<i>C</i> (ppm)	R_{ct} (Ω cm ²)	$10^5 Q$ (S ⁿ Ω^{-1} cm ²)	<i>n</i>	C_{dl} (μ F cm ²)	η_R (%)
Blank	232.2 ± 0.30	21	0.88 ± 0.51	142.5	-
50	964.5 ± 0.18	14	0.76 ± 0.50	74.05	75.92
100	1067 ± 0.18	11	0.82 ± 0.50	66.42	78.24
150	1242 ± 0.18	10	0.78 ± 0.50	57.28	81.30
200	1673 ± 0.08	8	0.77 ± 0.50	47.38	86.12

Table 7. Quantum chemical parameters of the studied compounds

Quantum parameter	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	<i>I</i> (eV)	<i>A</i> (eV)	χ (eV)	γ (eV)	ΔN
Taxine B (TB)	-4.115	-2.377	1.738	4.115	2.377	3.246	0.869	2.160
Isotaxine B (ITB)	-4.692	-1.738	2.954	4.692	1.738	3.215	1.477	1.281
2-Deacetyltaxine A(DTA)	-4.182	-1.886	2.296	4.182	1.886	3.034	1.148	1.727



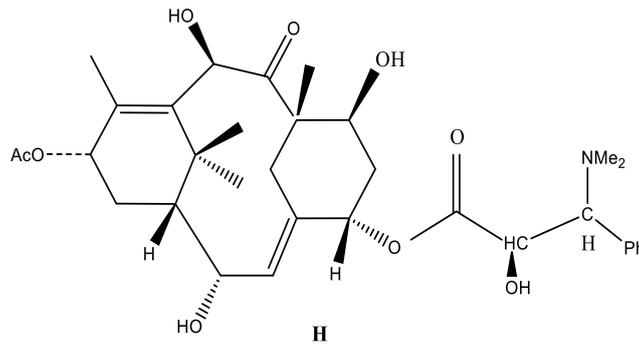


Fig. 1. Different compounds present in “*Taxus baccata*”.

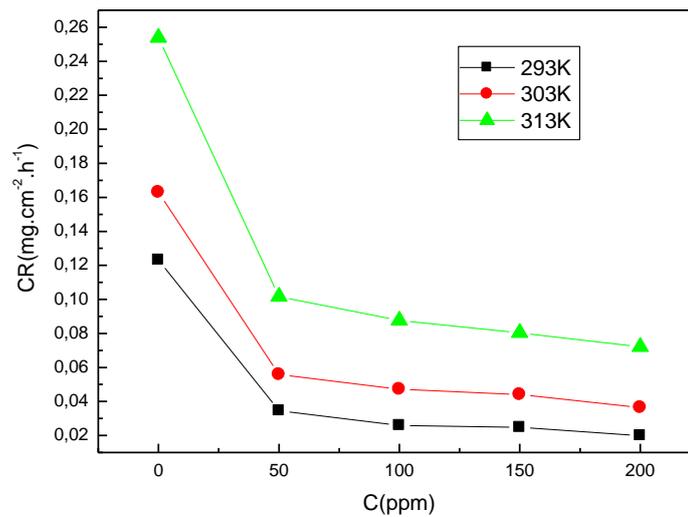


Fig. 2. Corrosion rate values (*CR*) for the carbon steel specimens in 1 M HCl solution containing different concentrations of (AETB) in the temperature range of 293–313K.

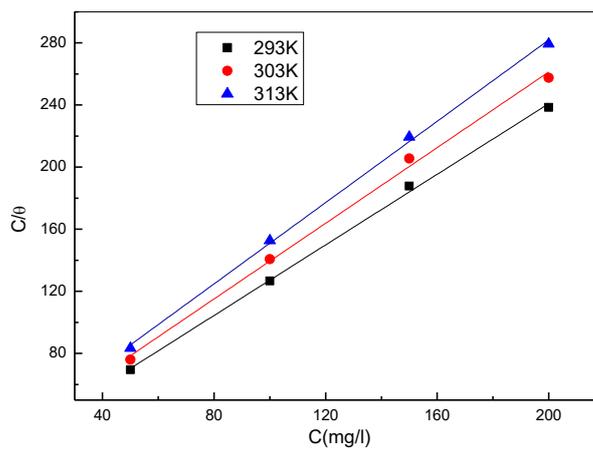


Fig. 3. Langmuir adsorption plot for carbon steel in 1 M HCl containing different concentration of AETB

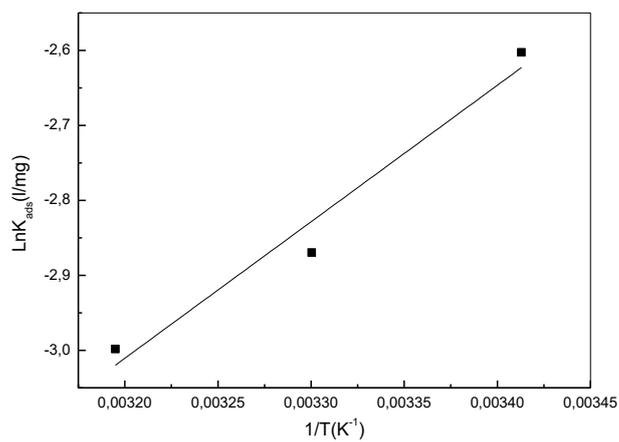


Fig. 4 Straight line of $\ln K_{ads}$ versus $1/T$

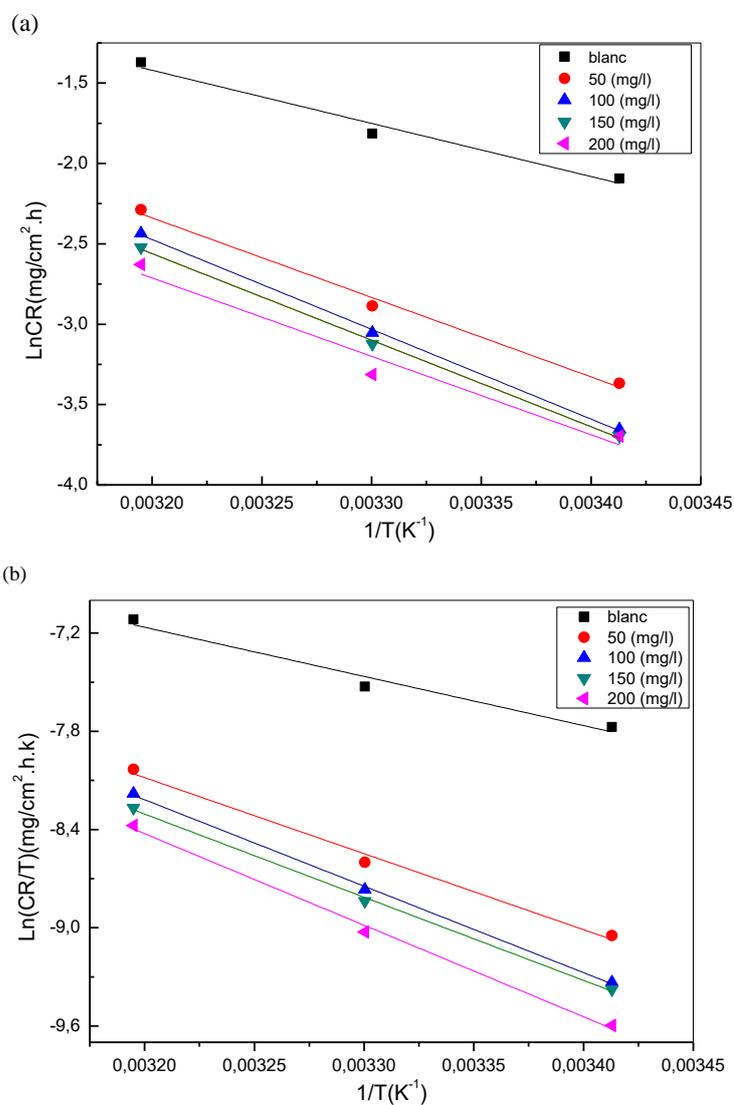


Fig. 5. Arrhenius plots related to the corrosion rate for carbon steel in 1 M HCl without and with different concentration of AETB. (a) $\ln CR$ vs. $1/T$, (b) $\ln \left(\frac{CR}{T}\right)$ vs. $1/T$

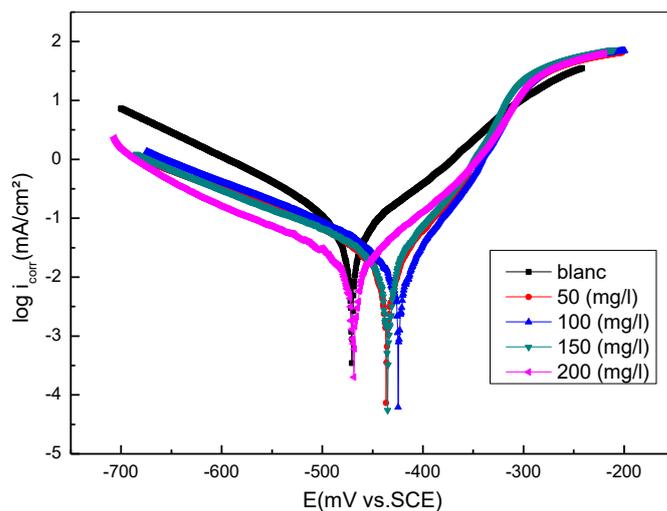


Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves for carbon steel in 1 M HCl containing different concentrations of AETB

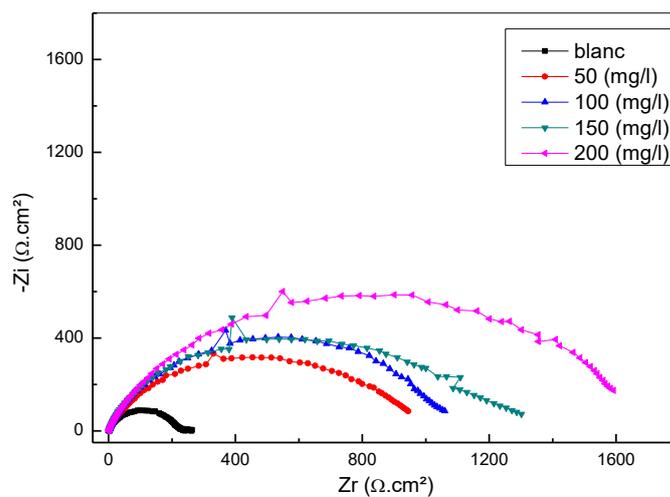


Fig. 7. Nyquist plots for carbon steel in 1 M HCl containing different concentrations of AETB

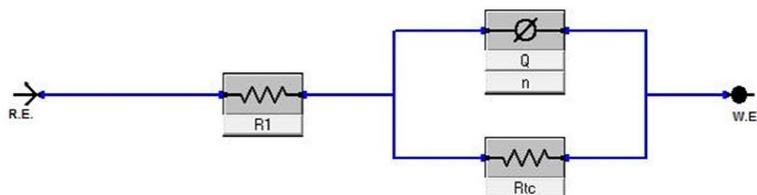


Fig. 8. Equivalent circuit used to fit the capacitive loop

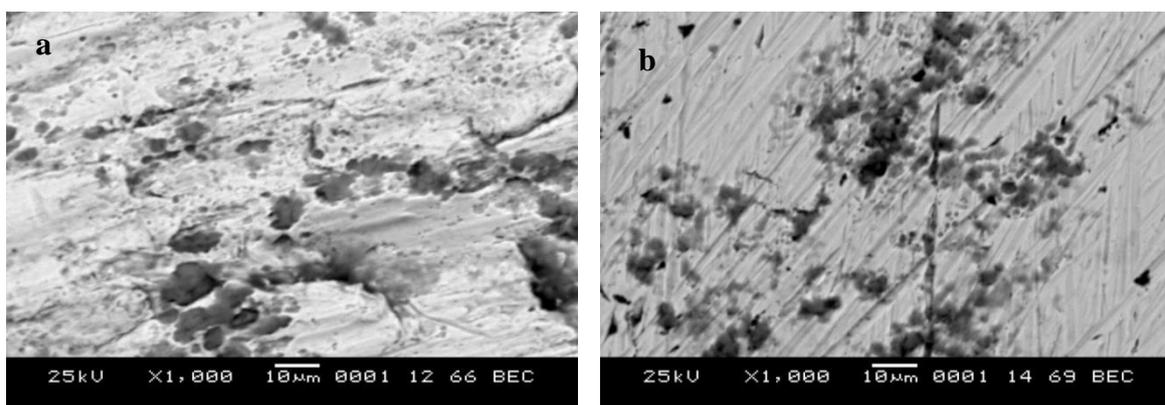


Fig. 9. SEM images of a) Carbone steel immersed in 1.0 M HCl solution, b) Carbone steel immersed in 1.0 M HCl containing 200 ppm (AETB)

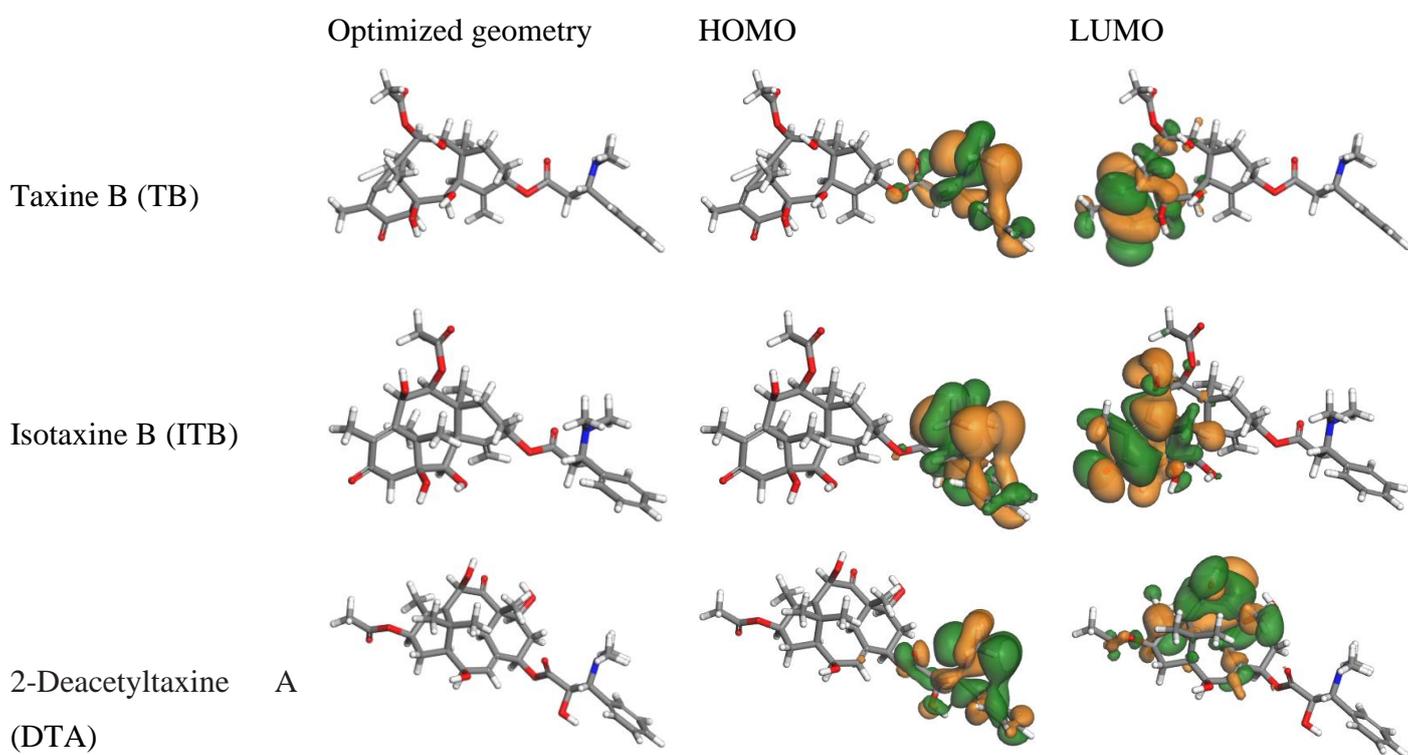
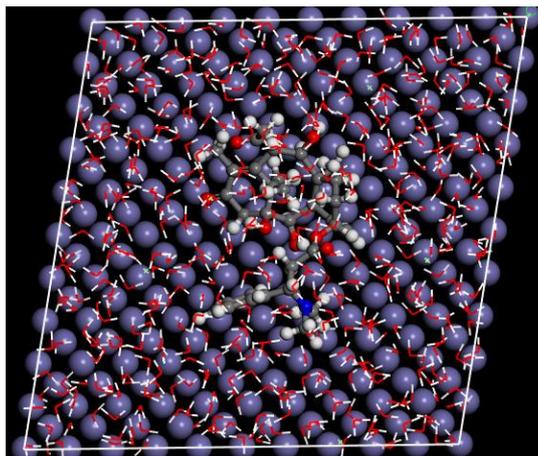
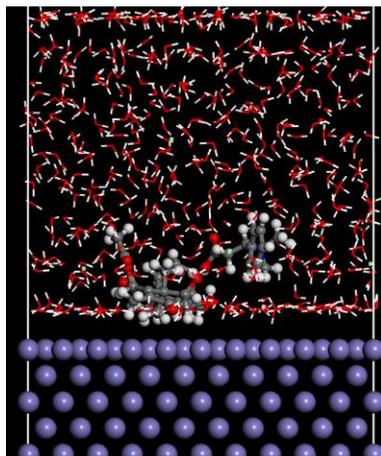
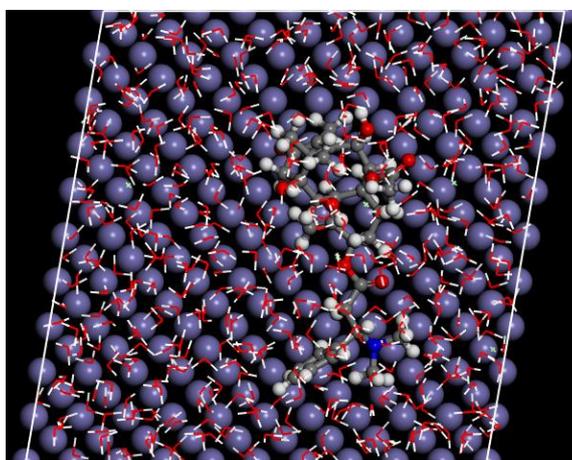
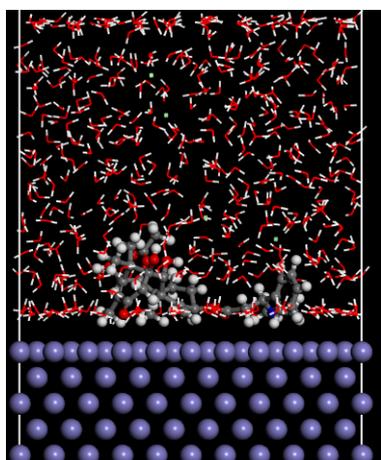


Fig. 10. The distribution of HOMO and LUMO of the majority compounds.

Taxine (TB)



Isotaxine B (ITB)



2-Deacetylaxine A (DTA)

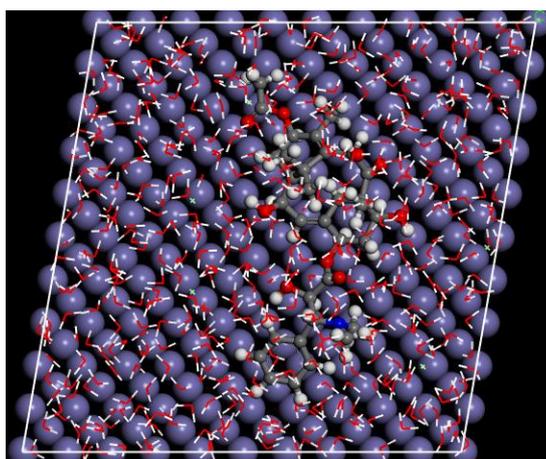
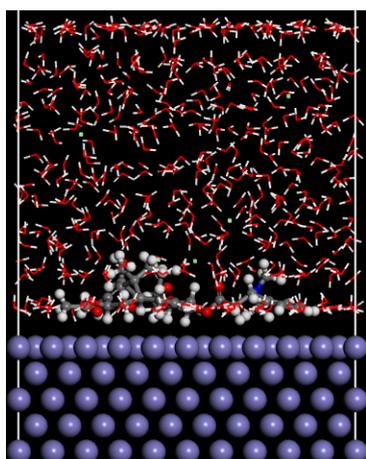


Fig. 11. Equilibrium adsorption configurations of inhibitors components TB, ITB and DTA on Fe (1 1 0) surface obtained by molecular dynamics simulations. (Top and side view).