

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة أبي بكر بلقايد - تلمسان -

Université Aboubakr Belkaïd – Tlemcen –

Faculté de TECHNOLOGIE



THESE

Présentée pour l'obtention du **grade** de **DOCTEUR**

En : Génie Civil

Spécialité : Matériaux en Génie Civil

Par : HAROUAT Amina

Sujet

**UTILISATION DE L'EXTRAIT DE PEAU DE GRENADE DE LA REGION DE TLEMCEM COMME
INHIBITEUR DE CORROSION DANS LES BETONS SOUMIS AU MILIEU MARIN AGRESSIF**

Soutenue publiquement, le 29/06/2024, devant le jury composé de

M ^r ABOU-BEKR Nabil	Professeur	Univ. Tlemcen	Président
M ^r BEZZAR Abdelillah	Professeur	Univ. Tlemcen	Directeur de thèse
M ^{me} SAIL Latefa	Professeur	Univ. Tlemcen	Co- Directrice de thèse
Mr AÏT-MOKHTAR Abdelkarim	Professeur	Univ. de la Rochelle	Examineur
M ^r TOUIL Brahim	MCA	Univ. SAÏDA	Examineur
M ^r EL MENDILI Yassine	Professeur	ESTP Cachan	Invité

﴿أَفَحَسِبْتُمْ أَنَّمَا خَلَقْنَاكُمْ عَبَثًا وَأَنَّكُمْ إِلَيْنَا لَا تُرْجَعُونَ﴾

إلى أين تريد الوصول ؟

إلى أعلى قمةٍ يستحقها والداي

إلى أفضل سمعةٍ يكتسبها اسمها

وإلى كل شيءٍ عظيمٍ كعظمتها

DÉDICACES

À mon Cher père, « HAROUAT Abdelatif »

Que nous avons perdu il y a deux ans et demi et que je n'ai pas pu embrasser sur le front en reconnaissance de ses sacrifices silencieux et son amour infini. Que cette thèse soit une aumône continue pour son âme généreuse.

{ اللهم اغفر له وارحمه واسكنه فسيح جناتك }

À ma Chère maman,

Lorsque je suis née, tu as mis un stylo dans ma main au lieu de fleurs afin que j'écrive mon parcours scientifique. Ces pages reflètent non seulement mes efforts mais aussi l'influence profonde de ton éducation centrée sur l'excellence.

À ma Sœur et mes Frères,

Selma, Abderrahmane et Abdeljalil. À travers les joies et les défis, vous avez été mes partenaires les plus fidèles.

À toutes ma Famille...

À tous mes Amis (es)...

À tous ceux qui ont croisé ma route et contribué à ma réussite...

HAROUAT AMINA

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie Allah qui m'a donné la force, la patience et la santé au cours de mes années de formation afin de finir ce travail de recherche et de me permettre d'atteindre ce grade.

*Ce projet a été mené sous la direction éclairée de **Mr. BEZZAR Abdelillah**, Professeur à l'Université de Tlemcen. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée, ainsi que pour son soutien, ses conseils et son assistance inestimables tout au long de cette période.*

*Je souhaite également exprimer ma gratitude envers mon co-directeur de thèse, **Mme SAIL Latefa**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour ses efforts et son soutien continu et ses conseils précieux.*

*Mes sincères remerciements à **Mr. EL MENDILI Yassine**, Professeur à l'ESTP, Cachan, qui m'a permis d'effectuer un stage au sein de son équipe matériaux pour la construction durable afin de réaliser des analyses microstructurales (ATG, IRTF et DRX). Je tiens aussi à le remercier infiniment pour l'accueil très chaleureux, pour m'avoir initié à ces techniques et pour les séances de travail régulières durant cette période qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.*

*Je remercie **Mr. BOUKHELF Fouad**, Enseignant-Chercheur à l'ESTP, Cachan, pour son aide inestimable et sa collaboration dans les analyses microstructurales. Je tiens à lui exprimer mon plus grand respect.*

*Un grand merci à **Mr. ABOU-BEKR Nabil**, Professeur au département de Génie Civil de l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence de ce jury de thèse.*

*Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance envers **Mrs. AÏT-MOKHTAR Abdelkarim**, Professeur à l'Université de La Rochelle, et **TOUIL Brahim**, Maître de conférence A à l'Université de SAÏDA pour avoir accepté d'examiner notre travail de thèse et pour l'intérêt qu'ils ont manifesté.*

*Je souhaite adresser aussi mon remerciement à toutes thésards que j'ai rencontrés durant mes années du doctorat, Particulièrement **YOUSSARI Fatima Zohra**, **HARIZ Samah**, **TIMI Khadidja**, **OTMANI Ismahane Chaimae** et **TALEB Rahma Djaouda**. Sans oublier tous les membres et techniciens du laboratoire EOLE, je parle ici de **Mr. Houcine***

RÉSUMÉ

L'extrait de peau de grenade (EPG) a été étudié dans cette recherche comme inhibiteur de corrosion organique naturel. Le premier objectif consiste à déterminer l'effet efficace et préventif de produit utilisé pour inhiber la corrosion de l'acier dans une solution simulant les pores de béton (SSPB) ou noyé dans un mortier contenant 0,5 M en NaCl. Pour ce faire, des méthodes électrochimiques ont été employées tels que la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la polarisation potentiodynamique (PPD), la voltamétrie cyclique (V.C), la Mott-Schottky (M-S), le potentiel à circuit ouvert (PCO), et la résistance de polarisation linéaire (RPL).

Le second objectif comporte sur l'application des techniques de caractérisation microstructurale comme la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), ainsi que des calculs de chimie quantique à base de la théorie fonctionnelle de la densité (TFD), afin d'arriver à des conclusions complémentaires.

Les résultats obtenus ont montré que l'EPG est capable de former une couche protectrice à la surface d'acier par une synergie de ses molécules phytochimiques, améliorant l'efficacité d'inhibition d'environ 97,39% à une concentration de 500 mg/L. L'ajout de cet inhibiteur permet de réduire le taux de corrosion des armatures immergées dans une SSPB contenant des chlorures à long terme, ainsi qu'une augmentation de la concentration critique en Cl⁻. Par ailleurs, une augmentation de la protection contre la corrosion a été constatée dans les mortiers en présence 500 mg/L de l'EPG sans modifier leurs propriétés mécaniques ou de durabilité.

Les composés polyphénoliques dans l'EPG tels que l'acide gallique, de la quercétine, du kaempférol et de l'acide ellagique, ont été également confirmés leurs pouvoirs de s'adsorber sur la surface de l'acier par une interaction électrostatique et une interaction donneur-accepteur des électrons π et des électrons de paires uniques. Les centres actifs d'adsorption sont les atomes d'oxygène et certains atomes de carbone porteurs des charges négatives.

Une étude comparative et économique a été menée pour souligner le faible coût et la disponibilité de l'EPG par rapport à d'autres inhibiteurs utilisés dans la littérature.

Mots clés: Inhibiteur de corrosion vert, Extrait de peau de grenade, SSPB, Mortier, NaCl, Méthodes électrochimiques, Analyses microstructurales, Chimie quantique.

ABSTRACT

Pomegranate peel extract (PGPE) was studied as a natural organic inhibition in the present research. At the beginning, the effective and preventive effect of this product was investigated to inhibit corrosion of steel in a simulated concrete pores solution (SCPS) or embedded in mortar with 0.5 M NaCl. Various electrochemical methods were used as electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarisation (PDP), cyclic voltammetry (C.V), Mott-Schottky (M-S), open circuit potential (OCP) and linear polarization resistance (LPR).

After that, microstructural characterization techniques such as scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), as well as quantum chemistry calculations based on density functional theory (DFT), were applied to support the previous results.

The finding obtained revealed that a synergistic effect of the phytochemical molecules in PGPE have the ability to form a protective layer on the steel surface, which improves the inhibition efficiency to 97.39% at 500 mg/L. Moreover, at 500 mg/L, this inhibitor reduces the corrosion rate of reinforcing bars in SCPS in long-term, increases the critical chloride concentration and enhances the corrosion protection in mortars without affecting their mechanical or durability properties.

The polyphenolic compounds in PGPE, such as gallic acid, quercetin, kaempferol and ellagic acid, were also confirmed their capacities to adsorb onto the steel surface through electrostatic interaction and donor-acceptor interaction of π and lone-pair electrons. The active adsorption centers are oxygen atoms and certain negatively charged carbon atoms.

An economic and comparative study was carried out to highlight the low cost and availability of EPG compared with other inhibitors used in the literature.

Keywords: Green corrosion inhibitor, Pomegranate peel extract, SCPS, Mortar, NaCl, Electrochemical methods, Microstructural analysis, Quantum chemistry.

ملخص

تمت دراسة مستخلص قشر الرمان (EPG) كمثبط عضوي طبيعي للتآكل في البحث الحالي. تمثل الغرض الأول في تحديد التأثير الفعال والوقائي للمنتج المستخدم في تثبيط تآكل الفولاذ في محلول يحاكي المسام الخرسانية (SSPB) أو مدمج في ملاط يحتوي على 0.5 مول/لتر من كلوريد الصوديوم. ولتحقيق ذلك، تم استخدام طرق كهروكيميائية مثل التحليل الطيفي الكهروكيميائي (SIE)، الاستقطاب الديناميكي الفعال (PPD)، القياس الفولتامي الدوري (V.C)، موت-شوتكي (M-S)، جهد الدائرة المفتوحة (PCO)، ومقاومة الاستقطاب الخطي (RPL).

يتضمن الغرض الثاني في تطبيق تقنيات الخصائص البنيوية المجهرية مثل الفحص المجهرى بالمشح الإلكتروني (MEB)، التحليل الحراري الوزني (ATG)، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء المحولة لفورييه (IRTF)، بالإضافة إلى حسابات الكيمياء الكمية المستندة على نظرية الكثافة الوظيفية (TFD)، من أجل دعم الاستنتاجات السابقة.

كشفت النتائج التي تم الحصول عليها أن التأثير التآزري للجزيئات الكيميائية في المثبط EPG لها القدرة على تشكيل طبقة واقية على سطح الفولاذ، مما يحسن من كفاءة التثبيط إلى 97.39% عند 500 مجم/لتر. علاوة على ذلك، فعند 500 مجم/لتر، يقلل هذا المثبط من معدل تآكل قضبان التسليح في المحلول SSPB على المدى الطويل، يزيد من تركيز الكلوريد الحرج ويعزز أيضا الحماية من التآكل في الملاط دون التأثير على خصائصه الميكانيكية أو المتانة.

كما تم التأكد من أن مركبات البوليفينول الموجودة في EPG، مثل حمض الغاليك والكيرسيتين والكايمبيفيرول وحمض الإيلاجيك، تمتص على سطح الفولاذ عن طريق تفاعل كهروستاتيكي وتفاعل مانح - مستقبل ل- π وإلكترونات زوجية أحادية. مراكز الامتزاز النشطة هي ذرات الأكسجين وبعض ذرات الكربون سالبة الشحنة.

تم إجراء دراسة اقتصادية ومقارنة من أجل تسليط الضوء على التكلفة المنخفضة ووفرة المنتج EPG مقارنةً بالمثبطات الأخرى المستخدمة في الأدبيات.

الكلمات المفتاحية: مثبط التآكل الأخضر، مستخلص قشر الرمان، SSPB، الملاط، كلوريد الصوديوم، القياسات الكهروكيميائية، التحاليل البنيوية المجهرية، كيمياء الكم.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur l'inhibition de la corrosion des bétons en milieu marin	5
I.1 Introduction	5
I.2 Pathologies des structures en béton armé dans le milieu marin	5
I.2.1 Mécanisme de corrosion des armatures	5
I.2.2 Pertes dues à la corrosion des armatures par les chlorures	7
I.3 Lutte contre la corrosion par l'application des inhibiteurs verts.....	9
I.3.1 Développement d'inhibiteurs de corrosion verts à base d'extraits de plantes	10
I.3.2 Examen approfondi sur l'application des inhibiteurs verts d'origine naturels dans les milieux alcalins	11
I.3.2.1 Type de métal utilisé	24
I.3.2.2 Milieu d'étude	24
I.3.2.3 Techniques de contrôle de la corrosion	24
I.3.2.4 Méthodes d'extraction des composants phytochimiques	25
I.3.2.5 Mécanisme antioxydants des composants phytochimiques	27
I.3.3 Choix de l'inhibiteur vert d'origine naturel.....	30
I.4 Conclusion	32
Chapitre II : Techniques de mesure de la corrosion des armatures du béton – Etude bibliographique	33
II.1 Introduction.....	33
II.2 Méthodes électrochimiques.....	33
II.2.1 Potentiel à circuit ouvert	34
II.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	35
II.2.3 Polarisation potentiodynamique	41
II.2.4 Résistance de polarisation linéaire	45
II.2.5 Isothermes d'adsorption des inhibiteurs de corrosion naturels.....	47
II.2.6 Voltamétrie cyclique	48
II.2.7 Mott Schottky	49
II.3 Techniques de caractérisation microstructurale	51
II.3.1 Microscope électronique à balayage	51
II.3.2 Analyse thermogravimétrique	52
II.3.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	54
II.4 Calculs de la chimie quantique	56
II.5 Conclusion	63

Chapitre III : Matériaux et Méthodes..... 64

III.1 Introduction.....	64
III.2 Matériaux	64
III.2.1 Composition chimique de l'acier étudié	64
III.2.2 Les inhibiteurs verts utilisé	67
III.2.3 Présentation du milieu d'étude	68
III.2.3.1 Solution choisie	68
III.2.3.2 Mortiers étudiés.....	69
III.2.3.3 Composition des mortiers et préparation des échantillons.....	69
III.3 Méthodes expérimentales.....	71
III.2.1 Techniques électrochimiques	71
III.3.1.1 Estimation de l'efficacité inhibitrice de l'EPG	72
III.3.1.2 Influence du temps sur le comportement du film passif	73
III.3.1.3 Influence de la concentration en ions chlorure sur le comportement du film passif	73
III.3.1.4 Caractérisation du film passif formé à la surface d'acier	74
III.3.1.5 Etude de la résistance à la corrosion en mortier	74
III.2.2 Influence des inhibiteurs étudiés sur les propriétés du mortier.....	75
III.2.3 Analyses microstructurales.....	77
III.3.2.1 Microscope électronique à balayage (MEB)	77
III.3.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)	77
III.3.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	78
III.4 Etude théorique : calculs de la chimie quantique	78
III.5 Conclusion	79

Chapitre IV : Résultats et interprétations : études électrochimiques..... 80

IV.1 Introduction.....	80
IV.2 Propriétés électrochimiques des barres d'acier dans une solution simulant les pores du béton.....	80
IV.2.1 Analyse des efficacités inhibitrices de l'EPG.....	80
IV.2.1.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	80
IV.2.1.2 Polarisation potentiodynamique (PPD)	84
IV.2.2 Isothermes d'adsorption	87
IV.2.3 Evolution du comportement des films passifs formés en fonction du temps	88
IV.2.4 Evolution du comportement des films passifs formés en fonction de la concentration des ions chlorure.....	91
IV.2.5 Caractérisation du film passif formé à la surface d'acier.....	93
IV.2.5.1 Voltamétrie cyclique (V.C)	93
IV.2.5.2 Mott-Schottky (M-S)	95
IV.3 Propriétés électrochimiques, mécaniques et de durabilité des mortiers étudiés	99

IV.2.1 Potentiel de corrosion et résistance à la polarisation linéaire	99
IV.2.2 Résistance à la compression	101
IV.2.3 Porosité accessible à l'eau	102
IV.2.4 Absorption capillaire.....	103
IV.4 Conclusion	104

Chapitre V : Discussion des Résultats des analyses microstructurales et de chimie quantique

.....105

V.1 Introduction.....	105
V.2 Microscopie électronique à balayage.....	105
V.3 Analyse thermogravimétrique.....	106
V.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :.....	109
V.5 Détails informatiques de calculs de la chimie quantique :.....	111
V.2.1 Analyse en chimie quantique se basant sur la TFD.....	111
V.2.2 Analyse de population de Mulliken	114
V.6 Mécanisme d'adsorption	117
V.7 Étude économique et comparative	118
V.8 Conclusion	122

Conclusion générale et perspectives123

Références bibliographiques125

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Eclatement de l'enrobage des armatures du port de Béni-Saf	6
Figure I.2 : Schéma de Tuutti montrant la progression de la corrosion de l'acier dans le béton (Tuutti, 1982).	6
Figure I.3 : Mécanisme de corrosion induite par les chlorures.	7
Figure I.4 : Effondrement du pont Morandi le 14 août 2018, à Gênes en Italie ¹	8
Figure I.5 : Produits naturels utilisés comme inhibiteurs de corrosion verts (Zakeri et al., 2022).	10
Figure I.6 : Nombre de publications sur les extraits de plantes comme inhibiteurs verts de corrosion (base de données Scopus de 2014 à 2023).	11
Figure I.7 : Les différentes parties de la plante et leurs principaux substances phytochimiques (Verma et al., 2023).	25
Figure I.8 : Schéma représentatif du phénomène d'adsorption des inhibiteurs naturels trouvé dans la littérature.	29
Figure I.9 : Peau de grenade	31
Figure II.1 : Evolution du potentiel à circuit ouvert (PCO) avec deux inhibiteurs de corrosion verts en présence des chlorures pendant 180 jours (Ramesh et al., 2022).	35
Figure II.2 : Tracés de Nyquist (a) et de Bode (b) de l'acier au carbone dans la SSPB contient du NaCl, sans et avec cinq concentrations de l'extrait de feuilles de fatsia japonica (Wang et al., 2023).	36
Figure II.3 : Courbes de polarisation (droite de Tafel cathodique et anodique), (Hassoune, 2018).	41
Figure II.4 : Tracés de Tafel de l'acier au carbone dans la SSPB contenant des chlorures, sans et avec quatre concentrations de l'extrait de poussière de fibre de coco (Ramesh et al., 2021).	44
Figure II.5 : Evolution de la densité de courant de corrosion pour neuf systèmes mesurés à partir de RPL (Liu et al., 2020).	45

Figure II.6 : Évolution de la densité de courant de corrosion pour l'acier dans les mortiers exposés aux chlorures à long terme (Argiz et al., 2022).	46
Figure II.7 : Courbes de V.C pour l'acier dans des solutions alcaline contenant de chlorure sans et avec la cétone c-glycosidique (Liu et al., 2016).	49
Figure II.8 : Tracés de Mott-Schottky de l'acier immergé dans la SSPB contaminé par les chlorures, sans et avec trois extraits de plantes (Etteyeb and Nóvoa, 2016).	51
Figure II.9 : Images MEB des surfaces d'acier exposés à des SSPB contaminés par les chlorures, sans (a) et avec (b) l'extrait de fruit de mange (Rahmani et al., 2024).	52
Figure II.10 : Spectre infrarouge de la poudre d'extrait de réglisse (Naderi et al., 2022b). ...	55
Figure II.11 : Spectre IRTF de la pâte du ciment portland (Silva et al., 2002).	56
Figure II.12 : Structures moléculaires optimisées de ricinine (a), N-méthylricinine (b) et acide ricinoléique (c) (Palanisamy et al., 2018).	57
Figure III.1 : (a) Echantillons d'acier utilisés, (b) polissage de la surface et (c) électrode de travail type A.	65
Figure III.2 : Electrode de travail type B.	66
Figure III.3 : Electrode de travail type C.	66
Figure III.4 : Matière première avant et après broyage.	67
Figure III.5 : (a) Broyage et (b) tamisage des poudres pour l'ATG et l'IRTF.	67
Figure III.6 : (a) Séchage à 60°C des produits et (b) Extrait de peau de grenade.	68
Figure III.7 : Malaxeur de mortier utilisé	70
Figure III.8 : Eprouvettes de mortiers confectionnés.	70
Figure III.9 : Montage expérimental pour les essais électrochimiques.	71
Figure III.10 : Cellule électrochimique à trois électrodes.	73
Figure III.11 : Cellule électrochimique utilisé pour l'impact préventif.	73
Figure III.12 : Cellule électrochimique du mortier.....	74
Figure III.13 : Essai de résistance à la compression.....	75
Figure III.14 : Mesure de la porosité accessible à l'eau : (a) étuvage des échantillons, (b) pesée de la masse sèche, (c) saturation sous vide et (d) pesée hydrostatique.	76

Figure III.15 : Mesure de l'absorption capillaire.....	76
Figure III.16 : (a) Echantillons d'acier immergés dans du SSPB avec 0,5M NaCl et (b) microscope électronique à balayage (Hitachi - TM1000).....	77
Figure III.17 : Dispositif de l'essai d'analyse thermogravimétrique.....	77
Figure III.18 : Dispositif de l'essai d'IRTF.....	78
Figure III.19 : Composés phytochimiques de l'extrait de peau de grenade : (a) Quercétine, (b) Acide gallique, (c) Acide ellagique et (d) kaempférol	79
Figure IV.1 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier au carbone immergé dans la solution étudiée, en absence et en présence de l'EPG à différentes concentrations.....	81
Figure IV.2 : Diagrammes de Bode pour l'acier au carbone immergé dans la solution étudiée, en l'absence et en présence d'EPG à différentes concentrations.	81
Figure IV.3 : Modèle de circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les données SIE...	82
Figure IV.4 : Courbes de polarisation potentiodynamique obtenues pour l'acier au carbone immergé dans la solution étudiée, en présence et en l'absence de l'EPG à différentes concentrations.....	85
Figure IV.5 : Isothermes d'adsorption de Langmuir pour l'adsorption du EPG sur la surface de l'acier au carbone, pour différentes concentrations, à la température $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$	87
Figure IV.6 : Évolution de R_{ct} (a) et Q_{dl} (b) en fonction du temps d'immersion de l'acier au carbone dans un SSPB contaminé par 0,5 M NaCl, en l'absence et en présence de l'EPG.	89
Figure IV.7 : Évolution de R_f (a) et Q_f (b) en fonction du temps d'immersion de l'acier au carbone dans la SSPB contaminée par 0,5 M NaCl, en l'absence et en présence de l'EPG. ...	89
Figure IV.8 : Evolution de la densité du courant de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'acier dans la SSPB contaminée par 0,5 M NaCl, en absence et en présence de l'EPG.....	90
Figure IV.9 : Spectres d'impédance (tracés de Nyquist) de l'acier au carbone immergé dans du SSPB contaminé par 0,5 M du NaCl en l'absence (a) et en présence (b) de l'EPG en fonction de la concentration en Cl^-	91
Figure IV.10 : Evolution de la densité du courant de corrosion en fonction de la concentration en chlorures.	92

Figure IV.11: Voltamétrie cyclique de l'acier au carbone immergé dans le SSPB sans NaCl, en l'absence et en présence de l'EPG (deux cycles).....	94
Figure IV.12 : Courbes de Mott-Schottky d'échantillons d'acier au carbone immergés dans du SSPB, sans et avec EPG, en l'absence (a) et en présence (b) de 0,5 M NaCl.	96
Figure IV.13 : Épaisseur de la couche de charge d'espace (W) des échantillons d'acier au carbone, sans et avec la concentration optimale d'extrait de peau de grenade, en l'absence et en présence de 0,5 M NaCl.	98
Figure IV.14 : Effet préventif de l'EPG sur l'acier immergé dans le mortier avec 0,5 M NaCl : (a) potentiel de corrosion et (b) densité du courant de corrosion.	99
Figure IV.15 : Résistance à la compression des mortiers utilisés avec et sans EPG.	101
Figure IV.16 : Porosité accessible à l'eau des mortiers utilisés avec et sans EPG.	102
Figure IV.17 : Absorption capillaire des mortiers utilisés avec et sans EPG.	103
Figure V.1 : Photographie MEB de l'acier immergé dans la solution étudiée sans (a) et avec (b) la présence de l'EPG.	106
Figure V.2 : Courbe TG-DTG relatifs à la poudre et l'extrait de peau de grenade.	106
Figure V.3 : Courbe TG-DTG relatifs aux mortiers sans et avec extrait de peau de grenade	108
Figure V.4 : Groupes fonctionnels trouvés dans la poudre et l'extrait de peau de grenade..	109
Figure V.5 : Liaisons chimiques dans des mortiers sans et avec EPG.....	110
Figure V.6 : Mécanisme d'inhibition de l'EPG contre la corrosion des barres d'armatures..	118

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Synthèse bibliographique des différents inhibiteurs de corrosion verts d'origine naturels utilisés dans des milieux alcalins.....	13
Tableau I.2: Groupes fonctionnels polaires.	27
Tableau II.1 : Synthèse bibliographique des circuits électriques équivalents appliqués aux travaux de plusieurs inhibiteurs de corrosion naturels en milieu alcalin.	38
Tableau II.2 : Valeurs I_{corr} et V_{corr} liées à la durée de vie de l'armature (Andrade and Alonso, 2004).....	42
Tableau II.3 : Synthèse bibliographique sur les paramètres de PPD pour divers inhibiteurs de corrosion naturels en milieu alcalin.	43
Tableau II.4 : Caractérisation des éléments organiques par l'analyse ATG (Motamedi et al., 2018).....	53
Tableau II.5 : Synthèse bibliographique sur l'application de TFD pour plusieurs inhibiteurs végétaux : principaux constituants phytochimiques, logiciels et la fraction d'électrons transférés (ΔN).....	60
Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier étudié (% en masse)	64
Tableau III.2 : Composition de la solution choisie (Ghods et al., 2009 ; Sail et al., 2014 ; Hassoune et al., 2021)	68
Tableau III.3 : Composition des mortiers étudiés	69
Tableau IV.1 : Paramètres SIE obtenus pour l'acier au carbone immergé dans la solution étudiée, en l'absence et en présence de l'EPG à différentes concentrations.	83
Tableau IV.2 : Paramètres de polarisation potentiodynamique obtenus pour l'acier au carbone immergé dans la solution étudiée, en présence et en l'absence de l'EPG à différentes concentrations.....	86
Tableau IV.3 : Densité des donneurs (N_D), potentiel de bande plate (E_{fb}) de l'acier au carbone immergé dans le SSPB avec 0,5 M NaCl, en l'absence et en présence d'extrait de peau de grenade.	97

Tableau V.1 : Structure optimisée et distribution des orbitales HOMO et LUMO de l'acide ellagique, de la quercétine, du kaempférol et de l'acide gallique évaluées à l'aide de logiciel Gaussian 09.	112
Tableau V.2 : Caractérisations par chimie quantique de l'acide ellagique, de la quercétine, du kaempférol et de l'acide gallique.	113
Tableau V.3 : Charges atomiques Mulliken pour les différentes molécules étudiées.	115
Tableau V.4 : Comparaison des résultats de l'extrait de peau de grenade avec d'autres inhibiteurs verts.	120

Abréviations

EPG	Extrait de Peau de Grenade
SSPB	Solution Simulant les Pores de Béton
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
PPD	Polarisation Potentiodynamique
V.C	Voltamétrie Cyclique
M-S	Mott-Schottky
PCO	Potentiel à Circuit Ouvert
RPL	Résistance de Polarisation Linéaire
MEB	Microscope Electronique à Balayage
ATG	Analyse Thermogravimétrique
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
TFD	Théorie fonctionnelle de la densité
NaCl	Chlorure de sodium
PCA	Portland Cement Association
ASCE	American Society of Civil Engineers
γ -Fe ₂ O ₃	Maghémite
α -FeOOH	Goethite
γ -FeOOH	Lépidocrocite
β -FeOOH	Akaganéite
Fe(OH)	Hydroxyde de fer
Cl ⁻	Ions chlorure
O	Oxygène
H	Hydrogène
NACE	National Association of Corrosion Engineers
AMPP	Association for Materials Protection and Performance
PIB	Produit intérieur brut mondial

GIA	Global Industry Analysts
EI	Efficacité inhibitrice
MADR	Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
Ca(OH) ₂	Hydroxyde de calcium
DMEA	N,N'- Diméthylaminoéthanol
DHDTIT	4,5-dihydroxy-4,5-di-p-tolyimidazolidine-2-thione
NaOH	Hydroxyde de sodium
KOH	Hydroxyde de potassium
CaSO ₄ ·2H ₂ O	Calcium sulfate dihydraté
M	Mol/L
—OH	Hydroxyle
—COOH	Carboxyle
ECS	Electrode au calomel saturée
ASTM	American Society for Testing and Materials
E _{corr}	Potentiel de corrosion
CPE	Elément à phase constante
CEE	Circuit électrique équivalent
R _s	Résistance de l'électrolyte
R _f	Résistance du film passif
Q _f	CPE _f représentant la capacité de l'interface acier/film passif
R _{ct}	Résistance au transfert de charge
Q _{dl}	CPE _{dl} représentant la capacité de la double couche liée à l'interface acier/solution
Z _{CPE}	Impédance du CPE
ω	Fréquence angulaire
j	Nombre imaginaire

n	Indice de dispersion du CPE
R	Résistance
C	Capacité
W	Impédance de Warburg
L	Inductance
R_p	Résistance de polarisation en absence d'inhibiteur
R_{p0}	Résistance de polarisation en présence d'inhibiteur
β_a	Pente de Tafel anodique
β_c	Pente de Tafel cathodique
V_{corr}	Taux de corrosion
A	Masse atomique du fer
N	Nombre d'électrons échangés dans la réaction de corrosion
D	Densité du fer
I_{corr0}	densité de courant de corrosion sans inhibiteur
I_{corr}	densité de courant de corrosion avec inhibiteur
R_p	Résistance à la polarisation
B	Constante de Stern-Geary
I_{corr}	Densité de courant de corrosion
PAL	Extrait de déchets de platane
AA	Acide ascorbique
NO_2^-	nitrite
K_{ads}	Constante d'équilibre d'adsorption
C_{inh}	Concentration de l'inhibiteur
θ	Degré de couverture de la surface
α	Interaction entre les molécules d'inhibiteur
R^2	Coefficient de régression
ΔG_{ads}	Energie d'adsorption de Gibbs
C_{sc}	Couche de charge d'espace

E	Potentiel appliqué
Z''	Partie imaginaire de l'impédance alternative
ϵ	Constante diélectrique des films passifs
ϵ_0	Perméabilité de la charge de l'espace libre
e	Charge électronique
N_D	Densité de donneurs
N_A	Densité d'accepteurs
E_{fb}	Potentiel de la bande plate
K	Constante de Boltzmann
T	Température absolue
W	Epaisseur de la couche de charge d'espace
C-S-H	Silicate de calcium hydraté
AF _t	Ettringite
CO ₂	Dioxyde de carbone
CaCO ₃	Carbonate de calcium
M_{CaCO_3}	Masse molaire de CaCO ₃
M_{CO_2}	Masse molaire de CO ₂
E_{HOMO}	Energie de l'orbitale moléculaire la plus occupée
E_{LUMO}	Energie de l'orbitale moléculaire la moins occupée
N	Azote
ΔN	Fraction d'électrons transférés
I	Potentiel d'ionisation
A	Affinité électronique
χ	Electronégativité
η	Dureté chimique
χ_{Fe}	Electronégativité du fer

η_{Fe}	Dureté globale du fer
Φ	Fonction de travail de la surface du fer
pH	Potentiel hydrogène
ENG	Entreprise nationale des granulats
EOLE	Laboratoire Eau et Ouvrages dans Leur Environnement
E/C	Eau/Ciment
$M_{\text{Réf}}$	Mortier de référence
M_{EPG}	Mortier en extrait de peau de grenade
F_C	Charge de rupture
b	Côte de l'échantillon de mortier
M_{air}	Masse de l'échantillon à l'air
M_{eau}	Masse de l'échantillon dans l'eau
M_{sec}	Masse sèche de l'échantillon
P	Porosité accessible à l'eau
S	Coefficient d'absorption capillaire
Q	volume d'eau absorbée
A	Surface de l'échantillon en contact avec l'eau
t	Durée de l'essai
C	Coefficient constant
Fe^{2+}	Ions métallique
Fe_3O_4	Magnétite
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hématite
ATP	Tripolyphosphate d'aluminium
Fe	Acier
C	Carbone

Introduction générale

La production annuelle du béton dans le monde est estimée à 7 milliards de mètre cubes (Peng et al., 2022). Ce matériau de construction est plus utilisé dans les constructions, infrastructures et ouvrages d'art au cours du dernier siècle grâce à ses avantages de faible coût et une durabilité élevée, (Zhang et al., 2022a).

L'acier noyé dans le béton est intrinsèquement protégé, physiquement et chimiquement, contre la corrosion en raison de la nature fortement alcaline du béton, cette caractéristique conduit à la formation de films passifs sur la surface de l'acier en l'absence d'ions agressifs (Palanisamy et al., 2018). Cependant, il faut savoir que la présence d'une quantité suffisante d'ions chlorure peut détruire les films passifs de l'acier dans le béton, ce qui entraîne une dépassivation et induit donc la dissolution active du métal (Palanisamy et al., 2016).

Selon l'Association de ciment portland (PCA), les structures en béton armé peuvent montrer des signes de détérioration dès 10 ans, principalement en raison de la corrosion de l'acier d'armature, qui est souvent causée par l'exposition aux ions chlorure (PCA, 2002). D'après Bastidas-Arteaga et al. (2010), la corrosion induite par les chlorures peut réduire la durée de vie entre 2 et 18 % lorsque l'ouvrage est situé au bord de la mer. De plus, le coût annuel associé à la corrosion en Chine a été estimé à environ 310 milliards de dollars, ce qui équivaut à environ 3,34 % du PIB du pays (Meiyan et al., 2021). Par ailleurs, la Société américaine des ingénieurs civils (ASCE) a évalué le coût de réparation des infrastructures aux Etats unis de l'ordre de 3400\$ pour chaque foyer par année. En Europe, plus de 50% de budget annuel de la construction est dépensé dans la rénovation des structures en béton armé (Li et al., 2024).

La plupart des méthodes conventionnelles utilisées pour retarder le processus de corrosion ne fournissent pas une protection adéquate en raison de la nature complexe du mécanisme de corrosion (Asaad et al., 2018). De ce fait, les inhibiteurs de corrosion organiques et inorganiques se sont avérés être une méthode très économique et efficace pour réduire le taux de corrosion des barres d'acier lorsque ces inhibiteurs sont ajoutés à de faibles concentrations (Ramezanzadeh et al., 2018, Saker et al., 2015). Malheureusement, la majorité de ces inhibiteurs traditionnels sont coûteux et toxiques (Abod et al., 2019).

D'énormes efforts ont été déployés ces dernières années pour développer des inhibiteurs respectueux de l'environnement, communément appelés "inhibiteurs verts". Les inhibiteurs

organiques verts à base végétale sont généralement synthétisés à partir de différentes parties de plantes et d'arbres en suivant des procédures simples et peu coûteuses.

Les composants organiques extraits des feuilles, des racines, des graines, des fleurs, des fruits et des tiges des plantes et des arbres contiennent de grandes quantités d'anneaux aromatiques et/ou hétérocycliques avec de nombreux groupes fonctionnels contenant plusieurs hétéroatomes, en particulier du soufre, de l'oxygène et de l'azote. On peut donc affirmer que ces composés ont une grande capacité de fixation avec les atomes des métaux grâce à leurs électrons et donc à réduire la corrosion en formant un film protecteur (Haddadi et al., 2019, Yaro et al., 2019).

Les inhibiteurs organiques verts à base végétale sont largement étudiés pour la protection des armatures en béton dans un environnement alcalin en présence d'ions chlorure (Anitha et al., 2019, Liu et al., 2019, Naderi et al., 2024). Cependant, ces travaux ont utilisé différentes plantes à forte valeur ajoutée sans considérer les déchets de plantes. Donc il est hautement souhaitable, voire nécessaire, de travailler sur les inhibiteurs extraits de la biomasse végétale. Ces produits protègent-ils efficacement l'armature en acier dans une solution simulant les pores du béton ? Leurs ajouts au mortier/béton protègent-ils les structures exposées dans un environnement marin ?

Sur la base de ce principe, la présente recherche est consacrée à l'utilisation de la peau de grenade comme des résidus naturels qui contient plusieurs composés phytochimiques en particulier les polyphénols (Abboud et al., 2016). La littérature indique que l'extrait de peau de grenade est efficace pour réduire la vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu acide (Behpour et al., 2012). D'après notre connaissance, aucune étude n'a jusqu'à présent examiné de manière approfondie l'effet de l'extrait de peau de grenade sur la corrosion de l'acier dans une solution simulant les pores de béton ou dans un matériau cimentaire contaminé par des ions chlorure.

Toutefois, ce matériau va-t-il réagir de façon favorable dans l'environnement alcalin simulant les pores du béton ? Quelle est la meilleure technique d'extraction pour produire un extrait de peau de grenade ? Ces composés phytochimiques ont-ils la capacité de se lier à la surface d'acier ? Dans ce cas, quel mécanisme de liaison est impliqué ? Existe-t-il une augmentation de la concentration critique en chlorures en présence de produit ? Est-ce que l'EPG peut influencer les réactions oxydoréduction à l'interface métal-environnement ? Le film protecteur formé par l'EPG peut-il présenter des propriétés semi-conductrices ? Comment l'ajout de l'extrait de peau

de grenade affecte-t-il les propriétés mécaniques et de durabilité des matériaux cimentaires ?
Peut-il agir de manière préventive contre la corrosion dans les matériaux cimentaires ?

L'objectif de cette thèse dans une première étape est d'évaluer l'efficacité de l'extrait de peau de grenade (EPG) en tant qu'inhibiteur de corrosion, à comprendre son comportement en fonction du temps et de la concentration critique, à examiner les réactions redox et la structure physicochimique de film passif formé par l'EPG, ainsi qu'étudier l'effet préventif de ce produit contre la corrosion des armatures immergées dans le mortier exposé aux chlorures et comment son utilisation modifie les propriétés du mortier.

Tandis que, la deuxième étape vise à confirmer les résultats obtenus en trouvant des informations sur la morphologie de film protecteur sur la surface d'acier, à déterminer les liaisons et les compositions chimiques contenues dans l'EPG et dans les mortiers sans et avec l'EPG, et vérifier comment les constituants phytochimiques de l'EPG s'adsorbent à la surface du métal tout en montrant leurs centres actifs.

Ce travail de thèse comprend une introduction générale précédant cinq chapitres :

Le premier chapitre présente le phénomène de la corrosion dans les structures en béton armé soumis au milieu marin et les études antérieures sur l'inhibition de corrosion. De plus, un état de l'art sur les inhibiteurs verts à base d'extraits naturels a été effectué et les produits qui seront testés pour leur efficacité dans la protection contre la corrosion dans le cadre de cette étude ont également été discutés.

Le deuxième chapitre est dédié aux diverses méthodes expérimentales et théoriques utilisées pour évaluer la corrosion des armatures en acier tout en fournissant une analyse bibliographique des travaux antérieurs ayant utilisé des méthodes similaires.

Le troisième chapitre illustre l'identification des différents matériaux, méthodes expérimentales et théoriques nécessaires pour l'ensemble des objectifs.

Le quatrième chapitre regroupe les résultats expérimentaux relatifs à l'étude électrochimique, en traitant le pouvoir inhibiteur et l'effet préventif de l'extrait de peau de grenade contre la corrosion des armatures immergées dans une solution simulant les pores de béton ou noyées dans les matériaux cimentaires. Les réactions d'oxydoréduction et la structure semi-conducteur de film protecteur ont été aussi analysées.

Le cinquième chapitre est consacré à une analyse microstructurale comportant la spectroscopie infrarouge, l'analyse thermogravimétrique et les observations au MEB. Ces essais nous ont permis de comprendre à la fois les groupes fonctionnels de l'inhibiteur testé et les propriétés chimiques de mortier sans et avec l'EPG. Une analyse en chimie quantique se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité a permis également de confirmer les résultats des essais électrochimiques et microstructurales.

Enfin, une conclusion générale de cette étude est présentée comprenant des perspectives éventuelles de ce travail.

Chapitre I : Généralités sur l'inhibition de la corrosion des bétons en milieu marin

I.1 Introduction

L'un des problèmes majeurs du vingt-et-unième siècle est la corrosion en milieu marin, entraînant des risques techniques, environnementaux et financiers considérables. Il existe plusieurs méthodes pour remédier contre ce phénomène, notamment l'utilisation des inhibiteurs de corrosion écologiques. Ces produits durables limitent efficacement le phénomène de corrosion, augmentant ainsi la durée de vie des constructions en béton armé (Zomorodian and Behnood, 2023, Verma et al., 2023).

Ce chapitre traite tout d'abord le phénomène de la corrosion, en particulier la corrosion par piqûre des armatures en milieu marin. Ensuite, une étude bibliographique sur l'inhibition de la corrosion des aciers a été détaillée, mettant en évidence les inhibiteurs verts basés d'extraits naturels capables d'offrir une protection adéquate contre la corrosion de l'acier au carbone. La dernière partie du chapitre montre le produit choisi comme solution contre la corrosion des structures en béton armé exposées aux chlorures.

I.2 Pathologies des structures en béton armé dans le milieu marin

I.2.1 Mécanisme de corrosion des armatures

La dégradation des structures en béton armé dans le milieu marin résulte majoritairement de la corrosion des armatures par la pénétration des ions chlorures. La figure I.1 présente un quai en béton armé au port de Béni-Saf Tlemcen - Algérie, dont les armatures de cet ouvrage sont en contact direct avec l'environnement marin. La raison de cette dégradation est l'infiltration des ions chlorures à l'intérieur du béton, ce qui cause l'amorçage de la corrosion et l'éclatement de l'enrobage des armatures jusqu'à la ruine de la structure.

Cette pathologie de corrosion se déroule en deux stades comme le montre la figure I.2 (Tuutti, 1982) :

- ✚ Le stade d'incubation de la corrosion est la période nécessaire pour que les ions chlorure atteignent l'armature et initient le processus de corrosion.

- ✚ Le stade de propagation est la période située entre l'initiation et la fissuration, caractérisée par des coûts de maintenance croissants.



Figure I.1 : Eclatement de l'enrobage des armatures du port de Béni-Saf (Harouat Amina, 09/2021).

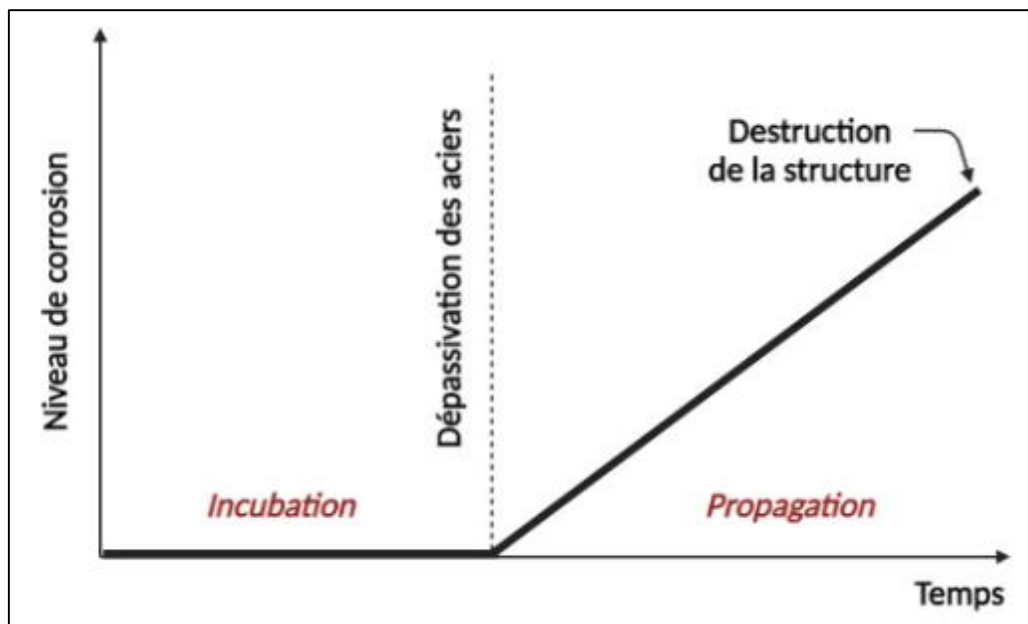


Figure I.2 : Schéma de Tuutti montrant la progression de la corrosion de l'acier dans le béton (Tuutti, 1982).

En plus de sa protection physique, le béton favorise la formation d'un film passif sur la surface de l'acier, le protégeant ainsi contre la corrosion. Ceci est dû à la nature hautement alcaline de la solution interstitielle (pH est proche de 13) contenue dans les pores du béton (Palanisamy et al., 2016). La dépassivation ou la destruction de la couche passive se produit suite à la présence d'une quantité suffisante d'ions chlorures avec l'eau et l'oxygène, selon les réactions électrochimiques présentant dans la figure I.3 (Anitha et al., 2019, Neville, 1995, Saker et al., 2015).

Quatre principaux composés peuvent être formés en fonction du taux des chlorures : la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) et l'akaganéite ($\beta\text{-FeOOH}$). Ces produits de corrosion circulent dans les pores du béton jusqu'à ce qu'ils soient visibles en surface (François et al., 2018).

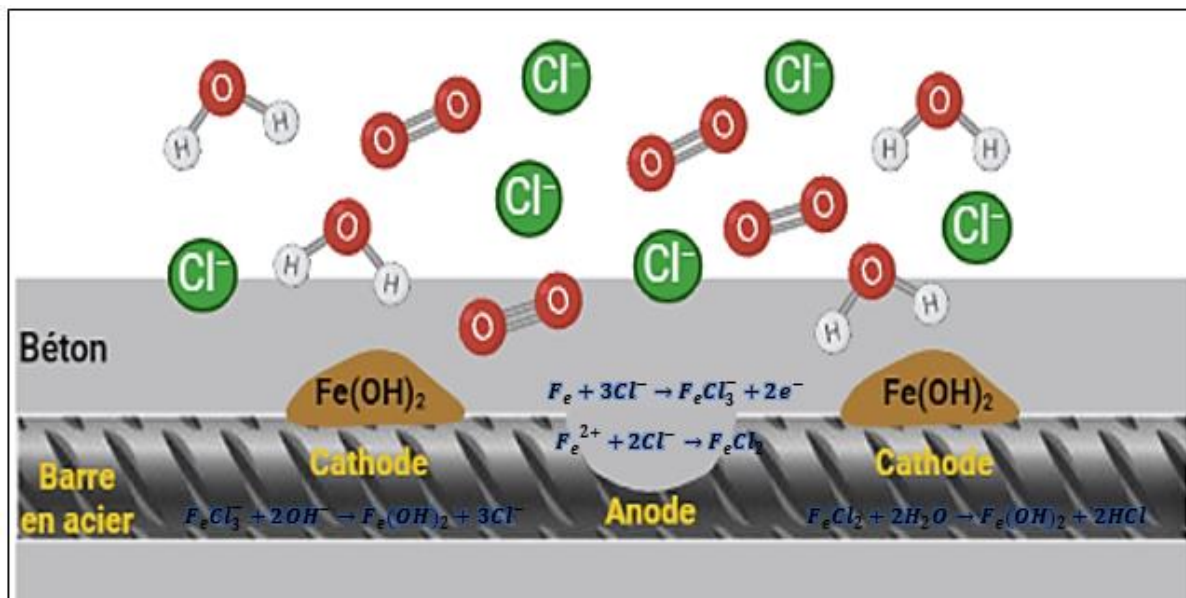


Figure I.3 : Mécanisme de corrosion induite par les chlorures.

I.2.2 Pertes dues à la corrosion des armatures par les chlorures

La corrosion de l'acier constitue un problème important à l'échelle mondiale depuis plusieurs décennies, nécessitant une surveillance permanente et des efforts concrets pour atténuer leurs effets néfastes. Afin de prolonger la durée de vie utile des structures en béton armé

endommagées par la corrosion et de garantir la sécurité des personnes et des biens, divers pays consacrent des budgets importants aux réparations et à l'entretien (Okeniyi et al., 2014). D'après l'étude d'Association nationale des ingénieurs en corrosion (NACE) en 2016, le coût mondial de la corrosion est estimé à 2,5 trillions de dollars américains par an (NACE, 2016).

En raison d'un environnement fortement salin, la rupture partielle du pont Morandi à Gênes a provoqué la mort de quarante-trois personnes en 2018¹. Une chute de la tour Champlain à Surfside, près de Miami Beach, le 24 juin 2021, a conduit à la mort de 97 personnes : la principale cause identifiée est la dégradation du béton armé par corrosion (Simons et al., 2022).



Figure I.4 : Effondrement du pont Morandi le 14 août 2018, à Gênes en Italie¹.

Une étude publiée par l'association pour la protection et la performance des matériaux (AMPP), révèle que le coût direct de la corrosion pour toutes les infrastructures majeures au Canada est estimé à 51,9 milliards de dollars en 2019. Ce coût peut être réduit de 15 et 35 % grâce à des pratiques de contrôles facilement disponibles (AMPP, 2021). Aux États-Unis, sur les 617.000 ponts existants, environ 30% sont endommagés. La réparation de ces ouvrages nécessite un investissement considérable de 13,6 milliards de dollars, dont 40 % est spécifiquement destiné à la lutte contre la corrosion du béton armé (Verstryngne et al., 2022). Durant la période s'étalant de 2017 à 2021, la région du Minnesota en États-Unis a investi une moyenne de 186 millions

¹ <https://www.francetvinfo.fr/monde/italie/effondrement-d-un-pont-a-genes/>, consulté le 17/04/2024.

de dollars/an, pour reconstruire les ponts autoroutiers. Ces dépenses représentent une somme totale de 933 millions de dollars (ASCE, 2022).

I.3 Lutte contre la corrosion par l'application des inhibiteurs verts

Afin d'éviter la corrosion des armatures et donc prolonger la durabilité des structures en béton armé, de nombreuses techniques ont été utilisées. Notamment l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion, qui sont reconnus comme étant les plus rentables et les plus rapides en terme d'application (Zhuo, 2022). Les inhibiteurs inorganiques traditionnels et les inhibiteurs organiques synthétiques sont devenus moins attractifs en tant qu'inhibiteurs de corrosion, en raison de leurs prix élevés et leurs effets toxiques pour l'être humain et l'environnement (BENARIOUA, 2019). Selon le rapport d'Analystes de l'industrie mondiale (GIA), les inhibiteurs de corrosion (inorganiques et organiques synthétiques) ont coûté environ 7,8 milliards de dollars en 2022. Ce coût devrait augmenter à 13,6 milliards de dollars d'ici la fin 2030 avec un taux de croissance annuel de 7,2 % (GIA, 2024).

Dans ce contexte, le monde se rapproche de la vision 2030, qui a pour objectif de remplacer progressivement les produits chimiques par l'emploi d'alternatives organiques écologiques (Vorobyova et al., 2022). D'ici l'année 2026, la demande des inhibiteurs de corrosion verts augmentera à un taux de 7 %, en raison de leur nature respectueuse de l'environnement (Hossain et al., 2021).

Il existe deux types d'inhibiteurs de corrosion organiques verts qui présentent d'excellentes propriétés de protection contre la corrosion dans les structures en béton armé, à savoir : les inhibiteurs de corrosion naturels comme les extraits de plantes et les acides aminés ainsi que les inhibiteurs de corrosion synthétiques tels que les liquides ioniques et les agents de surface (Alrefaee et al., 2021). Lorsque ces inhibiteurs écologiques sont ajoutés en tant que mélange à l'eau de gâchage dans l'échantillon de béton armé, les composés organiques présents dans ces sources d'inhibiteurs sont adsorbés sur la surface du métal, formant une couche protectrice contre la corrosion (Ahmed E S and Ganesh, 2022).

Dans notre travail on se concentre uniquement sur les inhibiteurs de corrosion verts à base de produits naturels, en particulier les extraits de la biomasse végétale. La figure I.5 présente certains des matériaux végétaux utilisés comme inhibiteurs de corrosion verts dans les études sur la corrosion (Zakeri et al., 2022).

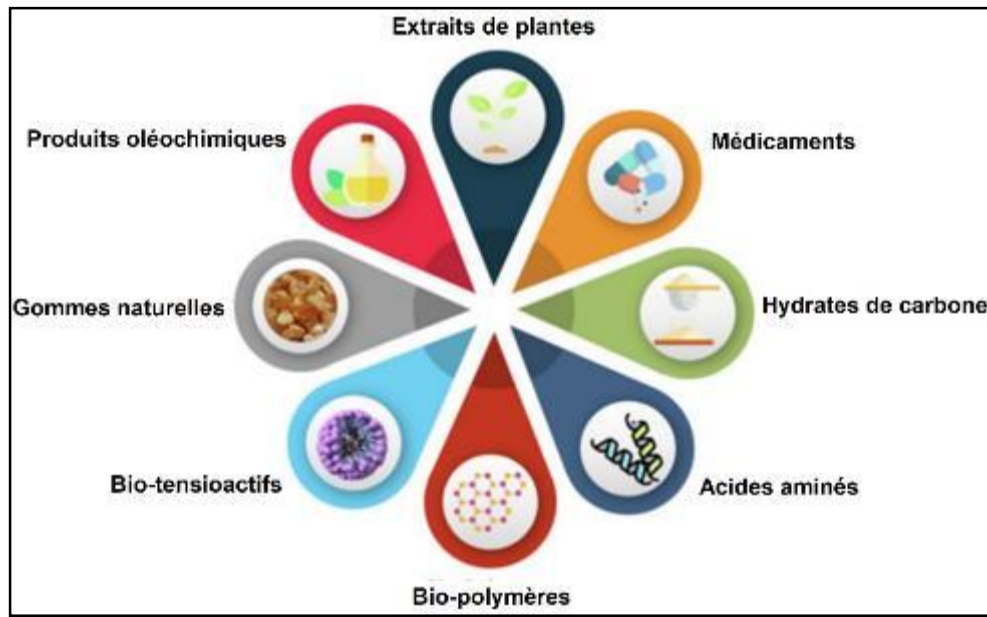


Figure I.5 : Produits naturels utilisés comme inhibiteurs de corrosion verts (Zakeri et al., 2022).

I.2.1 Développement d'inhibiteurs de corrosion verts à base d'extraits de plantes

Actuellement, les chercheurs ont commencé à développer des inhibiteurs de corrosion verts à base d'extraits de plantes qui ont un grand potentiel dans la prévention de la corrosion. La répartition des publications sur le thème « Extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion verts », trouvés dans la base de données Scopus au cours des 10 dernières années, est présenté dans la figure I.6. L'augmentation du nombre d'articles suit une évolution exponentielle, ce qui indique que ce concept a gagné en popularité en raison de leur caractère durable, de leur facilité d'accès et de leur coût assez faible. Si l'on approfondit l'analyse en incluant les agents agressifs présents dans l'environnement marin, tels que les chlorures, le nombre de publications citées est de 35 sur 218, soit 16,06%.

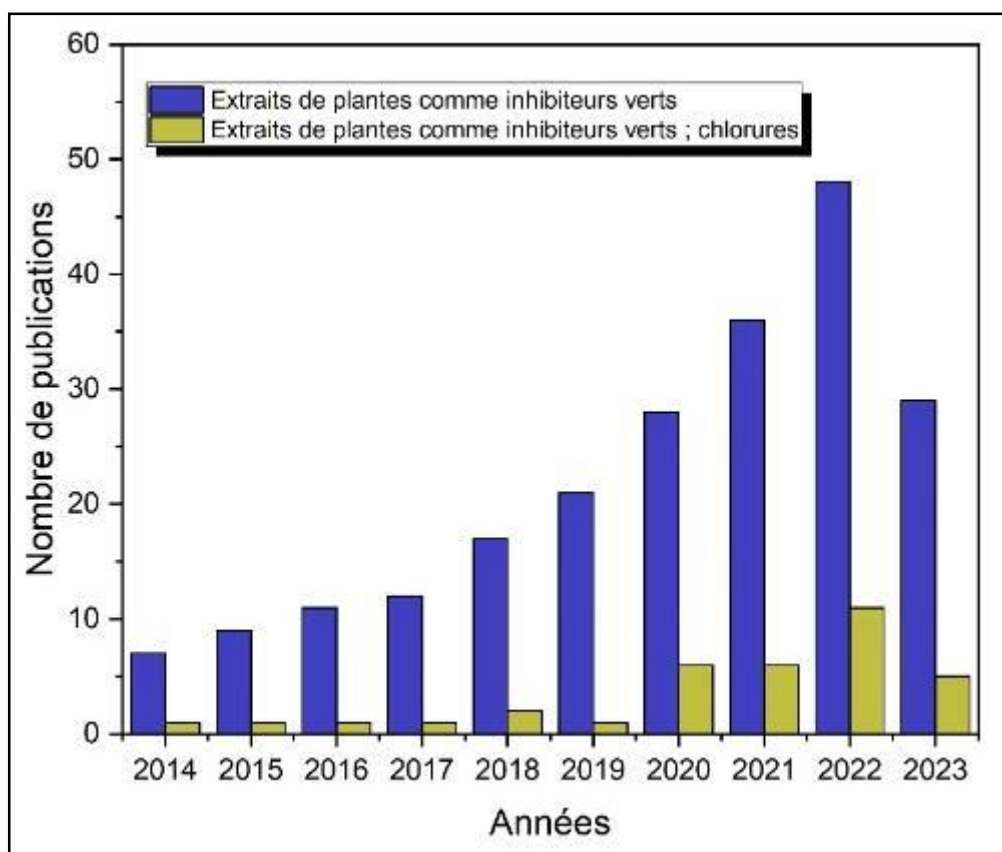


Figure I.6 : Nombre de publications sur les extraits de plantes comme inhibiteurs verts de corrosion (base de données Scopus de 2014 à 2023).

I.2.2 Examen approfondi sur l'application des inhibiteurs verts d'origine naturels dans les milieux alcalins

Une synthèse bibliographique a également été menée sur les différents inhibiteurs de corrosion verts naturels utilisés dans les milieux alcalins durant les dix dernières années, comme le montre le tableau I.1. Ces inhibiteurs de corrosion se divisent en composés organiques simples, en extraits de plantes précieuses ou en extraits de biomasse végétale.

Divers travaux de recherche ont été réalisés sur le comportement de molécules simples d'origine naturelle en tant qu'inhibiteurs de corrosion verts. Par exemple, des acides aminés comme L'arginine (Singh et al., 2021) et des vitamines comme l'acide nicotinique (Xu et al., 2022). Leur application a donné des résultats importants pour la protection des armatures d'acier contre la corrosion. La D-glucosamine et le stévioside utilisés à différentes concentrations dans la SSPB avec 3,5 % en poids de NaCl ont montré des efficacités inhibitrices maximales de 73,4 % et 88,6 %, respectivement (Ramesh et al., 2022). En outre, Argiz et al.

(2022) ont rapporté des résultats intéressants pour l'acide ascorbique. Ils ont trouvé une efficacité inhibitrice optimale de 97,3 % pour un acier noyé dans du mortier et en présence de 3,29 % en poids de NaCl. En revanche, (Brenna et al., 2017, Monticelli et al., 2011) ont montré que la contribution synergique d'un mélange de composés organiques est plus performante que l'utilisation d'un seul composé.

Les propriétés inhibitrices d'un extrait de plante résultent souvent de la synergie de ses substances phytochimiques, chacune des composants possédant un ensemble unique de groupes fonctionnels capables d'être adsorbés à la surface d'acier (Hossain et al., 2023).

D'autres groupes de recherche ont concentré leurs efforts sur l'application d'extraits de plantes utiles comme inhibiteurs de corrosion verts dans les bétons armés. Comme Palanisamy et al. (2016), ils ont utilisé l'extrait de feuilles de *Prosopis Juliflora* comme inhibiteur de corrosion pour l'acier de renforcement dans un béton contaminé à 3,5% en poids du NaCl. Les résultats ont montré que l'extrait se comporte comme un inhibiteur de type mixte avec une efficacité inhibitrice maximale de l'ordre 91%. De même, l'extrait de feuilles de *Davidia involucre* s'est avéré être un bon inhibiteur écologique pour améliorer la résistance à la corrosion de l'acier au carbone dans une SSPB avec 3,5 % de CaCl_2 en tant que source d'ions chlorure. Les résultats obtenus avec l'application de plusieurs techniques électrochimiques ont révélé que l'extrait est efficace pour diminuer le comportement de corrosion avec un dosage optimal de 96 % (Zhang, 2021).

Récemment, l'utilisation de la biomasse végétale telle que les déchets agricoles réduites en poudre ou en cendres a également attiré l'attention de plusieurs scientifiques. L'application du sable de cendre de bagasse (canne à sucre) et la poudre de *Pinus resinosa* (cône de conifère) comme des inhibiteurs de corrosion pour les armatures d'acier sont des bons exemples (Gromboni et al., 2021, Subbiah et al., 2021). Dans un contexte comme celui de notre recherche, il est essentiel de travailler sur les résidus naturels dans le cadre d'une économie circulaire.

Tableau I.1 : Synthèse bibliographique des différents inhibiteurs de corrosion verts d'origine naturels utilisés dans des milieux alcalins.

Inhibiteur naturel	Mode d'utilisation	Produits phytochimiques	Milieu d'étude	Tests réalisés	Type d'acier	Efficacité inhibitrice	Référence
Composé organique simple							
Cétone c-glycosidique	Produit chimique	/	SSPB : Ca(OH) ₂ à sat + 3,5% NaCl	SIE PPD V.C MEB IRTF	Acier au carbone	99,1%	(Liu et al., 2016)
N,N'-Diméthylaminoéthanol (DMEA)	Produit chimique	/	SSPB : Ca(OH) ₂ à sat + 0,4 g/l NaOH + 0,56 g/l KOH + 0,27 g/l CaSO ₄ ·2H ₂ O + 0,5 M NaCl	SIE PPD	Acier au carbone	80%	(Hassoune et al., 2018)
L-Arginine	Produit chimique	/	SSPB : 8.33 g/L NaOH + 3.36 g/L KOH + 2 g/L CaO + 0,17M NaCl	PCO SIE PPD MEB	Acier de renforcement	96%	(Singh et al., 2021)

4,5-dihydroxy-4,5-di-p-tolyimidazolidine-2-thione (DHDITIT)	Produit chimique	/	SSPB: 1 M NaOH + 1 M NaCl	SIE PPD MEB TFD	Acier au carbone	99,84%	(Berdimurodov et al., 2021)
Acide ascorbique	Produit chimique	/	SSPB: 0,01 mol/L NaOH + 0,01 mol/L KOH + 0,027 Ca(OH) ₂ + 0,0015 M CaSO ₄ ·2H ₂ O + 0,5 M NaCl Mortier + 0,5 M NaCl	SIE PPD RPL	Acier de renforcement	88,96%	(Brixi et al., 2022)
N,N'-Diméthylaminoéthanol (DMEA)	Produit chimique	/	SSPB : Ca(OH) ₂ à sat + 0,4 g/l NaOH + 0,56 g/l KOH + 0,27 g/l CaSO ₄ ·2H ₂ O + NaCl	PCO SIE RPL	Acier de renforcement	70%	(Hassoune et al., 2021)
Caséine	Produit chimique	/	SSPB : 0,1 mol/L NaOH + 0,3 mol/L KOH + Ca(OH) ₂ à sat + NaCl	PCO SIE PPD	Acier de renforcement	82%	(Zomorodian et al., 2021)
Acide ascorbique	Produit chimique	/	Un mortier contaminé par 3,29% NaCl	SIE RPL ATG	Acier de renforcement (B500SD)	97,3%	(Argiz et al., 2022)

Trans-1,4-polyisoprène (écorce et feuilles d'Eucommia)	Dispersion de 10 g de poudre dans 80:10 (en volume) d'éthanol/térébenthine	/	SSPB : 0,2 M NaOH + 3,5% de NaCl	PCO SIE PPD MEB	Acier au carbone (Q235)	85,48 %	(Liu, 2022)
Succinate de sodium (Na ₂ C ₄ H ₄ O ₄)	Produit chimique	/	SSPB + 0,6 Cl ⁻	SIE PPD MEB TFD	Acier au carbone	81,6%	(Mohamed et al., 2022)
Stéviolside	Produit chimique	/	SSPB : Ca(OH) ₂ à saturation + 3,36 g/L KOH + 7,6 g/L NaOH + 3,5% de NaCl Béton + 3,5% de NaCl	PCO SIE PPD RPL	Acier au carbone (Fe 500D)	88,6%	(Ramesh et al., 2022)
D-glucosamine						73,41%	
Acide nicotinique (vitamine B3)	Produit chimique	/	Pâte de Ciment portland	MEB TFD	/	/	(Xu et al., 2022)
Pyridoxine (vitamine B6)							
Acide ascorbique (Vitamine C)							

Extrait de plante précieuse							
Feuilles de Bambusa Arundinacea	Extraction de 3g de broyat par soxhlet à l'aide d'un éthanol	/	1,5 % de MgCl ₂ est mélangé dans le Béton	MEB	Acier de renforcement	/	(Asipita et al., 2014)
Feuilles d'Anthocleista djalonensis	Extraction soxhlet de broyat par Méthanol (CH ₃ OH)	Alcaloïdes, Tanins, Phlobatannins, Saponines et Flavonoïdes	Dalle de Béton exposée à 3,5% NaCl	RPL IRTF	Acier de renforcement	97,43 ± 1,20%	(Okeniyi et al., 2014)
Troncs Punica Granatum	Extraction de 3 g de chaque poudre dans 100 mL d'eau bi-distillée pendant 3h	Acide gallique, Catéchine et Acide p-coumarique	SSPB : 0,1 M NaOH + 0,5 M NaCl	PCO PPD MEB M-S SIE	Acier au carbone	92,61	(Etteyeb and No'voa, 2016)
Feuilles d'Eucalyptus Globulus		Acide gallique, Catéchine, Acide protocatéchuïque, Acide 4-hydroxybenzoïque et Acide ellagique				87,65	
Tiges de Olea Europaea		Acide gallique, Acide vanillique, Acide protocatéchuïque, 3,5-diméthoxy-4-hydroxyacétophénone, Acide ellagique et Acide benzoïque				92,05	
Feuilles de Prosopis Juliflora	Extraction de 600g de broyat par reflux dans le méthanol	Juliflorine, 5-hydroxytryptamine et isorhamnétine-5-diglucoside	Dans un béton placé dans une solution de 3,5% en NaCl	SIE PPD TFD	Acier de renforcement	91%	(Palanisamy et al., 2016)

Feuilles de <i>Elaeis guineensis</i> + Nanoparticules d'argent	Extraction de 1kg de la poudre d'EG dans un 2L d'éthanol. 0,1M de nitrate d'argent + 250 ml d'extrait d'EG	Composés phénoliques (Tanins et Flavonoïdes), Alcaloïdes, Coumarines, Hydrates de carbone, Saponines et Terpénoïdes	Dans une dalle de béton exposé à l'eau de mer	PPD RPL ATG	Acier au carbone	94,74%	(Asaad et al., 2018)
Feuilles de <i>Ricinus communis</i>	Extraction de 600g de broyat par reflux dans le méthanol	Ricinine, N-méthyl ricinine et acide ricinoléique	Dans un béton placé dans une solution de 3,5% en NaCl	SIE PPD TFD	Acier de renforcement	87%	(Palanisamy et al., 2018)
Feuilles de <i>Rosa Damascena</i>	Introduction de la poudre fine dans 100 ml de H ₂ SO ₄ (0,5 M) pendant 3 h	4-hydroxychalcone, Esculétine, Ester pentanoïque de l'acide 4-oxoéthyle, Acide butanoïque, Ester hydroxylique et diéthylique, 2(3H)-benzothiazolone, Cyclopentasiloxanedécaméthyle et Lévglycosénone.	SSPB : 0,5 M de Ca(OH) ₂ + 0,5 M de KOH + 0,1 M de NaOH + 0,5 M de NaCl	SIE PPD MEB IRTF	Acier de renforcement	81,9%	(Anitha et al., 2019)
	100 ml d'éthanol + la poudre fine pendant 3 h	Di-n-octylphtalate, 4H-pyran-4-one, 3,5dihydroxy-6-méthyle, Octanal, 2-(phénylméthylène), Bétuline, D-Allose.				80,2%	
Gingembre	La poudre de gingembre + 0,1 M de NaOH	Phénols : 6-Gingérol; 8-Gingérol; Cyclocurcumine; 1-Hydroxy-1,5-bis (4-	SSPB : Ca(OH) ₂ à sat. + NaCl	SIE PPD	Acier au carbone	/	(Liu et al., 2019)

	Opération ultrasonique pendant 5 min	hydroxy-3, 5-diméthoxyphényl) pentan-3-one; 3-Pentanone, 1-hydroxy-1,5-bis(4-hydroxy-3-méthoxyphényle); DMEA; Arginine.	Mortier	RPL IRTF SIE RPL TFD			(Wang et al., 2019)
Farine de gluten de Maïs	Broyage + Tamisage Production de l'amidon Extraction du pigment par l'acétone L'éthanol et la solution alcaline dissout les résidus Précipitation acide des surnageants	Acides aminés	SSPB : 0,6 M KOH + 0,2 M NaOH + 3% NaCl.	PCO SIE PPD MEB IRTF	Armature d'acier	83,14%	(Zhang et al., 2019)
Feuilles d'Areca catechu	Tamisage de 15g de feuilles broyées Extraction soxhlet pendant 6h par l'éthanol à 75°C	Alcaloïdes	Dalle en béton exposé à une solution de 5% de MgSO ₄ et de NaCl.	PCO RPL MEB	Acier doux	/	(Ghoreishia miri et al., 2020)

Feuilles de henné	Extraction de 5 g de poudre avec 100 ml d'éthanol pendant 15J Filtration + Séchage à 50°C pendant 24 h	Acide gallique Lawsonie	SSPB: 0,01 mol/L NaOH + 0,01 mol/L KOH + 0,027 Ca(OH) ₂ + 0,0015 M CaSO ₄ ·2H ₂ O + 0,5 M NaCl.	SIE PPD MEB	Acier de renforcement	93%	(Brixi et al., 2021)
Feuilles d'Areca Catechu (palmier Areca)	Extraction soxhelt de la poudre à l'aide d'éthanol à 95 %.	Polyphénols, Flavonoïdes, Lignine et Tanins	Béton dans l'eau de cure contaminée par 5% de NaCl et de MgSO ₄ .	MEB	Acier de renforcement	/	(Ghoreishia miri et al., 2021)
Feuilles d'Azadirachta indica (Neem)	150g de poudre + 750ml d'eau distillé Macération pendant 24h + Filtration par VWR 415 + stockage à 4°C	Azidarachtine	Béton + 3,5% NaCl.	PCO	Acier de renforcement	/	(Valdez-Salas et al., 2021)
Feuilles de Davidia involucre	Agitation magnétique de 8g de poudre + 0,5L de l'eau distillée à 70°C pendant 1h	/	SSPB : 0,2 mol/L NaOH + 0,5 mol/L KOH + 0,3 mol/L Ca(OH) ₂ + 3,5% de CaCl ₂	SIE PPD MEB	Acier au carbone (Q235)	96%	(Zhang, 2021)
Feuilles d'urtica dioica (Ortie)	Extraction de 30g de broyat par agitation magnétique dans 1L d'eau distillée à 70°C pendant 3h	Histamine, Sérotonine, Acide caféique, Acide tartrique et Quercétine	SSPB : 0,3 M KOH + 0,1 M NaOH + Ca(OH) ₂ à sat. + 1% de NaCl	SIE PPD MEB IRTF TFD	Acier au carbone	77%	(Naderi et al., 2022a)

Racine de Glycyrrhiza glabra (Réglisse)	30 g de racines séchées et agitées magnétiquement pendant 3 h à 70 °C. Filtration + Etuvage à 60°C pendant 24 h	Glabrone et Isoliquiritigénine	SSPB : 0,1 M NaOH + 0,3 M KOH + Ca(OH) ₂ à sat. + 1% de NaCl	SIE PPD MEB IRTF TFD	Acier au carbone (B400)	80%	(Naderi et al., 2022b)
Feuilles de Lawsonia inermis (Henné)	Broyage + mélange avec l'huile des graines de lin	/	Béton + 3,5% NaCl	PCO	Acier de renforcement (Fe 500)	46%	(Nishant and Saharan, 2022)
Farine de gluten de Maïs	/	Acides aminés	Mortier + 3% NaCl	PCO PPD MEB IRTF	Armature d'acier	/	(Zhang et al., 2022)
Feuilles de Fatsia japonica	Extraction aqueuse de 10 g de poudre dans 200 mL d'eau désionisée à 363 K	Hydrates de carbone	SSPB : 0,07 g/l Ca(OH) ₂ + 8 g/l NaOH + 33 g/l KOH + 35 g/l NaCl	PPD SIE MEB IRTF	Acier au carbone	91,2%	(Wang et al., 2023)
Racine de Réglisse	Broyage + Tamisage + Agitation dans l'eau à 70 °C pendant 3 h	/	SSPB : Ca(OH) ₂ à sat. + 3 M KOH + 0,1 M NaOH + 1% de NaCl	PCO SIE	Acier au carbone (B500)	/	(Naderi et al., 2024)

(Glycyrrhiza glabra)	La solution a été filtré et étuvé pendant 24 h à 60°C		Mortier + 1,25% CaCl ₂	PPD			
Fruit de la mangue	30 g de mangue séchée + 1000 ml d'eau déminéralisée Filtration après malaxage à 80°C pendant 24h Centrifugation à 5000 tr/min pendant 5 min + Séchage à 75°C de 24h	[Ca(acide gallique) ₃] ⁺² et [Ca(acide gallique) ₄] ⁺²	SSPB : 4 g/L NaOH + 1,6 g/L Ca(OH) ₂ + 7,2 g/L KOH + 0,5 g/L CaSO ₄ 3,5% NaCl	SIE PPD MEB IRTF TFD	Tôle d'acier (St12)	98 %	(Rahmani et al., 2024)
Extrait de biomasse végétale							
Déchets de canne à sucre	/	/	Béton exposé à l'aire libre, partiellement et totalement immergé dans l'eau	PCO PPD	Armature en acier doux	/	(Yaro et al., 2019)
Feuilles d'olivier (Olea europaea L.)	Extraction soxhlet de broyat pendant 6h par : méthanol, dichlorométhane, acétate d'éthyle et hexane séparément	Phénols et Flavonoïdes	SSPB: 0,1 M NaOH + 0,5 M NaCl	SIE PPD M-S	Acier doux	91,91% (Méthanol)	(Ben Harb et al., 2020)

Déchets feuilles de platane (Platanus acerifolia)	Extraction de 4 g de poudre + 25 ml NaOH aq (0,1 mol/L) pendant 1h Exposition à 70°C pendant 23h après l'ajout de l'éthanol Traitement par ultrasons + Filtration + Evaporation	5,8-Dihydroxy-2-(2-phényléthyl) chromone, Astragaline, Cyclo-(Phe-Phe), Buddlénoïde A, Cyclo-(Tyr-Leu), Acide docosanoïque, Hyperosid, Licochalcone A, Pinocembrine et Procyanidine B1	SSPB: Ca(OH) ₂ à sat.	SIE PPD RPL TFD	Barre d'acier (HPB235)	/	(Liu et al., 2020)
Bagasse de canne à sucre	Tamisage + Broyage	/	SSPB : phase aqueuse soluble d'un mortier	PCO SIE PPD MEB	Acier de renforcement	/	(Gromboni et al., 2021)
Poussière de fibre de coco	Extraction de la poussière de fibre de coco dans l'eau distillée pendant 72 heures + Filtration	Alcaloïdes : Morphine, Strychnine et Quinine. Flavonoïdes : Catéchine et Apigénine.	SSPB : 34 g KOH + 25 g NaOH + Ca(OH) ₂ à sat. + 3,5 % NaCl Béton + 3,5 % NaCl	PCO SIE PPD IRTF	Barre d'armature traitée thermomécaniquement	95%	(Ramesh et al., 2021)
Pinus resinosa (cône de conifère)	Lavage + Broyage	Composés phénoliques, Alcaloïdes, Terponoïdes, Stilbènes, Lignines, Polysaccharides, et Glycosides.	SSPB : 8,33 g/L NaOH + 3,36 g/L KOH + Ca(OH) ₂ à sat. + 49,46 g/L NaCl	SIE TFD	Acier au carbone	81,2%	(Subbiah et al., 2021)

Biomasse de noyaux d'olive	Le matériau a été séché, brûlé et broyé.	/	Béton + 3,5% FeCl ₃	PCO SIE MEB	Tige d'acier	/	(Ech-chebab et al., 2022)
Poussière de fibre de coco	150 g de poudre broyé + 1 L d'eau désionisée + 1 L d'éthanol pendant 72 h Filtration + Séchage	Cellulose, Lignine, Hémicellulose, Cire, Saponines, Flavonoïdes Et tannins.	SSPB : 0,3 M Ca(OH) ₂ + KOH et NaOH avec un rapport de 4:1 + une addition de 0,02 M NaCl	PCO SIE RPL IRTF	Acier au carbone (Q235)	90 %	(Liu et al., 2024)
<p>SSPB : Solution Simulant les Pores du Béton ; PCO : Potentiel à Circuit Ouvert ; RPL : Résistance de Polarisation Linéaire ; PPD : Polarisation Potentio-Dynamique ; SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique ; M-S : Mott schottky ; V.C : voltamétrie cyclique ; MEB : Microscope Electronique à Balayage ; ATG : Analyse thermogravimétrique ; IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ; TFD : Théorie Fonctionnelle de la Densité</p>							

Le tableau I.1 résume également les données relatives au thème d'intérêt dont les différents solvants utilisés pour l'extraction, les composants phytochimiques, le type d'acier, l'efficacité de l'inhibition, le milieu d'étude et les tests réalisés.

I.3.2.1 Type de métal utilisé

En ce qui concerne le type de métal qui doit être protégé contre la corrosion, l'acier au carbone apparaît dans la majorité des recherches mentionnées. Cet acier est le plus utilisé au monde, avec une production mondiale en 2023 estimée à 158,5 millions de tonnes, selon l'association mondiale de l'acier². Ce fait est dû à son prix relativement faible et à ses propriétés mécaniques particulières.

I.3.2.2 Milieu d'étude

On constate que le nombre d'études traitant l'utilisation d'extraits de la biomasse végétale comme inhibiteurs de corrosion verts en milieux alcalins est relativement limité par rapport à d'autres extraits de plante. Ce manque a orienté nos recherches dans la direction de ces produits résiduels, qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices.

L'ajout d'inhibiteurs verts à la matrice cimentaire reste pratiquement peu répandu dans la littérature, ce qui est d'autant plus intéressant pour les travaux qui peuvent être menés sur le sujet dans le cadre de la présente recherche.

I.3.2.3 Techniques de contrôle de la corrosion

Les méthodes électrochimiques telles que la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la polarisation potentiodynamique (PPD) sont quelques-unes des approches utilisées par plusieurs auteurs pour étudier le comportement d'inhibition de la corrosion. Dans ces techniques, l'efficacité inhibitrice (EI%) est évaluée sur la base de la mesure de la corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur selon l'équation I.1 :

$$EI = \left[1 - \frac{u}{u_0} \right] \times 100 \quad \text{Eq. I.1}$$

² <https://worldsteel.org/media-centre/press-releases/2024/march-2024-crude-steel-production/>, consulté le 13/05/2024.

Où, u_0 et u représentent les résultats trouvés en absence et en présence de l'inhibiteur testé par les différentes méthodes électrochimiques utilisées.

Entre-temps, les analyses de caractérisation microstructurale comme la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) ainsi que la théorie Fonctionnelle de la Densité (TFD) ont également été adoptées avec succès. Toutes ces techniques sont été effectivement appliquées dans notre étude.

I.3.2.4 Méthodes d'extraction des composants phytochimiques

De nombreux auteurs préfèrent travailler sur des parties particulières de plantes à savoir, les feuilles, les écorces, les peaux, les fruits et les racines, au lieu d'utiliser toute la plante (Ghoreishiamiri et al., 2020, Ramesh et al., 2021, Naderi et al., 2024, Rahmani et al., 2024).

La figure I.7 mentionne les éléments phytochimiques couramment présentes dans les plantes pouvant avoir un impact majeur sur la corrosion, notamment les flavonoïdes, les tanins, les acides aromatiques, les alcaloïdes et les saponines. Ces substances actives varient d'une plante à l'autre et dans une même partie de plante (Miralrio and Espinoza Vázquez, 2020, Verma et al., 2023).

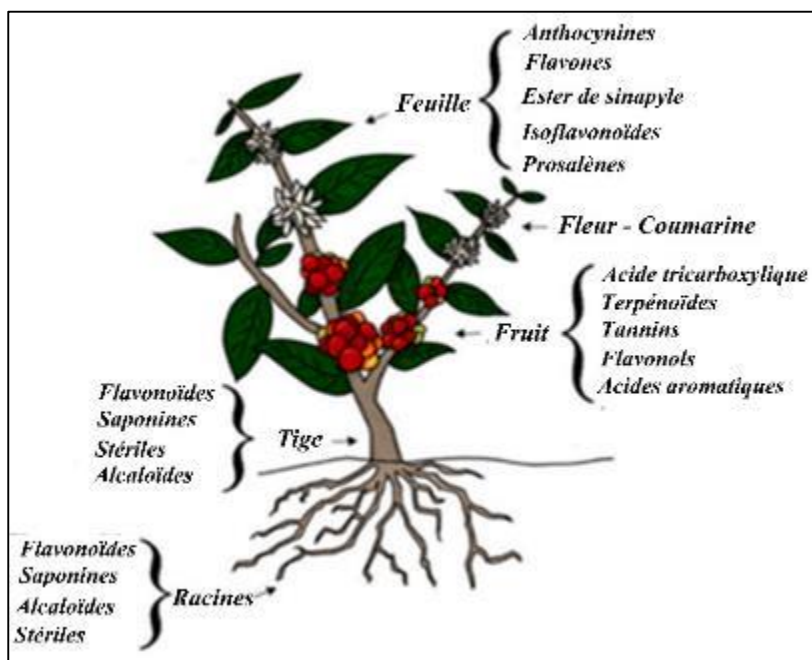


Figure I.7 : Les différentes parties de la plante et leurs principaux substances phytochimiques (Verma et al., 2023).

La plupart des articles analysés dans le tableau I.1 portent sur l'utilisation des extraits de feuilles de plantes comme inhibiteur de corrosion verts. Cette sélection se justifie par leur nature renouvelable, leur facilité d'extraction par des méthodes peu coûteuses, leur aspect biodégradable et leur richesse en composés phytochimiques (Verma et al., 2018).

Il convient de noter que certaines études relatives aux extraits de biomasse végétale ont mis en évidence l'importance non seulement d'utiliser des sources durables, mais aussi de sélectionner des déchets et de les utiliser comme source bon marché de différentes substances actives (Ben Harb et al., 2020, Liu et al., 2020, Gromboni et al., 2021).

L'extraction par solvant est la technique la plus couramment utilisée pour extraire les substances chimiques actives des plantes ou de leurs parties (Salleh et al., 2021, Zakeri et al., 2022). Le solvant est utilisé pour perforer le tissu végétal, qui absorbe alors le composé phytochimique requis pour être extrait par la suite (McDowell and Bazan, 2017). Ce processus est connu sous le nom d'extraction par solvant.

Les solvants les plus souvent et les plus largement utilisés par les différents chercheurs mentionné pour extraire un plus grand nombre de substances phytochimiques sont l'éthanol (Asipita et al., 2014), le méthanol (Palanisamy et al., 2018) et l'eau distillée (Zhang, 2021).

Cependant, l'utilisation des solvants organiques tels que le méthanol et l'éthanol pour l'extraction pourrait être remise en question car ils sont relativement chers et plus toxiques que l'eau (Hartonen and Riekkola, 2017). Malheureusement, certains composés phytochimiques ne peuvent être extraits qu'à l'aide des alcools et, dans ces cas, les extractions doivent être réalisées à l'aide d'un mélange de solutions organiques et aqueuses.

En général, la préparation d'un extrait implique la collecte du végétal, son nettoyage par lavage, séchage, broyage. Par la suite, le végétal réduit en poudre sera mise en contact avec un ou plusieurs solvants susmentionnés pendant une période prolongée. Après un filtrage du liquide, une évaporation du filtrat dans une étuve pour éliminer le solvant. L'extrait sec est récupéré, ce dernier sera utilisé comme inhibiteur de corrosion en le diluant à différentes concentrations (Fazal et al., 2022).

La température d'extraction est un autre paramètre important, puisque les températures élevées accélèrent la dégradation des substances phytochimiques et les températures basses réduisent la solubilité des composés actifs. En conséquent, les solvants, les températures d'extraction et le coût d'extraction doivent être parfaitement adaptés pour obtenir une concentration maximale de composés phytochimiques (Mo et al., 2016).

I.3.2.5 Mécanisme antioxydants des composants phytochimiques

Les substances phytochimiques trouvées dans l'extrait végétal possèdent différents centres riches en électrons qui peuvent agir en tant que des centres d'adsorption pendant les interactions entre l'acier et l'inhibiteur. Ces centres actifs sont constitués de groupes fonctionnels polaires tels que l'hydroxyle ($-\text{OH}$) et le carboxyle ($-\text{COOH}$), comme mentionnés dans le tableau I.2 (Verma et al., 2021).

Tableau I.2: Groupes fonctionnels polaires.

Groupe fonctionnel	Dénomination	Groupe fonctionnel	Dénomination
$-\text{OH}$	Hydroxyle	$-\text{NH}_2$	Amino
$-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$	Amine	$\text{C}=\text{O}$	Carbonyle
$-\text{NO}_2$	Nitro	$-\text{C}=\text{C}-$	-yne
$-\text{CONH}_2$	Amide	$-\text{S}=\text{O}$	Sulfoxyde
$-\text{COOH}$	Carboxyle	$-\text{P}-$	Phospho
$-\text{S}-$	Sulfure	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	Epoxyde

❖ Les composants phénoliques :

Les polyphénols sont l'un des groupes les plus variés et les plus courants dans le domaine des végétaux. Ils se distinguent par un anneau phényle et plusieurs groupes hydroxyles ($-OH$) (Gabsi et al., 2023). Il a été démontré que les polyphénols se dégradent rapidement à des températures supérieures à $70\text{ }^{\circ}C$, ce qui nécessite la sélection de températures d'extraction efficaces qui maintiennent la stabilité des composés phénoliques (Dzah et al., 2020, Havlíková and Míková, 1985, Silva et al., 2007).

Il existe de nombreuses familles de ces composés, notamment les phénols simples, les flavonoïdes, les tanins (Altemimi et al., 2017).

- (a) **Les Phénols et Acides Phénoliques** ont une structure chimique qui comporte un acide carboxylique.
- (b) **Les Flavonoïdes** sont des dérivés de la flavone, caractérisés par la présence de deux anneaux de benzène séparés par une unité de propane.
- (c) **Les Tanins** contiennent plusieurs anneaux aromatiques. Ils sont classés en deux parties : les hydrolysables et les condensés.

❖ Amines et Alcaloïdes

Les composés dont la structure comporte de l'azote sont couramment appelés amines ou alcaloïdes (Cseke et al., 2016).

- (a) **Les amines** incorporent généralement (mais pas toujours) l'azote dans une chaîne plutôt que dans une structure annulaire.
- (b) **Les alcaloïdes** intègrent fréquemment l'azote dans une structure annulaire dérivée d'un acide aminé. La majorité des alcaloïdes ont un pH alcalin et présentent généralement une activité optique.

Les composés phytochimiques peuvent être adsorbés par physisorption ou chimisorption ou par un mode d'adsorption mixte (Okeniyi et al., 2014, Ben Harb et al., 2020). L'adsorption chimique consiste à fixer une couche unique de molécules, d'atomes ou d'ions à la surface par des liaisons chimiques.

En revanche, l'adsorption physique utilise des forces électrostatiques « Van der Waals » pour créer des liaisons avec des chaleurs d'adsorption inférieures à celles de la chimisorption (Aslam et al., 2022). La chimisorption consiste généralement à donner les électrons libres et les électrons π des produits phytochimiques à l'orbitale (d) des atomes d'acier.

Néanmoins, L'acier chargé d'électrons provoque une répulsion inter-électronique, ce qui oblige ces électrons à se déplacer vers les orbitales non liées des molécules phytochimiques « rétro-donation » (Alrefaee et al., 2021).

La figure I.8 présente une illustration caractéristique du mécanisme de formation du film des inhibiteurs verts. Cette figure illustre le mode d'action des trois familles d'extraits de sources naturelles les plus fréquentes dans la littérature comme les phénols (Naderi et al., 2022a), et les acides aminés (Wang et al., 2019) les flavonoïdes (Ramesh et al., 2021).

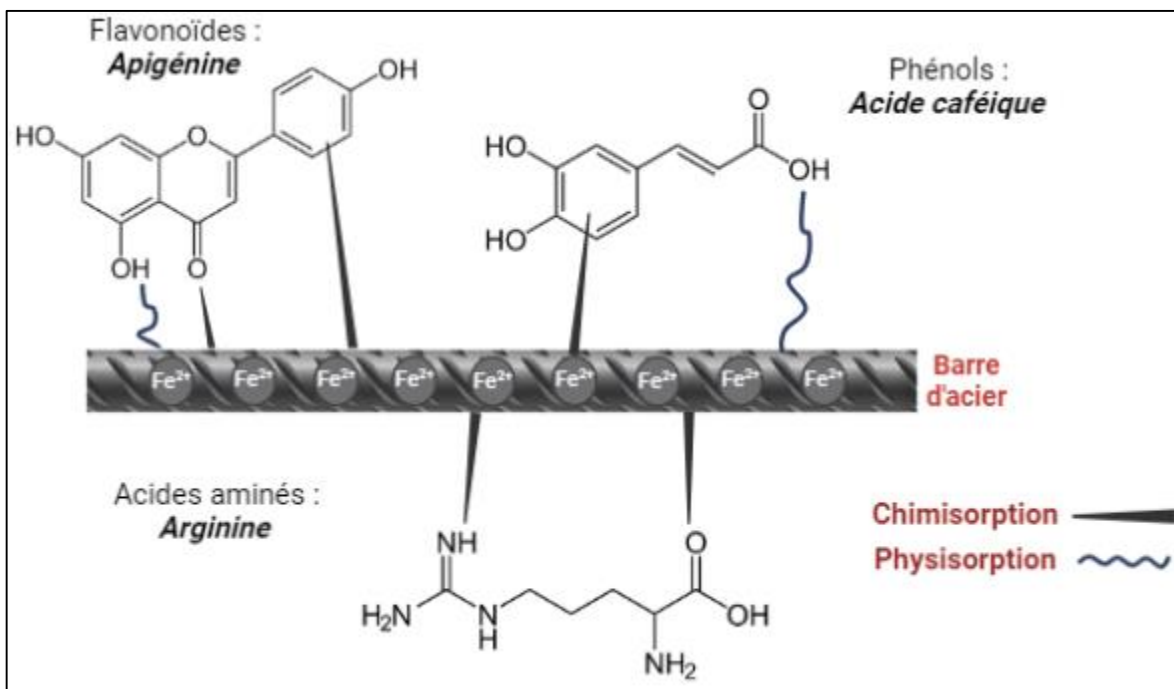


Figure I.8 : Schéma représentatif du phénomène d'adsorption des inhibiteurs naturels trouvé dans la littérature.

I.2.3 Choix de l'inhibiteur vert d'origine naturel

Il est essentiel de prendre en compte la répartition mondiale et la disponibilité commerciale des plantes au moment du choix de la préparation des extraits. Des recherches indiquent que certains extraits de plantes ornementales comme la *Bambusa Arundinacea* (Asipita et al., 2014) et d'herbes tel que *Lawsonia inermis* (Nishant and Saharan, 2022), montrent des applications prometteuses dans le domaine de la protection anticorrosion. Ces études sont d'un intérêt purement académique et ne sont pas directement applicables à l'échelle industrielle (Verma et al., 2023).

Conformément aux principes de la chimie verte, l'utilisation d'extraits d'arbres qui sont très répandus dans le monde entier sera à la fois plus économique et plus respectueuse de l'environnement que l'utilisation d'extraits de plantes ornementales (Anastas and Warner, 1998).

Pour résoudre le problème de la corrosion à l'échelle mondiale, les chercheurs sont encouragés à sélectionner des plantes ou du matériel végétal largement répandus, ce qui favorise leur commercialisation globale plutôt que limitée à une région spécifique (Verma et al., 2023).

Les grenades sont consommées sous forme de fruits ou de jus et sont largement cultivées dans diverses parties du monde. En raison de la demande mondiale continue, la production mondiale des grenades est estimée en légère augmentation à 2 millions de tonnes pour 2020 (Görgüç et al., 2022, Roukas and Kotzekidou, 2020, Shahkoomahally et al., 2021).

D'après les statistiques agricoles fournies par notre Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural (MADR), la production de grenade en Algérie a atteint 950000 de quintaux en 2020-2021 (MADR, 2021). De plus, au niveau de notre wilaya de Tlemcen, il a été produit 54000 de quintaux pour les grenades en 2019 (MADR, 2019).

Ces quantités produites annuellement sont destinées à la consommation publique en tant que matières premières pour l'industrie de transformation, notamment les jus de fruits. Cependant, d'énormes quantités de déchets de grenade sont générés en parallèle.

L'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) estime que 1,3 milliard de tonnes de nourriture sont jetées chaque année, uniquement des fruits et des

légumes (Andrade et al., 2019, Görgüç et al., 2022). Ces déchets alimentaires posent des problèmes croissants d'élimination et de pollution.

Pour ces raisons, des solutions respectueuses de l'environnement ont été proposées en utilisant les peaux de grenade comme inhibiteur naturel de corrosion dans des milieux acides (Behpour et al., 2012).

La peau de grenade (cf. figure I.9) est connue pour être une source riche en composés phénoliques. Notamment, les flavonoïdes ont une activité anti-oxydante significative, déjà utilisés dans les domaines des aliments fonctionnels, des cosmétiques et des produits pharmaceutiques (Bocco et al., 1998, Marsoul et al., 2020). Les peaux de grenade contiennent en outre une grande quantité de tanin, utilisable en tannerie et en teinture des tissus. Ces tanins sont considérés comme étant les meilleurs pour préparer un cuir de haute qualité (Dossin, 2019).



Figure I.9 : Peau de grenade

Par conséquent, il est possible de développer l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion verts tels que l'extrait de peau de grenade dans un milieu simulant les pores du béton afin de déterminer l'efficacité inhibitrice maximale.

I.4 Conclusion

Une vue globale des travaux récents portant sur les produits naturels employés comme inhibiteurs de corrosion verts dans les milieux alcalins a été présentée dans ce chapitre. La plupart de ces études ont utilisé des sources à forte valeurs ajoutée, mais nous pensons qu'il est nécessaire de tirer profit des déchets végétaux et des résidus organiques, souvent jetés dans l'environnement, dans le cadre d'une stratégie économique durable.

L'objectif de notre recherche est de valoriser les extraits obtenus à partir de produits résiduels de l'industrie agroalimentaire à savoir l'extrait de peau de grenade (EPG), en explorant la possibilité de la réutiliser en tant qu'inhibiteur de corrosion vert dans un environnement simulant les pores du béton exposé aux ions chlorure. Ces extraits sélectionnés ont déjà montré leur potentiel pour empêcher les ions chlorure d'accéder à la surface des armatures en milieu acide, grâce à leur teneur élevée en polyphénols, comme mentionné dans la section précédente.

Le chapitre suivant traitera, les différentes approches théoriques et expérimentales qui seront expliquées de manière approfondie, afin d'étudier le pouvoir inhibiteur de l'extrait de peau de grenade dans les environnements simulant les pores du béton contaminés par les chlorures.

Chapitre II : Techniques de mesure de la corrosion des armatures du béton – Etude bibliographique

II.1 Introduction

En vue d'appréhender l'impact des inhibiteurs naturels, comme l'extrait de peau de grenade, sur la corrosion des armatures du béton, nous allons effectuer une revue de la littérature montrant toutes les méthodes expérimentales et théoriques permettant d'évaluer l'efficacité de ces produits verts.

Le présent chapitre illustre dans une première partie l'intérêt des essais électrochimiques dans l'évaluation de l'efficacité inhibitrice contre la corrosion. Dans la deuxième partie, nous allons détailler des essais de caractérisation microstructurale pour souligner leur rôle en apportant des informations complémentaires aux techniques électrochimiques. En outre, la dernière partie montre comment la chimie quantique basée sur la TFD peut être utilisée pour confirmer le mode d'adsorption de molécules inhibitrices organiques sur la surface de l'acier.

II.2 Méthodes électrochimiques

Il est intéressant de noter que les mesures électrochimiques, telles que la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique (Zhang, 2021, Naderi et al., 2024), la résistance de polarisation linéaire (Asaad et al., 2018, Ghoreishiamiri et al., 2020), la polarisation potentiodynamique (Wang et al., 2023, Rahmani et al., 2024), la Mott-schottky (Etteyeb and Nóvoa, 2016) et la voltamétrie cyclique (Liu et al., 2016), sont largement effectuées pour évaluer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion naturels.

Ces techniques ont l'avantage d'être fiables et rapides en termes de temps et de mesure. Elles sont généralement réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat équipé d'un logiciel adapté et d'une cellule électrochimique à trois électrodes à savoir : une électrode de calomel saturée (ECS) est utilisée comme électrode de référence, une électrode en platine

agit comme contre-électrode et un l'échantillon d'acier ou un matériau cimentaire armé sert d'électrode de travail (Ahmed E S and Ganesh, 2022).

Les paramètres mesurés en présence et en absence de l'inhibiteur de corrosion vert comme la résistance de polarisation, peuvent être utilisés pour calculer l'efficacité inhibitrice (Miralrio and Espinoza Vázquez, 2020).

II.2.1 Potentiel à circuit ouvert

Au cours des mesures électrochimiques, il est important de tester le potentiel à circuit ouvert (PCO) sur un métal afin d'examiner la stabilité du dispositif cellulaire et de recueillir des informations sur les risques de corrosion (Ahmed E S and Ganesh, 2022). Le principe de cette technique est de mesurer le potentiel en volt ou millivolt par rapport à une électrode de référence, qui est l'électrode de calomel saturée (Figueira, 2017).

Conformément à la littérature (Sideris et al., 2005) et à la recommandation (ASTMC876-22, 2022), la distribution du potentiel de corrosion (E_{corr}) de la barre d'acier pourrait être classée en quatre niveaux : un risque de corrosion faible avec un $E_{\text{corr}} > -126$ mV, un niveau de corrosion faible à modéré pour -126 mV $> E_{\text{corr}} > -276$ mV, une corrosion élevée avec un $E_{\text{corr}} < -276$ mV et une corrosion sévère ($E_{\text{corr}} < -426$ mV).

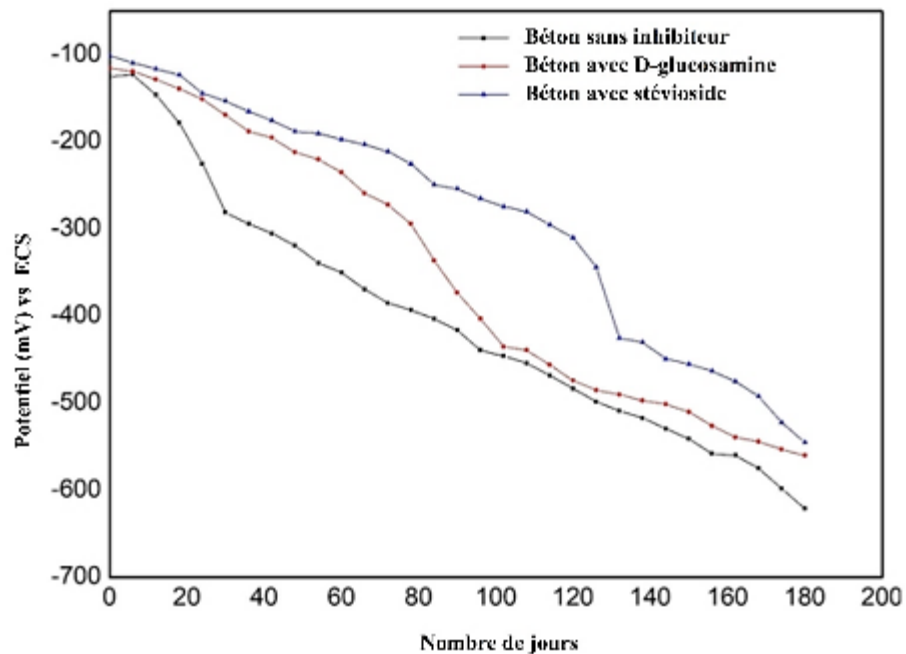


Figure II.1 : Evolution du potentiel à circuit ouvert (PCO) avec deux inhibiteurs de corrosion verts en présence des chlorures pendant 180 jours (Ramesh et al., 2022).

La figure II.1 montre le comportement du PCO dans le temps des armatures en acier insérées dans le béton sans et avec deux inhibiteurs naturels (Stéviolside et D-glucosamine) durant 180 jours d'exposition à une solution à 3,5 % de NaCl.

Le PCO de l'échantillon inhibé a montré une tendance plus positive que celui de l'échantillon sans inhibiteur à la fin de la durée d'exposition. Ceci indique que la probabilité d'apparition de la corrosion à l'interface armature/béton a été réduite par la présence des deux inhibiteurs (Ramesh et al., 2022).

II.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) consiste à mesurer la résistance de polarisation de manière non destructive (Marzorati et al., 2019). La SIE permet la détermination de l'impédance d'un système inhibé et non inhibé, en appliquant un potentiel faible et variant entre 5 et 50 mV, sur une plage de fréquences de 100 kHz à

10 mHz. Les résultats de cette analyse sont identifiés par des diagrammes de Nyquist et de Bode (Ahmed E S and Ganesh, 2022).

Wang et al. (2023) font partie des chercheurs qui ont travaillé sur l'étude de l'inhibition de la corrosion à l'aide de la méthode EIS. Ils ont testé l'effet de l'extrait de feuilles de *fatsia japonica* comme inhibiteur de corrosion naturel pour l'acier au carbone dans une SSPB contenant des chlorures. Les tracés de Nyquist et de Bode de la méthode SIE pour différentes concentrations d'extrait feuilles de *fatsia japonica* (cf. figure II.2).

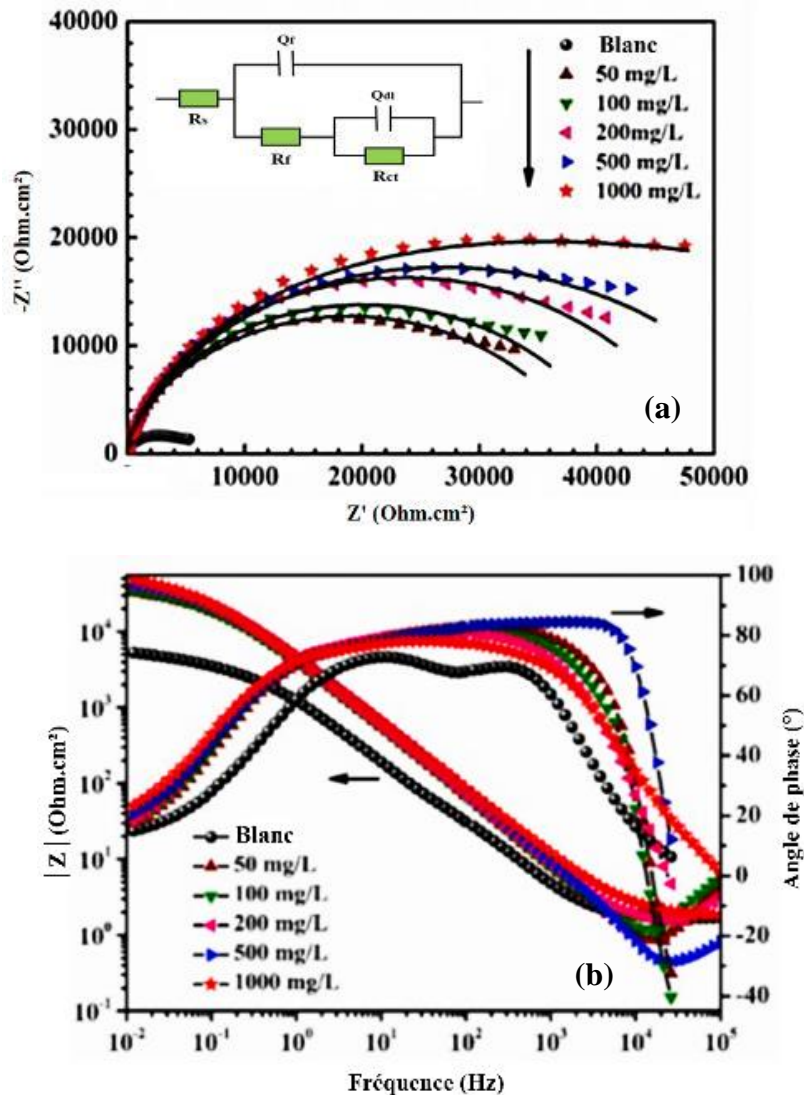


Figure II.2 : Tracés de Nyquist (a) et de Bode (b) de l'acier au carbone dans la SSPB contient du NaCl, sans et avec cinq concentrations de l'extrait de feuilles de *fatsia japonica* (Wang et al., 2023).

D'après la figure II.2a, le diamètre de l'arc capacitif a augmenté progressivement avec l'augmentation de la concentration de l'espèce vert inhibitrice par rapport à la solution témoin. Ce phénomène est lié à la formation d'un film passif sur la surface de l'acier.

Les courbes de Bode présentées dans la figure II.2b illustrent deux pics correspondant à la résistance de transfert de charge et à l'adsorption de molécules de l'inhibiteur sur la surface du métal.

Pour ajuster ces courbes obtenues, il est possible de construire un circuit électrique équivalent (CEE) modélisant l'interface entre le métal et la solution. Dans le circuit de la figure II.2a, un élément à phase constante (CPE exprimé par Q ($F.cm^{-2}.s^{-1}$)) est utilisé.

Ce type de circuit est composé de R_s qui représente l'impédance du SSPB, la résistance du film passif est R_f , Q_f est la capacité de l'interface acier/film passif. En outre, R_{ct} est lié à la résistance de transfert de charge de l'acier et Q_{dl} désigne la capacité de la double couche associée à l'acier/solution (Wang et al., 2023).

L'élément à phase constante (CPE) peut être calculé à partir de son impédance qui est donnée par l'équation II.1 :

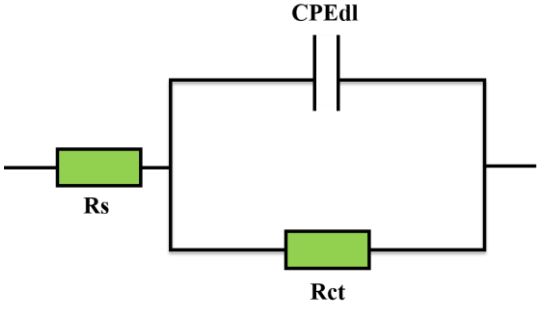
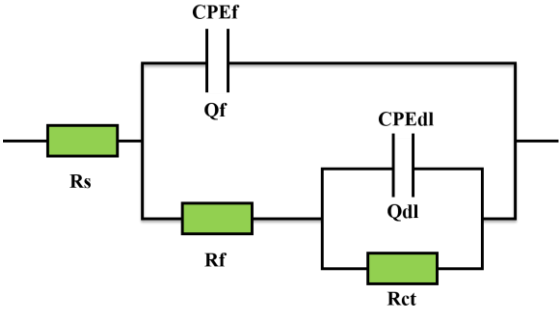
$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad \text{Eq. II.1}$$

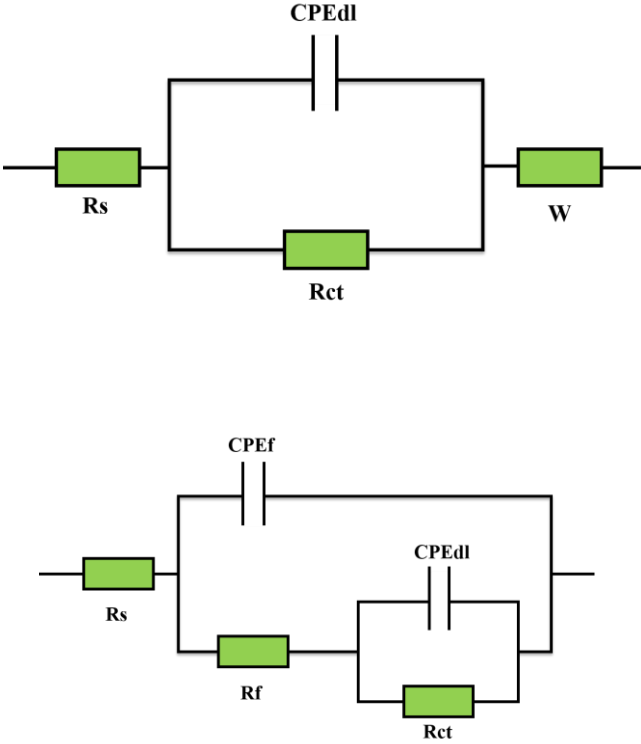
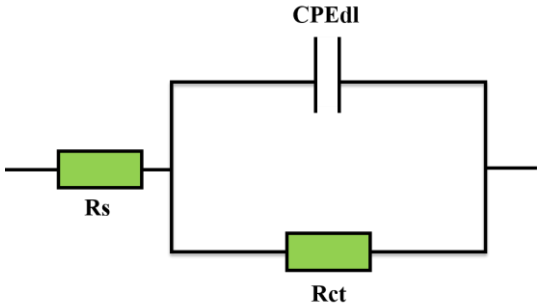
Où, j est le nombre imaginaire et ω correspond à la fréquence angulaire. L'indice de dispersion n du CPE offre des informations sur le degré d'hétérogénéité de la surface de l'électrode de travail, qui varie entre les valeurs -1 et 1 (Li and Deng, 2012).

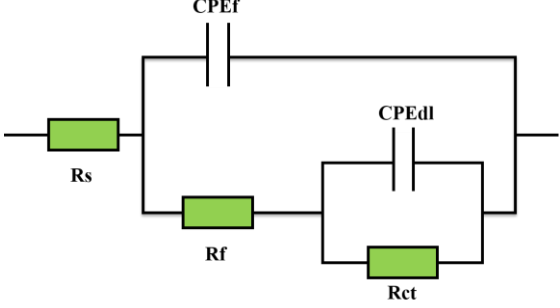
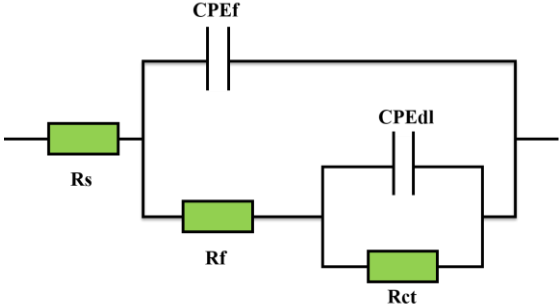
Il est important de souligner que CPE peut se comporter comme : une résistance (R) lorsque n vaut 0, une capacité (C) pour une valeur $n = 1$, une impédance de Warburg (W) ou une inductance (L) dans le cas d'un n respectivement équivalent à 0,5 et -1 (Umoren et al., 2018).

Les schémas des circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés pour décrire la réponse électrochimique du métal en interaction avec une solution simulant les pores de béton, contenant des inhibiteurs de corrosion d'origine naturels, sont présentés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Synthèse bibliographique des circuits électriques équivalents appliqués aux travaux de plusieurs inhibiteurs de corrosion naturels en milieu alcalin.

Milieu d'étude	Produit naturel utilisé	Circuit électrique équivalent (CEE)	Référence
NaOH	4,5-dihydroxy-4,5-di-p-tolyimidazolidine-2-thione (DHDIT)		(Berdimurodov et al., 2021)
Phase aqueuse soluble d'un mortier	Extrait de bagasse de canne à sucre		(Gromboni et al., 2021)

<p>NaOH + KOH + CaO</p>	<p>L-Arginine</p>		<p>(Singh et al., 2021)</p>
<p>NaOH + KOH + Ca(OH)₂ à saturation</p>	<p>Extrait de racine de réglisse</p>		<p>(Naderi et al., 2022b)</p>

<p>Ca(OH)₂ + KOH + NaOH</p>	<p>Extrait de poussière de fibre de coco</p>		<p>(Liu et al., 2024)</p>
<p>NaOH + Ca(OH)₂ + KOH + CaSO₄</p>	<p>Extrait de fruit de la mangue</p>		<p>(Rahmani et al., 2024)</p>

Nous pouvons remarquer de ce tableau que l’approche SIE permet d’expliquer le processus d’action du produit testé par deux formes (Bommersbach et al., 2006). La première est une simple adsorption sur l’électrode de travail caractérisée par un CEE de Randles comme dans le cas de l’inhibiteur de corrosion DHDTIT (Berdimurodov et al., 2021). La deuxième est la création d’une couche tridimensionnelle à l’interface métal/solution représentée par un CEE à deux constantes de temps à titre d’exemple l’extrait de poussière de fibre de coco (Liu et al., 2024).

La valeur de l’efficacité inhibitrice (EI) résultant de la mesure de spectroscopie d’impédance électrochimique se calcule comme indiqué dans l’équation (II.2) suivante (Shalabi and Nazeer, 2019) :

$$EI(\%) = \left[1 - \frac{R_{p0}}{R_p} \right] \times 100 \quad \text{Eq. II.2}$$

Où R_p et R_{p_0} (ohm.cm^2) sont les résistances de polarisation en absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement. De plus, R_p est la somme de la résistance de transfert de charge R_{ct} et la résistance du film formé à la surface de l'acier (R_f).

II.2.3 Polarisation potentiodynamique

La polarisation potentiodynamique (PPD) est une méthode destructive basée sur l'estimation du courant de corrosion en variant la valeur du potentiel appliqué à une électrode de travail (Esmailzadeh et al., 2018). Dans cette technique, les courbes de polarisation sont analysées par l'intersection des droites de Tafel (cf. figure II.3) pour obtenir le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité du courant de corrosion (I_{corr}) et les pentes de Tafel cathodique (β_c) et anodique (β_a) (Naderi et al., 2022b).

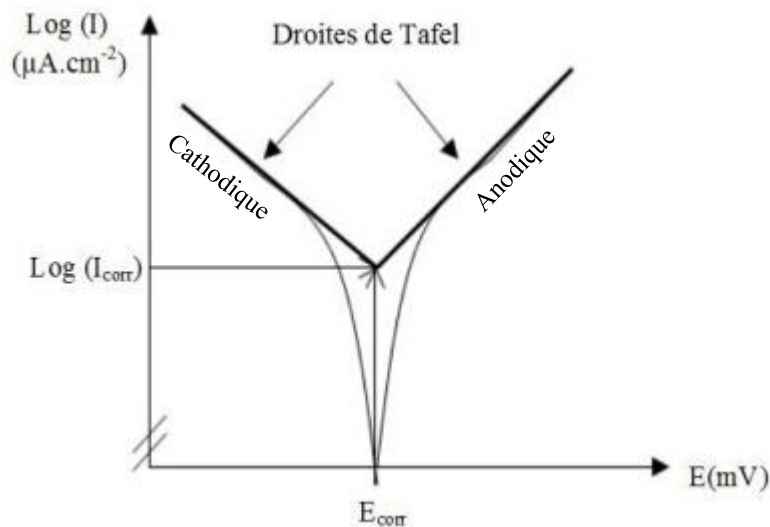


Figure II.3 : Courbes de polarisation (droite de Tafel cathodique et anodique), (Hassoune, 2018).

Par ailleurs, le taux de corrosion (V_{corr}) et l'efficacité inhibitrice (EI%) provenant de la mesure du PPD peuvent être calculés comme indiqué dans les équations suivantes :

$$V_{corr}(\text{mm/an}) = \frac{0,00327 \times A \times I_{corr}}{n \times D} = 0,0116 \times I_{corr} (\mu\text{A}/\text{cm}^2) \quad \text{Eq. II.3}$$

Où, A correspond à la masse atomique du fer (55,845 g/mol), n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction de corrosion, soit 2 pour le fer et D désigne la densité du fer (7,85 g/cm³), (Zhang et al., 2019).

$$EI(\%) = \left[1 - \frac{I_{corr}}{I_{corr_0}} \right] \times 100 \quad \text{Eq. II.4}$$

Où I_{corr} et I_{corr_0} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) sont les densités de courant de corrosion en présence et en l'absence de l'inhibiteur, respectivement (Zhang, 2021).

Le tableau II.2 montre une classification des conditions des armatures de construction en fonction des valeurs I_{corr} et V_{corr} effectuées par Andrade and Alonso. (2004).

Tableau II.2 : Valeurs I_{corr} et V_{corr} liées à la durée de vie de l'armature (Andrade and Alonso, 2004).

Densité du courant de corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Taux de corrosion (mm/an)	Etat de corrosion
$I_{corr} > 1$	$V_{corr} > 0,01$	Très élevé
$0,5 < I_{corr} < 1$	0,005 – 0,01	Modéré à élevé
$0,1 < I_{corr} < 0,5$	$0,001 < V_{corr} < 0,005$	Faible à modéré
$I_{corr} \leq 0,1$	$V_{corr} \leq 0,001$	Passif

Les résultats de certains travaux réalisés sur le comportement protecteur de différents produits naturels en tant qu'inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans des milieux alcalins contenant des chlorures, en utilisant des mesures de polarisation potentiodynamique, sont présentés dans le tableau II.3

Tableau II.3 : Synthèse bibliographique sur les paramètres de PPD pour divers inhibiteurs de corrosion naturels en milieu alcalin.

inhibiteur naturel	Balayage du potentiel (mV)	Densité de courant de corrosion ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		Mécanisme d'action	EI (%)	Référence
		Sans inhibiteur	Avec inhibiteur			
Extrait de feuilles d'Olea europaea par le méthanol	± 500	28,4	2,3	Mixte avec une prédominance anodique	91,9	(Ben Harb et al., 2020)
Extrait de feuilles de Davidia involucre	/	62	3	Mixte	96	(Zhang, 2021)
Trans-1,4-polyisoprene (écorce et feuilles d'Eucommia)	± 300	20,94	3,04	Mixte	85,48	(Liu, 2022)
Succinate de sodium ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$)	± 20	2,12	0,27	Mixte	77	(Mohamed et al., 2022)
Extrait de la racine de réglisse	± 300	32	8,3	Mixte	80	(Naderi et al., 2022b)
Extrait de feuilles de Fatsia japonica	± 250	4,2	0,5	Anodique	88,1	(Wang et al., 2023)
Extrait de fruit de mangue	± 250	1,41	0,13	Mixte avec une prédominance anodique	91	(Rahmani et al., 2024)

Le tableau II.3 indique que la présence d'inhibiteurs de corrosion verts peut réduire la valeur de la densité du courant de corrosion par rapport aux échantillons non inhibés, montrant des pouvoirs d'inhibition allant de 77 à 96 %. Cela a été traduit par la création d'une couche de molécules adsorbées sur la surface du métal, empêchant de manière significative le phénomène de corrosion (Wang et al., 2023, Liu, 2022).

Pour classer un inhibiteur comme anodique, cathodique ou mixte, il convient d'examiner le décalage relatif du potentiel de corrosion dans la direction positive, négative ou inchangée respectivement en présence de l'inhibiteur comparativement à celui de l'échantillon de référence.

Les auteurs Ramesh et al. (2021) ont travaillé sur l'inhibition par l'extrait de poussière de fibre de coco sur la corrosion des barres d'acier dans des solutions simulant les pores du béton contenant du NaCl.

À partir des mesures de polarisation présentées dans la figure II.4, un inhibiteur de type mixte avec prédominance cathodique, a été identifié en raison du déplacement de E_{corr} à des valeurs plus négatives et de la réduction de I_{corr} lors de l'ajout de l'extrait de poussière de fibre de coco.

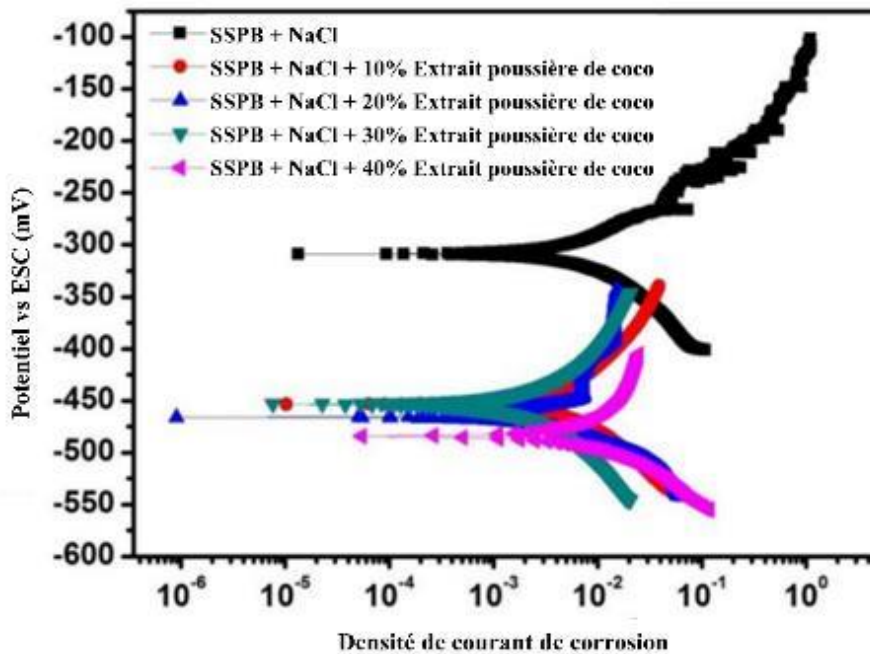


Figure II.4 : Tracés de Tafel de l'acier au carbone dans la SSPB contenant des chlorures, sans et avec quatre concentrations de l'extrait de poussière de fibre de coco (Ramesh et al., 2021).

II.2.4 Résistance de polarisation linéaire

La résistance de polarisation linéaire (RPL) est une autre technique non destructive qui permet de mesurer le taux de corrosion en appliquant un potentiel compris entre 20 et 30 mV (Andrade and Alonso, 2004, ASTM G59-97, 2020). Elle repose sur la relation inverse entre la résistance à la polarisation (R_p) et la densité du courant de corrosion (I_{corr}), appelée équation de Stern-Geary (Stern and Geary, 1957), comme montré dans l'équation II.1.

$$I_{corr}(\mu A/cm^2) = \frac{B}{R_p} \quad \text{Eq. II.5}$$

Où, B est la constante de Stern-Geary, supposée être 26 mV à l'état actif ou corrodé et 52 mV à l'état passif (Andrade, 2018).

La performance de quatre extraits de déchets de platane (PAL) sur l'inhibition de la corrosion des barres d'acier dans une solution saturée de $Ca(OH)_2$ a été suivi par Liu et al. (2020), en utilisant l'essai de la polarisation linéaire.

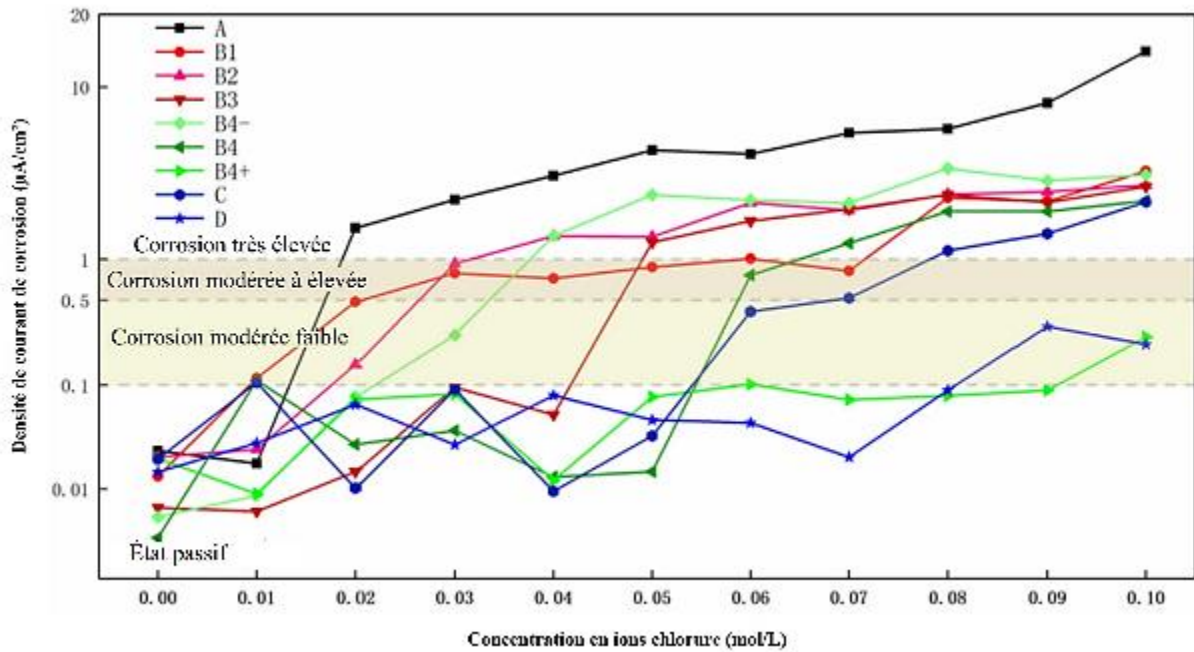


Figure II.5 : Evolution de la densité de courant de corrosion pour neuf systèmes mesurés à partir de RPL (Liu et al., 2020).

La figure II.5 présente l'évolution de la densité de courant de corrosion en fonction de la concentration des ions chlorures pour les neuf systèmes testés, à savoir : sans inhibiteur (A), 3% d'extrait PAL 1, PAL 2 et PAL 3 (B1, B2 et B3), et 1%, 3% et 5% d'extrait PAL 4 (B4-, B4 et B4+). Ainsi que, 3% DMEA et 1% nitrite de sodium (C et D). Ce travail a montré que l'extrait PAL 4 a été le plus efficace par rapport aux autres extraits, arrivant juste après le nitrite de sodium. En outre, le pouvoir anticorrosif de cet extrait a augmenté en fonction de sa concentration, ce qui a permis de décaler la valeur seuil du chlorure (0,02 à 0,1 mol/L). En revanche, les valeurs seuils du chlorure ont été de 0,06 mol/L pour le DMEA et 0,09 mol/L pour le nitrite de sodium.

Argiz et al. (2022), ont étudié l'acide ascorbique en tant qu'inhibiteur de corrosion vert sur l'acier renforcé dans des mortiers contaminés par les chlorures. Les données relatives aux densités de courant de corrosion en fonction du temps d'exposition aux ions de chlore sont illustrées dans la figure II.6.

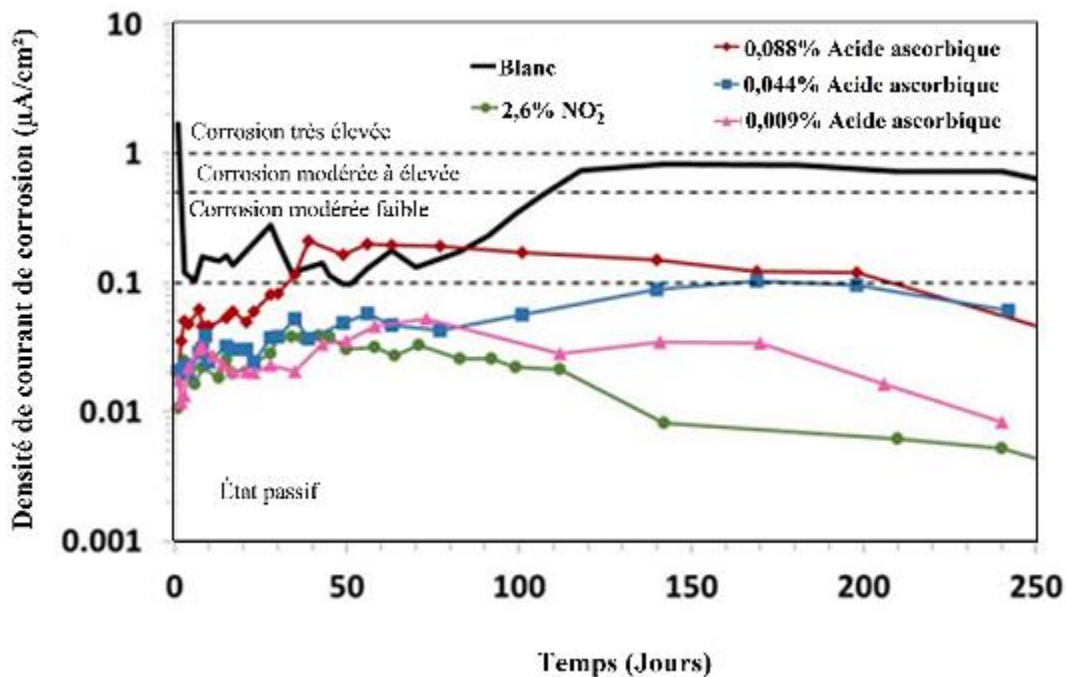


Figure II.6 : Évolution de la densité de courant de corrosion pour l'acier dans les mortiers exposés aux chlorures à long terme (Argiz et al., 2022).

Il a été constaté que plus le dosage en acide ascorbique (AA) est faible, plus la capacité de résistance à la corrosion est importante. Par ailleurs, l'ajout de petites quantités d'acide ascorbique (0,009%) a montré un effet protecteur similaire à celle du nitrite (NO_2^-), ce qui est valable pour une longue période allant jusqu'à huit mois.

II.2.5 Isothermes d'adsorption des inhibiteurs de corrosion naturels

Les composés naturels peuvent inhiber la corrosion en adsorbant leurs molécules organiques en une ou plusieurs couches, qui remplacent les molécules d'eau à l'interface métal/solution (Thomas et al., 2020).

Afin de comprendre la nature du processus d'adsorption, différents modèles d'isothermes d'adsorption ont été utilisés pour ajuster les résultats de l'efficacité des inhibiteurs (Vaszilcsin et al., 2023, Li et al., 2022), notamment :

$$\text{L'isotherme d'adsorption de Freundlich : } \theta = K_{ads} \times C_{inh}^{1/n} \quad \text{Eq. II.6}$$

$$\text{L'isotherme d'adsorption de Temkin : } \exp(-2\alpha\theta) = K_{ads} \times C_{inh} \quad \text{Eq. II.7}$$

$$\text{L'isotherme d'adsorption de Frumkin : } \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2\alpha\theta) = K_{ads} \times C_{inh} \quad \text{Eq. II.8}$$

$$\text{L'isotherme d'adsorption de Langmuir : } \frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads} \times C_{inh} \quad \text{Eq. II.9}$$

Avec, θ signifie le degré de couverture de la surface, α est l'interaction entre les molécules d'inhibiteur naturel, K_{ads} la constante d'équilibre d'adsorption et C_{inh} représente la concentration de l'inhibiteur naturel.

L'isotherme d'adsorption la plus valable permet de relier la concentration de l'inhibiteur de corrosion au degré de couverture de la surface, avec un coefficient de régression (R^2) proche de 1, montrant la formation d'un film passif grâce à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur vert sur la surface de l'acier.

Selon des travaux antérieurs (Okeniyi et al., 2014, Zhang et al., 2019, Anitha et al., 2019, Hassoune et al., 2018, Brix et al., 2022, Berdimurodov et al., 2021), l'isotherme de

Langmuir s'est avéré le modèle le mieux adapté pour la plupart des inhibiteurs de corrosion naturels étudiés.

La constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) obtenue de l'isotherme d'adsorption est appliquée pour calculer la valeur de l'énergie libre de Gibbs (ΔG_{ads}). Ce paramètre thermodynamique est un critère inapproprié pour distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique en raison de diverses hypothèses (Kokalj, 2021, Umoren et al., 2022, Walczak et al., 2019).

En outre, certains chercheurs affirment que les inhibiteurs de corrosion naturels contenant plusieurs composants tels que les extraits de plantes ou la biomasse, ont des masses moléculaires inconnues. Il est donc impossible de déterminer les paramètres thermodynamiques comme la valeur de ΔG_{ads} (Fernandes et al., 2019, Fernandes et al., 2020, Liao et al., 2017, de Assunção Araújo Pereira et al., 2012).

II.2.6 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (V.C) a été utilisée en particulier dans le domaine de l'inhibition de la corrosion, afin d'analyser et de comprendre le phénomène d'adsorption des molécules d'inhibiteurs verts sur la surface du métal (Bommersbach, 2005). La technique V.C permet d'appliquer à l'électrode de travail un potentiel variable avec une vitesse de balayage constante, dans les deux sens (aller et retour) entre deux limites choisies et le courant obtenu peut-être enregistré en un ou plusieurs cycles (Bakirhan et al., 2017).

Le diagramme du courant en fonction du potentiel est connu sous le nom de voltammogramme cyclique, caractérisé par la présence de plusieurs pics correspondant à différents processus électrochimiques (Climent and Feliu, 2018).

En ce qui concerne le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans les solutions de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ contenant 3,5% NaCl, Liu et al. (2016) ont enregistré un voltammogramme cyclique sans et avec 10 mM de la cétone c-glycosidique à trois jours d'immersion, comme le montre la figure II.7.

D'après la figure II.7, la solution sans inhibiteur montre un pic anodique à -0,62 V, qui a été justifié par l'oxydation de Fe_3O_4 et la formation des espèces de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et/ou de

FeOOH. Dans le balayage cathodique, le pic de réduction des composés combinés est observé à $-0,97$ V. Lorsque l'inhibiteur a été ajouté, les pics correspondants ont totalement disparu, ce qui indique la grande stabilité de la couche passive formée par la cétone c-glycosidique.

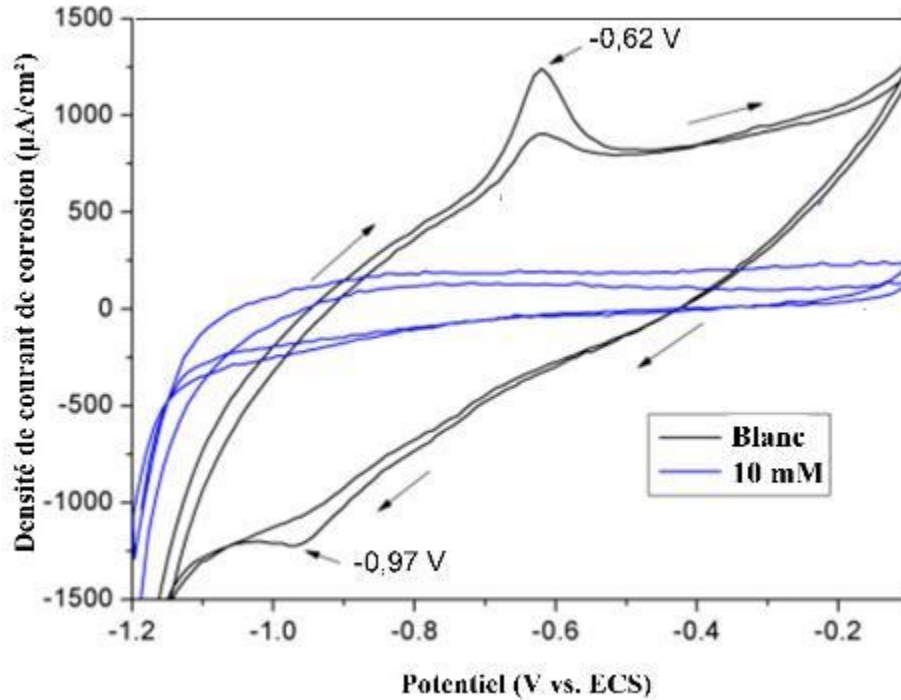


Figure II.7 : Courbes de V.C pour l'acier dans des solutions alcaline contenant de chlorure sans et avec la cétone c-glycosidique (Liu et al., 2016).

II.2.7 Mott Schottky

La technique Mott-Schottky (M-S) consiste à considérer que la couche passive formée sur la surface du métal fonctionne comme un semi-conducteur et permet donc de déterminer les caractéristiques anticorrosives relatives à la structure physico-chimique de la couche passive (Toor, 2011). Pour déterminer la répartition des charges à l'interface semi-conducteur/l'électrolyte, la capacité de la couche de charge d'espace (C_{sc}) est mesurée en fonction du potentiel appliqué (E), selon l'équation suivante (Dong et al., 2011) :

$$C_{sc} = \frac{-1}{(\omega Z'')} \quad \text{Eq. II.10}$$

Où, Z'' représente la partie imaginaire de l'impédance alternative et ω est la fréquence angulaire.

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs ont été obtenues à partir des tracés M-S sur la base de l'équation ci-dessus (Cai et al., 2021) :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e N} \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{e} \right) \quad \text{Eq. II.11}$$

Dans ce cas, ε est la constante diélectrique des films passifs (égale 12 pour l'acier au carbone), ε_0 est la perméabilité de la charge de l'espace libre ($8,854 \times 10^{-14}$ F.cm⁻¹), e est la charge électronique ($1,602 \times 10^{-19}$ C), et N est la densité du donneurs (N_D) ou d'accepteurs (N_A) pour le semi-conducteur de type n ou p, respectivement. En outre, E_{fb} est le potentiel de la bande plate, K est la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹) et T est la température absolue (°C).

Il convient de noter que N_D et N_A peuvent être obtenus à partir des pentes de courbes expérimentaux ($\frac{1}{C_{sc}^2}$ vs. E), tandis que E_{fb} provient de l'extrapolation pour $\frac{1}{C_{sc}^2} = 0$.

L'épaisseur de la couche de charge d'espace (W) pour un semi-conducteur de type n peut également être calculée par (Cheng and Luo, 2000) :

$$W = \left[\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{eN_D} \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{e} \right) \right]^{1/2} \quad \text{Eq. II.12}$$

La figure II.8 montre les courbes M-S du film passif formé sur la surface de l'acier au carbone immergé dans une SSPB contenant 0,5 M de NaCl, avant et après l'ajout de trois extraits plantes, à savoir : Eucalyptus Globulus (EG), Punica Granatum (PG) et Olea Europaea (OE). Toutes ces tracés M-S sont caractérisées par deux parties linéaires dont la pente positive indique le semi-conducteur de type n du film passif et l'autre pente négative signifie le semi-conducteur de type p. L'extrait de PG révèle la pente positive la plus élevée avec la densité de donneurs la plus faible ($N_D = 0,25 \times 10^{21}$ cm⁻³), prouvant une meilleure

inhibition de la corrosion par le développement d'un film passif plus résistant (Etteyeb and Nóvoa, 2016).

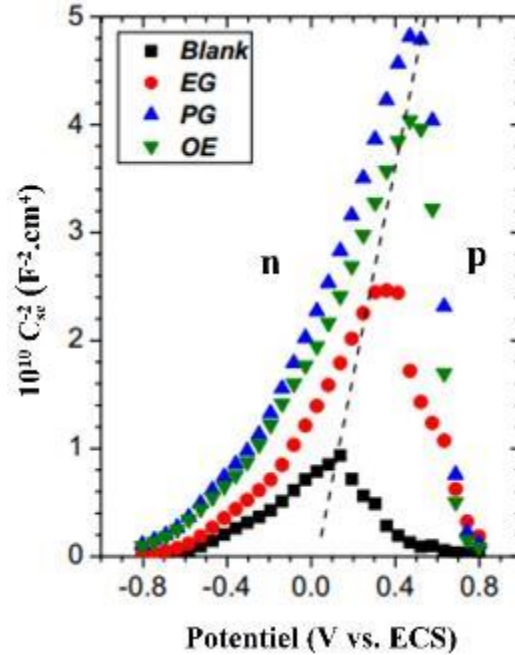


Figure II.8 : Tracés de Mott-Schottky de l'acier immergé dans la SSPB contaminé par les chlorures, sans et avec trois extraits de plantes (Etteyeb and Nóvoa, 2016).

II.3 Techniques de caractérisation microstructurale

Dans le domaine de l'inhibition de la corrosion des armatures du béton, les analyses microstructurales telles que la microscopie électronique à balayage, l'analyse thermogravimétrique et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sont utilisées pour étudier en détail les propriétés physiques, chimiques et morphologiques des surfaces d'acier et des matériaux cimentaires traitées avec des extraits végétaux.

II.2.1 Microscope électronique à balayage

La Microscopie électronique à balayage (MEB) fait partie des tests d'analyse de surface les plus couramment appliqués aux inhibiteurs de corrosion verts. Cette méthode est utilisée sur un échantillon d'acier soigneusement polis après immersion dans un milieu inhibée et

non inhibée, afin d'obtenir des images de haute résolution illustrant l'effet de l'inhibiteur naturel sur la rugosité de la surface métallique (Fazal et al., 2022).

Rahmani et al. (2024), ont étudié la morphologie de surface des échantillons d'acier après immersion dans des solutions simulant les pores de béton contenant du NaCl, en présence et en l'absence d'un inhibiteur à base d'extrait de fruit de mangue. Selon la figure II.9a, l'image MEB présente une surface endommagée avec un dépôt de produits de corrosion, en raison des attaques agressives du milieu. En revanche, la surface protégée par l'extrait de fruit de mangue (cf. figure II.9b) est parfaitement lisse, ce qui indique l'existence d'une barrière de molécules inhibitrices absorbées.

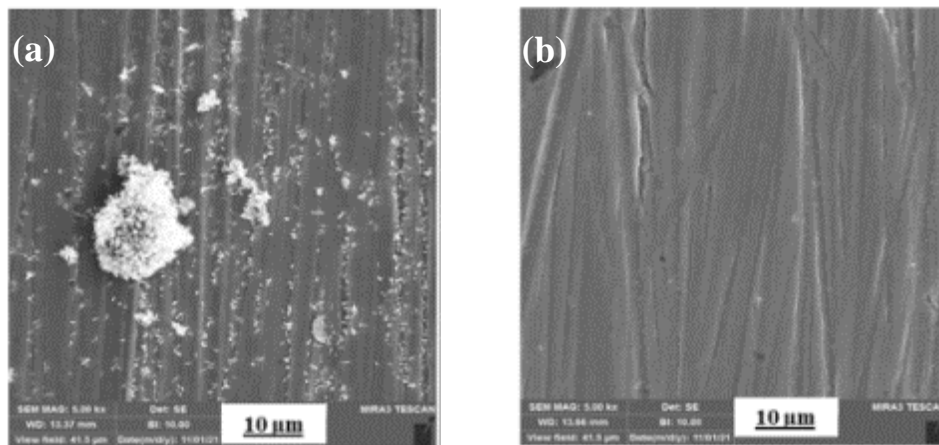


Figure II.9 : Images MEB des surfaces d'acier exposés à des SSPB contaminés par les chlorures, sans (a) et avec (b) l'extrait de fruit de mangue (Rahmani et al., 2024).

II.2.2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode thermique complémentaire utilisée pour étudier la stabilité thermique et la composition des matériaux. Elle permet de suivre l'évolution de la masse dans un échantillon en fonction de la température en atmosphère contrôlée (Benosman, 2010). Les données obtenues sont généralement représentées sous

la forme d'une courbe thermogravimétrique (TG) et de sa dérivé (DTG), ce qui facilite l'observation des pertes de poids et la détermination des phases caractéristiques.

Cette technique peut nous amener à distinguer les composants organiques d'un extrait de plante ou de biomasse qui participent à l'inhibition de la corrosion. Dans l'analyse thermogravimétrique réalisée par (Motamedi et al., 2018) sur la poudre d'un extrait de feuille d'orties, les tracés TG-DTG obtenus illustrent des pertes de masse à différentes plages de température comme mentionnés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Caractérisation des éléments organiques par l'analyse ATG (Motamedi et al., 2018).

Perte de masse (%)	Température (°C)	Désignation
8	160	Evaporation de l'eau adsorbée sur l'extrait utilisé
41	160 - 450	Décomposition des groupes fonctionnels OH, NH ₂ , COH et COOH
/	Jusqu'à 560	Décomposition des anneaux aromatiques

L'analyse ATG peut également être utilisée pour étudier l'influence d'un inhibiteur de corrosion à base d'extrait végétal sur la matrice cimentaire hydratée. Le diagnostic thermique des mortiers de ciment cité dans la littérature indique l'existence de plusieurs phases distinguées en fonction du niveau de température, comme suit (Asaad et al., 2018, Asaad et al., 2021, Argiz et al., 2022) :

- ✓ Perte de l'eau entre 25 et 120 °C liée à la déshydratation de silicate de calcium hydraté (C-S-H) et de l'ettringite (AF_t).
- ✓ Perte de masse entre 400 et 550 °C associée à la déshydroxylation d'hydroxyde de calcium (portlandite).

- ✓ Perte de CO_2 au-dessus de $600\text{ }^\circ\text{C}$ attribuée à la décomposition du carbonate de calcium (CaCO_3).

Les teneurs en Ca(OH)_2 et en CaCO_3 dans les mortiers de ciment étudiés s'expriment par les équations suivantes (Sereng, 2020) :

$$\% C_a(OH)_2 = \Delta C_a(OH)_{2-ATG} \times \frac{M_{C_a(OH)_2}}{M_{H_2O}} \quad \text{Eq. II.13}$$

Où, $\Delta C_a(OH)_{2-ATG}$ représente la perte de poids (%) dû à la déshydroxylation de Ca(OH)_2 . De plus, $M_{C_a(OH)_2}$ et M_{H_2O} les masses molaires de Ca(OH)_2 et de l'eau, respectivement.

$$\% C_aCO_3 = \Delta C_aCO_{3-ATG} \times \frac{M_{C_aCO_3}}{M_{CO_2}} \quad \text{Eq. II.14}$$

Ici, ΔC_aCO_{3-ATG} traduit la perte de poids (%) dû à la décomposition de CaCO_3 . Par ailleurs, $M_{C_aCO_3}$ et M_{CO_2} les masses molaires de CaCO_3 et de CO_2 , respectivement.

II.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode efficace et non destructive pour caractériser les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels dans divers matériaux. Lorsqu'un échantillon est exposé à la lumière infrarouge, un spectre IR est obtenu, présentant l'absorbance et/ou la transmittance en fonction de la longueur d'onde infrarouge (Hossain et al., 2023). La gamme infrarouge la plus intéressante pour les chimistes est très limitée et varie de 4000 à 400 cm^{-1} (Wang et al., 2023, Alibakhshi et al., 2019, Haddadi et al., 2019, Liu et al., 2019).

Les analyses IRTF de la poudre d'extrait de réglisse ont été étudiées par Naderi et al. (2022b) et présentées dans la figure II.10. Les résultats obtenus ont indiqué que l'extrait de réglisse contient différents étirements de groupes fonctionnels tels que $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ correspond aux pics 3298, 2924, 1604, 1016, respectivement. Cela renforce la possibilité d'agir en tant qu'inhibiteur de corrosion.

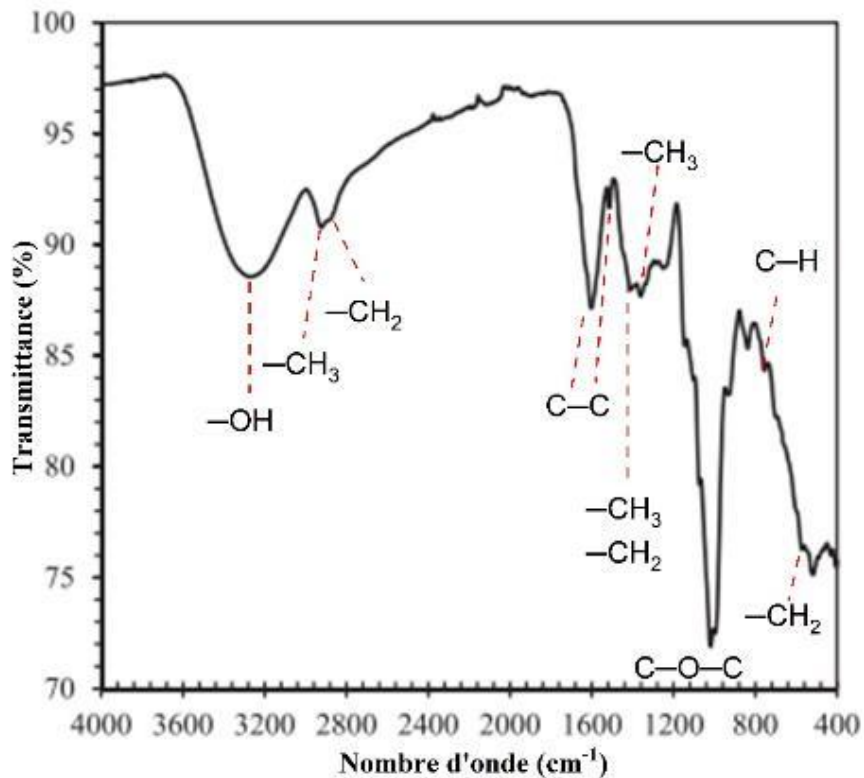


Figure II.10 : Spectre infrarouge de la poudre d'extrait de réglisse (Naderi et al., 2022b).

Silva et al. (2002) ont utilisé la technique IRTF pour étudier les propriétés chimiques et les types d'interactions qui se développent entre le ciment portland et des polymères. Le spectre infrarouge de la pâte du ciment portland et les groupes fonctionnels associés sont illustrés à la figure II.11.

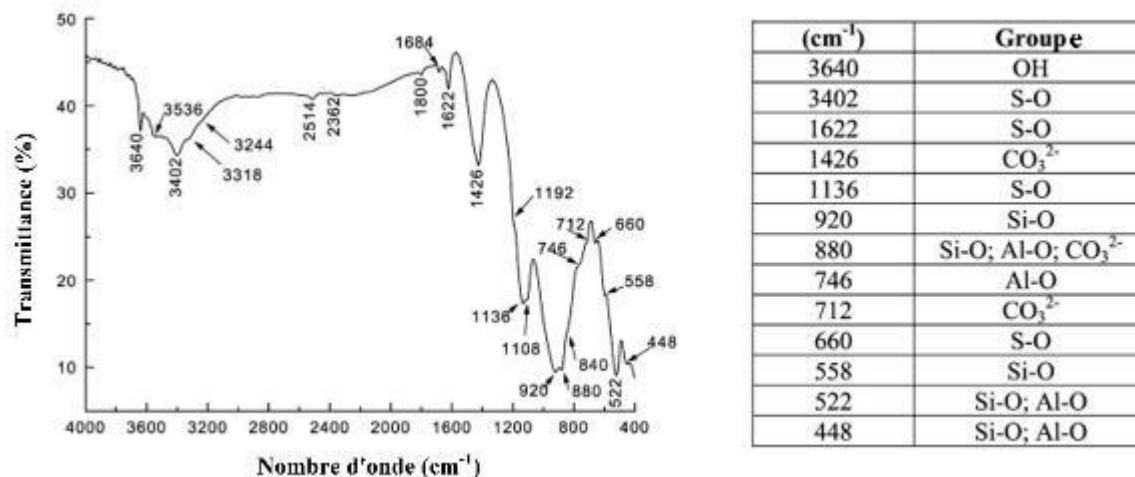


Figure II.11 : Spectre IRTF de la pâte de ciment portland (Silva et al., 2002).

II.4 Calculs de la chimie quantique

Afin de limiter le coût du travail expérimental, les calculs de la chimie quantique sur la base de la théorie fonctionnelle de la densité (TFD) sont largement utilisés dans les études de la corrosion (Palanisamy et al., 2016, Mohamed et al., 2022, Berdimurodov et al., 2021). Cette approche récente et écologique a été développée pour comprendre le mécanisme d'adsorption des composants phytochimiques des extraits végétaux sur les surfaces des métaux, ainsi que de synthétiser ceux qui s'avèrent prometteurs pour l'inhibition de la corrosion (Sharma et al., 2015).

La TFD offre des paramètres de la chimie quantique tels l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus occupée (E_{HOMO}), l'énergie de l'orbitale moléculaire la moins occupée (E_{LUMO}) et la différence d'énergie ΔE ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) qui peuvent être déterminées à l'aide des logiciels de modélisation. Selon les rapports de la littérature (El Adnani et al., 2013, Kumar et al., 2018, Li et al., 2012), des valeurs d' E_{HOMO} plus élevées indiquent que la molécule est favorable à donner des électrons à des molécules acceptrices appropriées qui ont une faible énergie et une orbitale électronique vide. Par ailleurs, des valeurs d' E_{LUMO} plus faibles signifient que la molécule d'inhibiteur peut probablement accepter des électrons de l'atome de métal. Par conséquent, une valeur plus faible de l'écart énergétique ΔE_{L-H} implique que

le transfert d'un électron de l'orbite HOMO à l'orbite LUMO est plus facile, ce qui augmente l'efficacité de l'inhibition.

Par exemple, une analyse de chimie quantique a été effectuée en utilisant la technique TFD pour étudier le comportement d'inhibition de l'extrait de feuilles de *Ricinus communis* (Palanisamy et al., 2018). La structure optimisée des principales molécules inhibitrices, HOMO et LUMO, a été dessinée à l'aide de Gauss view 5.0.8 et présentés dans la figure II.12. Les résultats ont montré que les principaux composants de l'extrait de feuilles de *Ricinus communis* ont fourni des valeurs élevées d' E_{HOMO} et faibles d' E_{LUMO} , ce qui implique une plus grande tendance à obtenir une excellente protection contre la corrosion. L'HOMO et LUMO ont été observées autour de anneaux aromatiques et les hétéroatomes O et N.

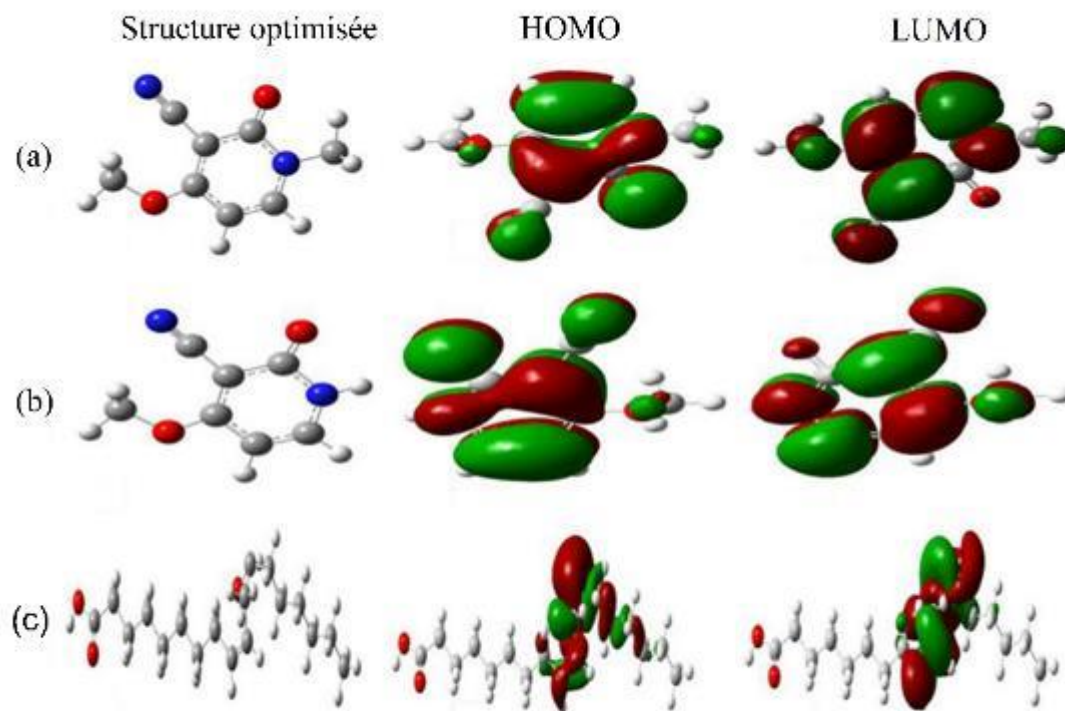


Figure II.12 : Structures moléculaires optimisées de ricinine (a), N-méthylricinine (b) et acide ricinoléique (c) (Palanisamy et al., 2018).

Pour mieux comprendre les détails supplémentaires concernant les sites d'adhésion des substances inhibitrices, la fraction d'électrons transférés (ΔN), a été calculé comme suit (Donkor et al., 2022) :

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad \text{Equation II.15}$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad \text{Equation II.16}$$

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad \text{Equation II.17}$$

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad \text{Equation II.18}$$

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{Fe}} - \chi_{\text{inh}}}{2(\eta_{\text{Fe}} + \eta_{\text{inh}})} \quad \text{Equation II.19}$$

Où, I est le potentiel d'ionisation (eV), A est l'affinité électronique (eV), χ et η représentent respectivement l'électronégativité et la dureté chimique. D'après (El Adnani et al., 2013), l'électronégativité du fer massif χ_{Fe} est égale à 7 eV et la dureté globale de η_{Fe} est de 0. Cette valeur de χ_{Fe} n'est pas acceptable car dans ce cas, seule l'énergie de Fermi du gaz d'électrons libres du fer est prise en compte et l'interaction électron-électron est négligée (Fouda et al., 2019). Par conséquent, pour supprimer cette irrégularité, la fonction de travail de la surface du fer (110) $\Phi = 4,82$ eV est utilisée à la place de χ_{Fe} (Haddadi et al., 2019, majd et al., 2020).

Il convient de noter que la quantité χ décrit la tendance d'un atome à attirer les électrons vers cet atome, tandis que la dureté d'une molécule indique sa résistance au transfert de charge. Une faible valeur de η suggère une réactivité chimique plus élevée (Sanaei et al., 2019), tandis qu'une valeur élevée de χ indique qu'une molécule est moins susceptible de donner des électrons (Qiang et al., 2018).

Le tableau II.5 montre une synthèse bibliographique des valeurs ΔN issus de la TFD des différentes études sur les inhibiteurs de corrosion à base d'extrait de plante ou de biomasse, en milieu alcalin.

Conformément à des études antérieures (Ju et al., 2008, Khaled, 2010), lorsque la valeur de la fraction d'électrons transférés ΔN est inférieure à 3,6, l'efficacité d'inhibition et la capacité à donner des électrons à la surface du métal augmentent simultanément.

Les basses valeurs ΔN des molécules phytochimiques mentionnées dans le tableau II.5 prouvent leur pouvoir de fournir des électrons au fer.

Tableau II.5 : Synthèse bibliographique sur l'application de TFD pour plusieurs inhibiteurs végétaux : principaux constituants phytochimiques, logiciels et la fraction d'électrons transférés (ΔN).

Inhibiteur végétal	Principaux composants phytochimiques	ΔN	Logiciel de modélisation	Référence
Extrait de feuilles de Prosopis Juliflora	Juliflorine	0,38	Gaussian 05	(Palanisamy et al., 2016)
	5-hydroxytryptamine	0,54		
	Isorhamnétine-5- diglucoside	0,25		
Extrait de feuilles de Ricinus communis	Ricinine	2,67	Gauss view 5.0.8	(Palanisamy et al., 2018)
	N-méthyl ricinine	2,51		
	Acide ricinoléique	2,22		
Extrait de gingembre	6-Gingérol	2,90	Gaussian 09	(Wang et al., 2019)
	8-Gingérol	2,93		
	Cyclocurcumine	1,40		

	1-Hydroxy-1,5-bis (4-hydroxy-3, 5-diméthoxyphényl) pentan-3-one	1,16		
	3-Pentanone, 1-hydroxy-1,5-bis(4-hydroxy-3-méthoxyphényle)	1,93		
	Arginine	1,49		
Extrait de déchets feuilles de platane (Platanus acerifolia)	5,8-Dihydroxy-2-(2-phényléthyl) chromone	1,18	Gaussian 09	(Liu et al., 2020)
	Astragaline	2,30		
	Cyclo-(Phe-Phe)	1,06		
	Buddlénoïde A	1,96		
	Cyclo-(Tyr-Leu)	1,15		
	Acide docosanoïque	0,95		
	Hyperosid	2,27		
	Licochalcone A	1,96		
	Pinocembrine	1,75		

	Procyanidine B1	1,40		
Extrait de racine de Glycyrrhiza glabra (Réglisse)	Glabrone	1,01	Gaussian 09	(Naderi et al., 2022b)
	Isoliquiritigénine	1,16		
Extrait de fruit de la mangue	$[\text{Ca}(\text{acide gallique})_3]^{+2}$	0,04	Material studio	(Rahmani et al., 2024)
	$[\text{Ca}(\text{acide gallique})_4]^{+2}$	0,06		

II.5 Conclusion

Sur la base des données récentes de la littérature, les matériaux naturels comme les extraits de plante précieuses et la biomasse végétale prouvent leur capacité en tant qu'inhibiteurs de corrosion des armatures en milieu alcalin.

Dans ce chapitre, nous avons examiné en détail les diverses techniques électrochimiques, d'identification microstructurale et de chimie quantique relatives au processus de corrosion par les chlorures dans un environnement alcalin, à la caractérisation physicochimique et morphologique des mortiers traités par les inhibiteurs naturels, ainsi qu'au mécanisme d'interaction entre les extraits végétaux et la surface du métal.

Cette synthèse bibliographique vise à synthétiser des connaissances efficaces et adaptables pour étudier l'effet d'inhibiteurs issus de l'extrait de peau de grenade sur la surface d'armatures en acier immergées dans une solution simulant les pores de béton contenant des chlorures et/ou noyées dans le mortier.

Dans le chapitre ci-après, les différents matériaux et procédures expérimentales et théoriques utilisés dans le cadre de la présente étude seront décrits précisément.

Chapitre III : Matériaux et Méthodes

III.1 Introduction

Dans le cadre de ce travail expérimental, une étude sur l'efficacité inhibitrice d'un produit naturel à savoir l'extrait de la peau de grenade a été effectuée en utilisant une campagne d'essais électrochimiques sur des échantillons d'acier au carbone immergés dans des solutions simulant les pores de béton contaminées par des chlorures. Pour mieux se rapprocher des conditions réelles de la corrosion des armatures dans les structures en béton armé exposées aux chlorures, des propriétés électrochimiques, mécaniques et de durabilité des échantillons de mortiers ont été également évalués. Par la suite, des essais d'analyse microstructurales (MEB, ATG, IRTF) ont été réalisés afin de confirmer les résultats obtenus. Enfin, la structure électronique et les propriétés d'adsorption interfaciale des complexes organiques de l'extrait étudié sur le substrat d'acier ont été étudiées en utilisant une approche basée sur la chimie quantique.

III.2 Matériaux

III.2.1 Composition chimique de l'acier étudié

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la corrosion des barres d'armatures en acier au carbone B500. Leur composition chimique en % massique a été obtenue par une analyse spectrophotométrique via une machine de type "SPECTRO Rp 212" dans laboratoire du contrôle qualité de l'usine ALFON-Oran (Sail, 2013), les résultats sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier étudié (% en masse)

Teneur en % massique												
Fe	Mn	Cu	Si	C	V	Cr	S	Mo	Ni	P	Sn	Al
97,65	1,25	0,29	0,27	0,25	0,06	0,05	0,04	0,01	0,11	0,01	0,01	0,003

Nous avons utilisé trois types d'électrodes de travail avec cet acier pour la mesure de la corrosion :

- ✓ Type A : Des échantillons d'acier à section circulaire de dimension $12 \times 10 \text{ mm}^2$ ont été polis avec du papier émeri de différentes qualités (100, 220, 320, 400, 600 et 1000), dégraissés avec de l'acétone et ensuite rincés avec de l'eau distillée pour éliminer toute trace d'oxydes. Ces échantillons d'acier ont été reliés électriquement par un fil de cuivre, puis partiellement recouvertes d'une résine époxy, tout en laissant une surface géométrique active de $1,13 \text{ cm}^2$ (cf. figure III.1).

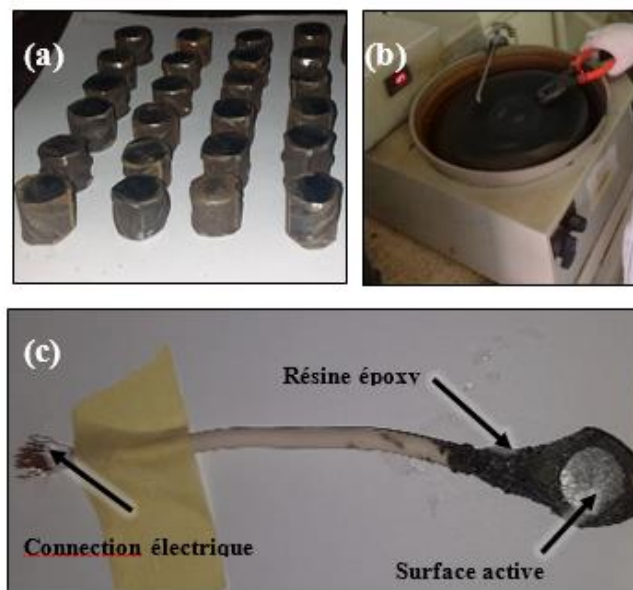


Figure III.1 : (a) Echantillons d'acier utilisés, (b) polissage de la surface et (c) électrode de travail type A.

- ✓ Type B : Des échantillons d'acier de longueur égale à 60 mm et diamètre de 10 mm avec une surface active égale $3,925 \text{ cm}^2$, non protégée par une résine époxy (cf. figure III.2). L'extrémité supérieure de la barre d'acier a été reliée à un fil de cuivre.

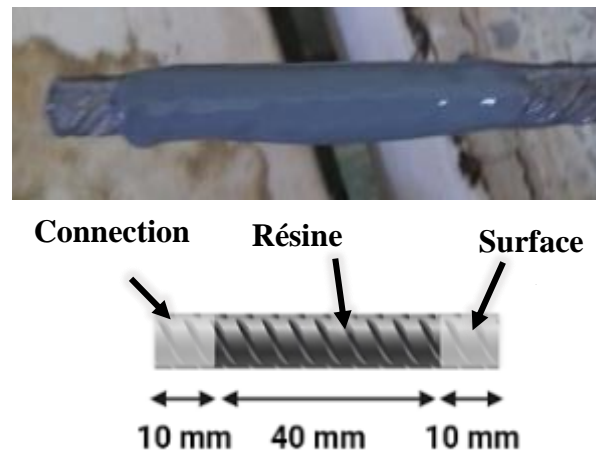


Figure III.2 : Electrode de travail type B.

- ✓ Type (C) : Des barres d'acier de $L = 90$ mm et $\varnothing = 10$ mm avec une surface active égale à $3,14$ cm², non protégée par une résine époxy (cf. figure III.3). L'extrémité supérieure de la barre d'acier a été reliée à un fil de cuivre.

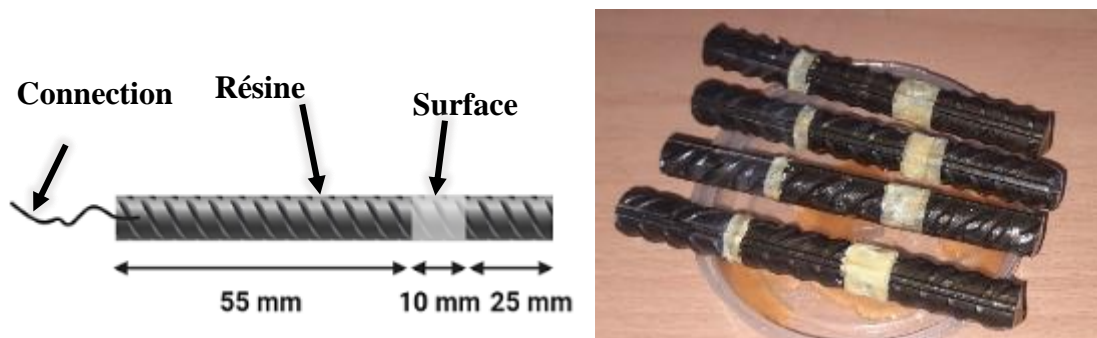


Figure III.3 : Electrode de travail type C.

III.2.2 Les inhibiteurs verts utilisés

Un inhibiteur de corrosion naturel a été sélectionné dans le cadre de cette recherche à savoir l'extrait de la peau de grenade (EPG), qui a été fabriqué dans notre laboratoire d'Eau et Ouvrage dans leur Environnement (EOLE).

○ Préparation de la matière première

Le fruit de grenade a été apporté de la région de Boukanoun dans la Wilaya de Tlemcen. Les peaux de fruit ont été lavées, séchées à l'air et réduites en poudre (cf. figure III.4) à l'aide d'un mixeur (Abod et al., 2019, Haddadi et al., 2019) et ensuite utilisées pour la préparation d'inhibiteur.



Figure III.4 : Matière première avant et après broyage.

Des quantités de ces poudres ont été broyées manuellement et tamisées à 200 μm (Sereng, 2020) afin d'effectuer des analyses microstructurales (ATG et IRTF), comme le montre la figure III.5.

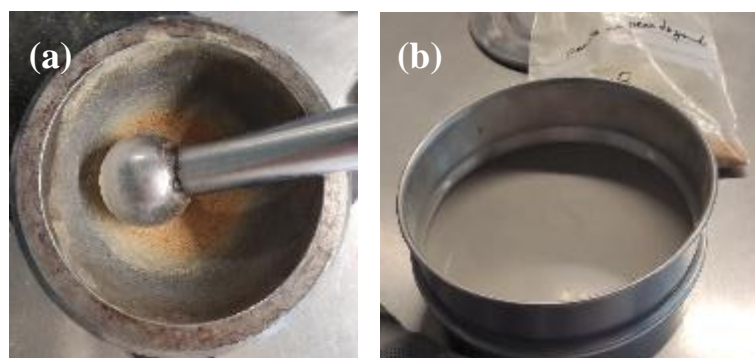


Figure III.5 : (a) Broyage et (b) tamisage des poudres pour l'ATG et l'IRTF.

○ Préparation de l'inhibiteur

L'extrait a été préparé en mélangeant 5 g de poudre de peau avec 150 ml d'un mélange d'éthanol et d'eau (80/20% en volume). Le produit liquide obtenu a été convenablement agité (M'hiri et

al., 2016), puis stocké à température ambiante pendant 15 jours, afin de récupérer tous ses composants. Ensuite, le précipité a été éliminé par filtration à l'aide d'un papier filtre. Enfin, le mélange restant a été placé dans un four à 60 °C pendant 24 heures, et l'extrait solide a été récupéré après évaporation de l'eau et l'éthanol (cf. Figure III.6). Cet extrait préparé a été également examiné par l'ATG et l'IRTF.

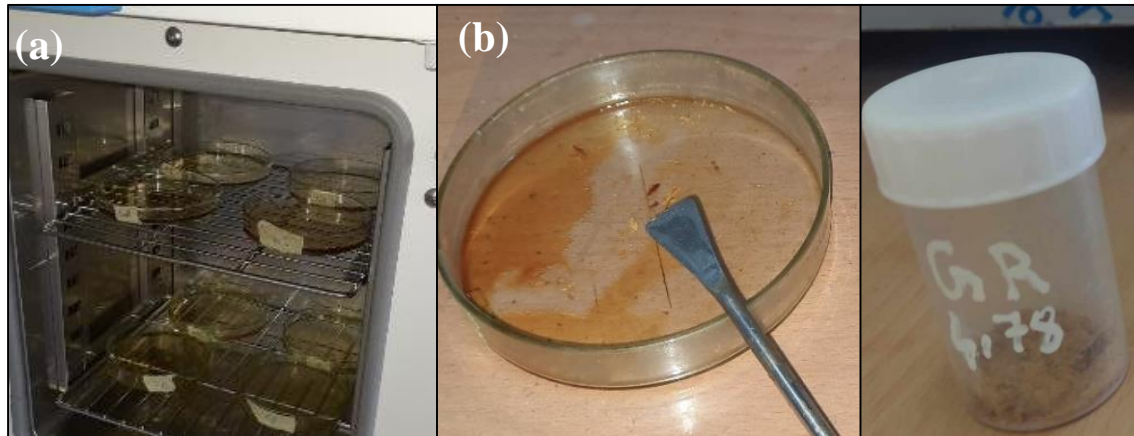


Figure III.6 : (a) Séchage à 60°C des produits et (b) Extrait de peau de grenade.

III.2.3 Présentation du milieu d'étude

III.2.3.1 Solution choisie

Le comportement à la corrosion de l'acier au carbone a été étudié dans une solution simulant les pores de béton (SSPB) avec un pH = 12,77, constituée de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation ainsi que des quantités de NaOH, de KOH et de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comme indiqué dans le Tableau III.2 (Ghods et al., 2009 ; Sail et al., 2014 ; Hassoune et al., 2021). Ensuite, du NaCl à une concentration de 30 g/L a été ajouté afin de simuler l'effet des chlorures en milieu marin (Zhang et al., 2019 ; Brix, 2022 ; Hassoune, 2018 ; Sail, 2013).

Tableau III.2 : Composition de la solution choisie (Ghods et al., 2009 ; Sail et al., 2014 ; Hassoune et al., 2021)

Eau distillé (L)	NaCl (g/L)	Ca(OH) ₂ (g/L)	NaOH (g/L)	KOH (g/L)	CaSO ₄ ·2H ₂ O (g/L)
1	30	2	0,4	0,56	0,27

III.2.3.2 Mortiers étudiés

Sachant que l'environnement chimique interne des matériaux en ciment est plus complexe que la solution simulée, des essais expérimentaux ont été effectués sur des échantillons en mortier normalisé à base de matériaux locaux. Il est intéressant de noter que l'objectif de cette étude n'est pas de préparer un mortier résistant aux conditions agressives du milieu marin, mais plutôt d'examiner l'effet des inhibiteurs choisis (Extrait de peau de grenade) sur les caractéristiques électrochimiques, mécaniques et de durabilité des mortiers formulés.

- **Ciment** : le ciment utilisé est de type CPJ-CEM II/A-L 42,5N conforme à la norme algérienne NA 442-2013, qui est issu de la société des ciments de Béni-Saf, wilaya de Ain-Temouchent.
- **Eau** : pour le gâchage des mortiers préparés, une eau déminéralisée provenant de la Société Pomaria – Tlemcen.
- **Sable** : le sable que nous avons utilisé est de classe 0-4 mm, provenant de l'Entreprise Nationale des Granulats (ENG) de Sidi-Abdelli à Tlemcen.

III.2.3.3 Composition des mortiers et préparation des échantillons

Deux séries du mortier normalisé à base de ciment Portland (CPJ-CEM II/A-L 42,5N) ont été fabriqués et leurs compositions sont données dans le tableau III.3. Le mortier de référence ($M_{Réf}$) avec un rapport E/C égal à 0,6 a été déjà étudié au notre laboratoire EOLE par Brix (2022), afin d'accélérer la pénétration des chlorures et réduire le temps des essais de corrosion naturelle. Pour la confection de l'autre mortier (M_{EPG}), la concentration optimale de l'EPG a été ajoutée à l'eau de gâchage de ce mortier de référence.

Tableau III.3 : Composition des mortiers étudiés

Mortier	Série 1 ($M_{Réf}$)	Série 2 (M_{EPG})
Ciment (Kg/m^3)	350	350
Sable (Kg/ m^3)	1050	1050
Eau distillé (Kg/m^3)	210	210
C. de l'inhibiteur	0	C. opt*

*concentration optimale de l'inhibiteur obtenue par les essais électrochimiques (500 mg/L). L'ensemble des mortiers ont été formulés conformément à la norme européenne NF EN 196-1

à l'aide d'un malaxeur présenté dans la figure III.7. Une fois cette opération est achevée, nous avons procédé à la mise en place des mortiers préparés dans les moules avec une table vibrante (cf. figure III.8). La géométrie des échantillons varie en fonction du type d'essai. Ainsi, des cylindres de dimensions $\text{Ø } 35 \times 70 \text{ mm}^2$ ont été réalisés pour les essais électrochimiques, des prismes de dimensions $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ pour les essais mécaniques et d'autres échantillons cylindriques de dimensions $\text{Ø } 42 \times 40 \text{ mm}^2$ ont été préparé les essais de durabilité. Après démoulage, toutes ces éprouvettes ont suivi une cure humide, pendant une durée de 28 jours.

Après la cure de 28 jours, et afin d'effectuer une analyse d'ATG et d'IRTF des échantillons de mortier ont été broyés et tamisés à $200 \mu\text{m}$.



Figure III.7 : Malaxeur de mortier utilisé



Figure III.8 : Eprouvettes de mortiers confectionnés.

III.3 Méthodes expérimentales

III.2.1 Techniques électrochimiques

Toutes les méthodes électrochimiques dans notre travail ont été réalisées à une température constante de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, via un Potentiostat / Galvanostat (Voltalab80 Modèle PGZ402), contrôlé par le logiciel Voltmaster 4. Cet appareil a été connecté à un récipient en verre contenant la solution d'étude en absence et en présence de l'inhibiteur choisi (EPG). Le récipient est équipé par trois électrodes à savoir : une électrode au calomel saturée (ECS) comme électrode de référence, un fil auxiliaire en platine ou en titane comme contre-électrode et une électrode de travail. Le montage utilisé pour les méthodes électrochimiques est montré sur la figure III.9.



Figure III.9 : Montage expérimental pour les essais électrochimiques.

Dès que le potentiel de corrosion (E_{corr}) mesuré par rapport à une électrode au calomel saturée (ECS), s'est stabilisé dans le temps (après 24h), les techniques électrochimiques suivantes ont été exécutées :

- *Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)* : avec une amplitude de 10 mV sur une gamme de fréquences de 100 KHz à 50 MHz, des spectres obtenus ont été analysés par un circuit électrique équivalent (CEE), grâce au logiciel EC-Lab® et ZSimpWin version 3.20. L'efficacité d'inhibition de la corrosion (EI%) a été calculé à partir de la résistance R_p en utilisant les équations (III.1) et (III.2) :

$$EI(\%) = \left[1 - \frac{R_{p0}}{R_p} \right] \times 100 \quad \text{Eq. III.1}$$

$$R_p = R_{ct} + R_f \quad \text{Eq. III.2}$$

Où R_p^0 et R_p sont les résistances de polarisation (ohm.cm^2) en absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement. De plus, R_{ct} est la résistance de transfert de charge et R_f représente la résistance du film formé à la surface de l'acier.

- **Les courbes de polarisation potentiodynamique (PPD)** : un ajustement automatique du potentiel de l'électrode entre -250 et +250 mV par rapport au ECS a été appliqué, avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. On fixe la valeur de la densité du courant de corrosion (I_{corr}) en extrapolant les droites de Tafel anodique et cathodique jusqu'au potentiel de corrosion. L'efficacité d'inhibition de la corrosion (EI%) a été estimée à partir de I_{corr} en appliquant l'équation (III.3) :

$$EI(\%) = \left[1 - \frac{I_{corr}}{I_{corr_0}} \right] \times 100 \quad \text{Eq. III.3}$$

Où I_{corr} et I_{corr_0} sont les densités de courant de corrosion ($\mu\text{A/cm}^2$) en présence et en absence de l'inhibiteur, respectivement.

- **Les mesures de la résistance de polarisation linéaire (RPL)** : un intervalle de potentiel entre -20 mV et +20 mV, par rapport au potentiel d'équilibre a été utilisé, avec une vitesse de balayage de 0,167 mV/s. La densité du courant de corrosion (I_{corr}) a été calculée en utilisant l'équation de Stern-Geary.

- **Les courbes de voltamétrie cyclique (V.C)** : des données de V.C ont été obtenues après deux cycles, entre -1200 mV et 600 mV par rapport à l'électrode de référence, avec une vitesse de balayage égale à 30 mV/s.

- **Les courbes de Mott-Schottky (M-S)** : des analyses M-S ont été déterminées à une fréquence de 1 kHz avec un pas de potentiel de 50 mV, allant de -1000 mV à 1000 mV par rapport à le PCO.

III.3.1.1 Estimation de l'efficacité inhibitrice de l'EPG

Dans le cadre d'estimer l'efficacité inhibitrice (EPG) et la concentration offrant l'inhibition maximale, des essais de spectroscopie d'impédance électrochimique et de polarisation potentiodynamique ont été effectués. Les échantillons d'acier de type A ont été utilisés comme électrodes de travail, ils ont été immergés dans 100 ml de la solution simulant les pores contenant 0,5 mol/l de NaCl sans et avec cinq concentrations de (EPG) (100, 200, 300, 400, 500 mg/L). La figure III.10 illustre un schéma explicatif de la cellule électrochimique adoptée.

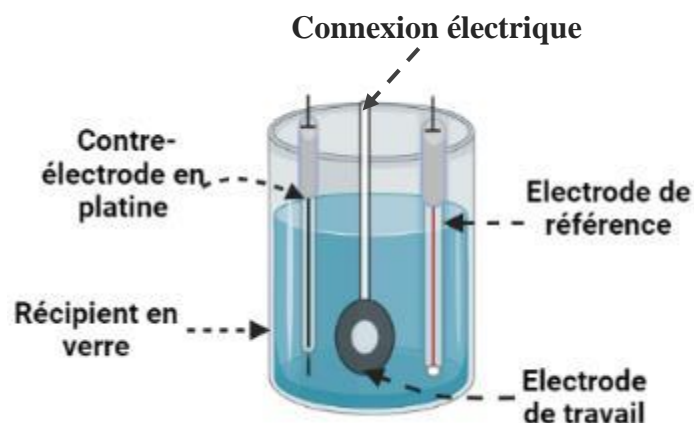


Figure III.10 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

III.3.1.2 Influence du temps sur le comportement du film passif

Une cinétique des paramètres de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été réalisée avec la même cellule électrochimique présentée précédemment (cf. figure III.10), pour étudier le comportement du film passif à long terme dans la SSPB contaminée par 0,5 M en NaCl sans et avec la concentration optimale (EPG).

III.3.1.3 Influence de la concentration en ions chlorure sur le comportement du film passif

L'effet préventif de l'extrait EPG a été évalué par l'immersion des échantillons d'acier de type B dans la SSPB sans et avec la concentration optimale des inhibiteurs, pendant une semaine pour la passivation. Ensuite, une quantité de 0,01 mol/L en NaCl a été ajoutée par jour pour simuler la diffusion progressive des chlorures dans les ouvrages en milieu marin. La figure III.11 montre la cellule électrochimique exploitée pour cette section.

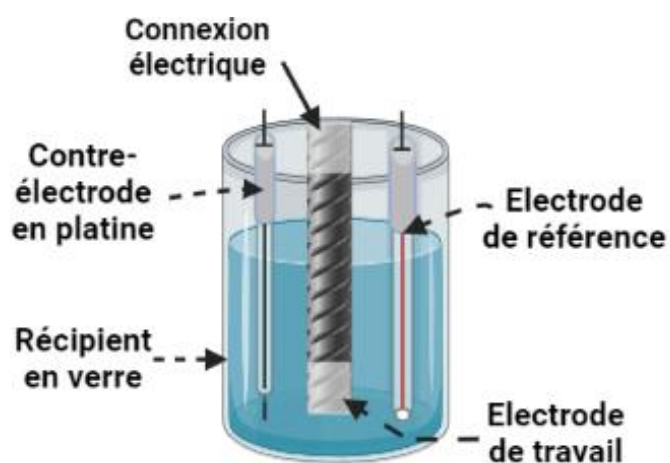


Figure III.11 : Cellule électrochimique utilisée pour l'impact préventif.

III.3.1.4 Caractérisation du film passif formé à la surface d'acier

Des courbes de voltamétrie cyclique (V.C) ont été déterminées, afin de fournir des informations intéressantes sur la réaction d'oxydoréduction qui peuvent se produire à la surface des barres d'acier de type B immergées dans la SSPB sans 0,5 M de NaCl, en présence et en absence de l'EPG. Par ailleurs, des mesures de Mott-Schottky (M-S) ont été également analysées pour étudier les caractéristiques du film passif (sans et avec NaCl). Il convient de mentionner que nous avons utilisé la même cellule électrochimique présentée dans la figure III.11.

III.3.1.5 Etude de la résistance à la corrosion en mortier

Après une période de cure humide de 28 jours, les échantillons de mortier de diamètre 35 mm et de hauteur 70 mm contenant des aciers de type C avec et sans la concentration optimale (500 mg/L) de l'extrait de peau de grenade ont été immergés dans une solution simulant les pores du béton contenant 0,5 M de NaCl (cf. figure III.12).

Deux paramètres électrochimiques ont été mesurés périodiquement et simultanément. Le premier représente le potentiel de corrosion (E_{corr}) en utilisant la méthode du potentiel à circuit ouvert (PCO), le deuxième paramètre représente la densité du courant de corrosion (I_{corr}) obtenue par la méthode de résistance de polarisation linéaire (RPL).

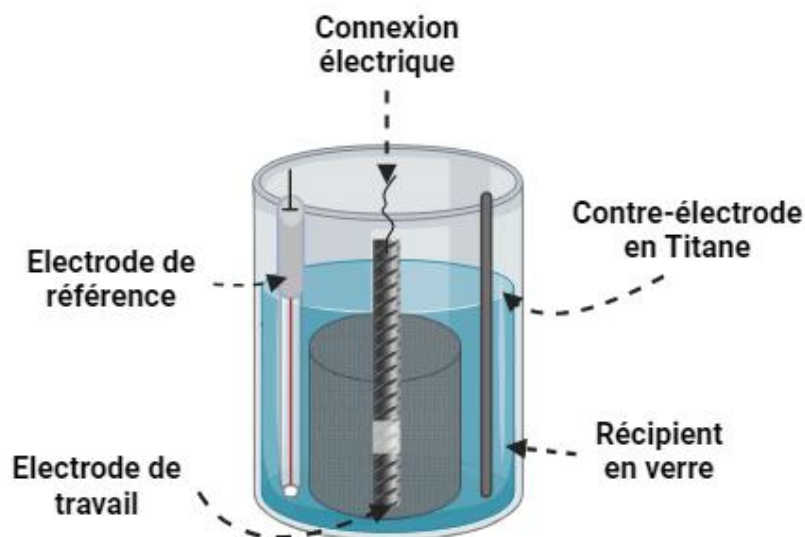


Figure III.12 : Cellule électrochimique du mortier

III.2.2 Influence des inhibiteurs étudiés sur les propriétés du mortier

III.3.2.1 Résistance à la compression :

La résistance à la compression a été mesurée après 28 jours de cure conformément à la norme européenne BS EN 12390-3 (BS EN 12390-3, 2009). Les demi-prismes obtenues (cf. figure III.13) par rupture en flexion des échantillons de mortiers de dimensions 40 x 40 x 160 mm³ seront écrasés en compression avec une vitesse de charge de 2400 N/s. la contrainte de rupture sera calculée par :

$$R_C \text{ (Mpa)} = \frac{F_C}{b^2} \quad \text{Eq. III.4}$$

Où, F_C représente la charge de rupture en (N) enregistrée sur l'appareil de l'essai et b désigne le côté de l'échantillon de mortier en (mm²).



Figure III.13 : Essai de résistance à la compression

III.3.2.2 Porosité accessible à l'eau :

L'objectif de cet essai est de mesurer le pourcentage des vides dans un échantillon de mortier à l'aide d'un dessiccateur sous vide. Après 28 jours de cure, les échantillons de mortiers de diamètre 42 mm et de hauteur 40 mm ont été d'abord étuvés jusqu'à la stabilisation de la masse à une température de 60°C. La porosité accessible à l'eau a été évaluée sur la base des recommandations de l'AFPC-AFREM (AFPC-AFREM, 1997) comme indiqué la figure III.14, en utilisant des pesées à l'air (M_{air}) et des pesées hydrostatiques (M_{eau}) :

$$P(\%) = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{sec}} \times 100 \quad \text{Eq. III.5}$$

Où, M_{sec} est la masse sèche de l'échantillon de mortier (g).



Figure III.14 : Mesure de la porosité accessible à l'eau : (a) étuvage des échantillons, (b) pesée de la masse sèche, (c) saturation sous vide et (d) pesée hydrostatique.

III.3.2.3 Absorption capillaire :

L'absorption capillaire de l'eau a été entreprise sur des échantillons de mortier de diamètre 42 mm et de hauteur 40 mm, conformément à la norme ASTM C1585-20 (ASTM C 1585-20, 2020). Avant de commencer les essais, les échantillons maturés pendant 28 jours sont initialement séchés à 60 °C afin de déterminer leur masse sèche. Ensuite, ils sont immergés dans l'eau (cf. figure III.15) à une profondeur de 0,5 cm et pesés à différentes échéances de temps. Le coefficient d'absorption d'eau capillaire a été calculé en utilisant la pente de la courbe $(Q/A) = f(\sqrt{t})$, comme suit :

$$\frac{Q}{A} = S \times t^{1/2} + C \quad \text{Eq. III.6}$$

Où S est le coefficient d'absorption capillaire ($\text{m/s}^{1/2}$), Q est le volume (m^3) d'eau absorbée, A est la surface de l'échantillon (m^2) en contact avec l'eau, t la durée de l'essai (s), et C un coefficient constant.



Figure III.15 : Mesure de l'absorption capillaire.

III.2.3 Analyses microstructurales

III.3.2.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la surface des échantillons d'acier a été déterminée par un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi - TM1000 (FS-Univ-Tlemcen), après 7 jours d'immersion dans la SSPB sans et avec l'EPG et en ajoutant 0,5 M de NaCl dans les 48 heures (cf. figure III.16). Il convient de noter que les échantillons d'acier utilisés pour cet essai sont de type A non connectés électriquement.



Figure III.16 : (a) Echantillons d'acier immergés dans du SSPB avec 0,5M NaCl et (b) microscope électronique à balayage (Hitachi - TM1000).

III.3.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée à l'aide d'un thermo-balance METTLER TOLEDO (TGA/DSC2) à l'institut de Recherche de l'ESTP, Cachan, France. Les échantillons en poudre utilisés (voir partie III.2.2 et III.2.3.3) ont été chauffés à une vitesse de chauffage de 10 °C/min à partir de 25 jusqu'à 1000 °C, avec un balayage à l'azote à 20 ml/min (cf. figure III.17).



Figure III.17 : Dispositif de l'essai d'analyse thermogravimétrique.

III.3.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les mesures de spectroscopie infrarouge ont été menées à l'ESTP, Cachan, France, selon la technique de réflectance totale atténuée (ATR). Les poudres étudiées (parties III.2.2 et III.2.3.3) ont été déposées sur un cristal de diamant, à l'aide d'un appareil de la marque Spectrum Two Perkin Elmer (cf. figure III.18). Les acquisitions ont été réalisées entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et 32 scans.



Figure III.18 : Dispositif de l'essai d'IRTF.

III.4 Etude théorique : calculs de la chimie quantique

Les structures des principaux composants phytochimiques de l'extrait de peau de grenade (Prakash and Prakash, 2011) analysées ont été présentées dans la figure III.19. Les géométries de ces constituants ont été optimisées à l'aide des programmes Gauss View 6.0.16 et Gaussian 09W 9.5 Revision D.01, en suivant les étapes de la théorie fonctionnelle de la densité (TFD) en combinaison avec la fonction hybride basée sur B3LYP et l'ensemble de base 6-311G** (Alibakhshi et al., 2019, majd et al., 2020, Qiang et al., 2018). Le phénomène de la corrosion électrochimique se produit en phase liquide, et de ce fait, il est largement recommandé que les molécules d'inhibiteurs en solution se comportent de manière différente de celles qui se trouvent dans le vide. Par conséquent, l'effet du solvant doit nécessairement être pris en compte dans les calculs (Ghailane et al., 2013). Il convient également de noter que l'effet du solvant sur les structures moléculaires étudiées a été implicitement imposé lorsque la théorie SCRF, qui est liée au modèle du continuum polarisable (PCM), est utilisée (Tomasi et al., 2005). Les propriétés électroniques des molécules sélectionnées ont ensuite été évaluées.

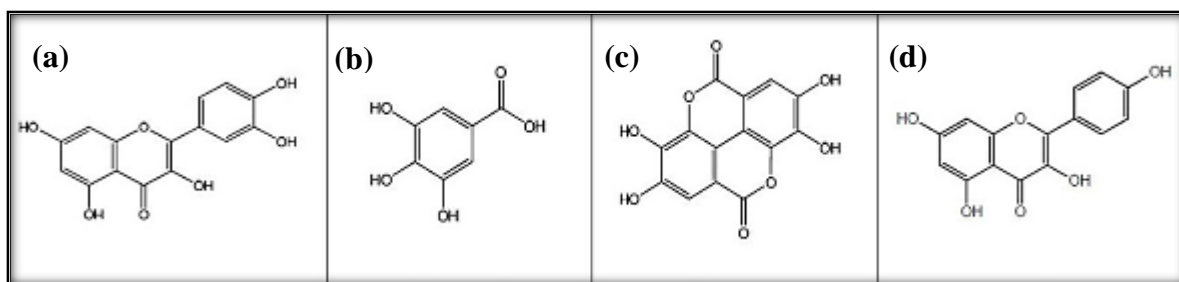


Figure III.19 : Composés phytochimiques de l'extrait de peau de grenade : (a) Quercétine, (b) Acide gallique, (c) Acide ellagique et (d) kaempférol

III.5 Conclusion

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales et théoriques utilisées dans cette recherche. Une description des matériaux et des milieux d'étude, ainsi que des équipements utilisés, permet d'établir une démarche expérimentale qui garantira la fiabilité des résultats. Les méthodes électrochimiques sont présentées successivement, mettant en évidence leur importance pour la compréhension du phénomène de l'inhibition de la corrosion. Les méthodes de caractérisation microstructurale employées et les calculs de la chimie quantique permettent d'obtenir des informations qui complètent souvent les résultats obtenus par les techniques électrochimiques.

Les chapitres suivants poursuivront notre investigation en se concentrant sur la présentation détaillée des résultats expérimentaux obtenus à partir des tests électrochimiques et des analyses microstructurales effectués sur les échantillons étudiés, ainsi que des données théoriques à l'aide des calculs de chimie quantique.

Chapitre IV : Résultats et interprétations : études électrochimiques

IV.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre consiste à étudier l'effet d'inhibition de l'extrait de peau de grenade (EPG) sur des échantillons en acier, dans un milieu alcalin (SSPB et mortier) contaminé par les chlorures. Des méthodes électrochimiques utilisées pour la SSPB à savoir : la spectroscopie d'impédance électrochimique et la polarisation potentiodynamique, afin de déterminer l'efficacité inhibitrice et la concentration optimale de l'EPG. L'influence du temps et de la concentration des chlorures sur le comportement du film passif formé a été également discutés. Ainsi que, les caractéristiques de ce film et les réactions d'oxydoréduction ont été évaluées par la voltamétrie cyclique et l'analyse Mott-Schottky.

En gardant à l'esprit que l'environnement chimique interne des matériaux cimentaires est plus complexe que celui de la solution simulée, il a été décidé d'effectuer des études électrochimiques supplémentaires, comme le potentiel de circuit ouvert et la résistance de polarisation linéaire sur l'utilisation de l'EPG dans le mortier immergé dans une SSPB contenant 0,5 M NaCl. De plus, la résistance à la compression, la porosité accessible à l'eau et l'absorption capillaire du mortier préparé avec l'EPG ont également été examinées.

IV.2 Propriétés électrochimiques des barres d'acier dans une solution simulant les pores du béton

IV.2.1 Analyse des efficacités inhibitrices de l'EPG

IV.2.1.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes de Nyquist des échantillons d'acier immergés dans la solution d'essai contenant différentes concentrations en EPG sont présentés dans la figure IV.1. Les échantillons avec inhibiteur montrent des demi-cercles plus grands que ceux sans EPG, ce qui révèle la nature protectrice de produit testé.

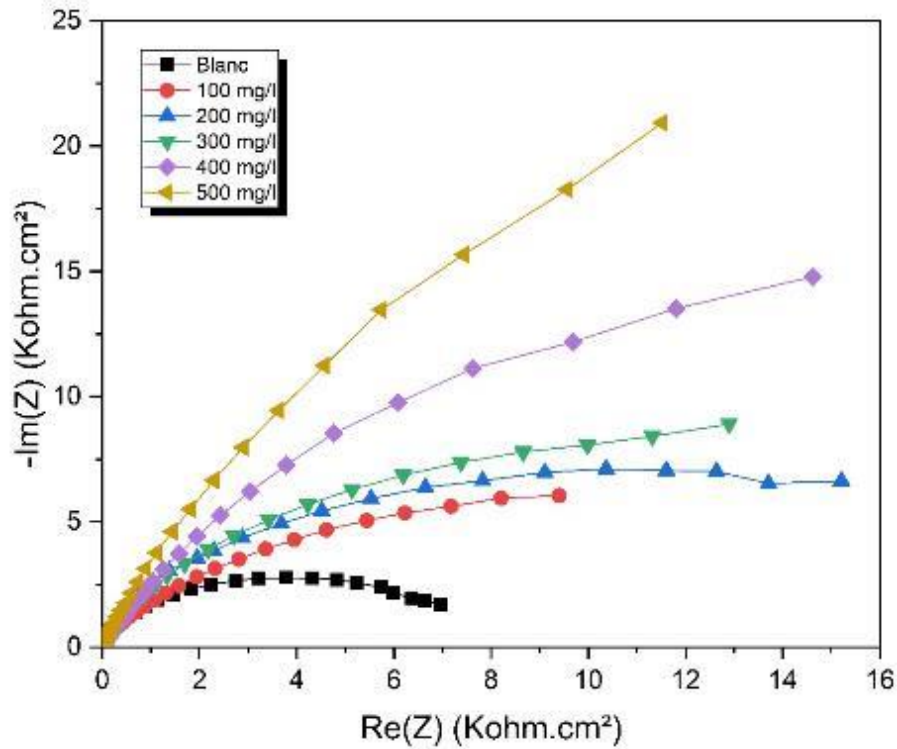


Figure IV.1 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier au carbone immergé dans la solution étudiée, en absence et en présence de l'EPG à différentes concentrations.

Les résultats de l'analyse SIE sont présentées aussi par des diagrammes de Bode comportant à la fois le tracé impédance-fréquence de Bode (cf. figure IV.2.a) et une autre fois le tracé angle de phase-fréquence de Bode (cf. figure IV.2.b).

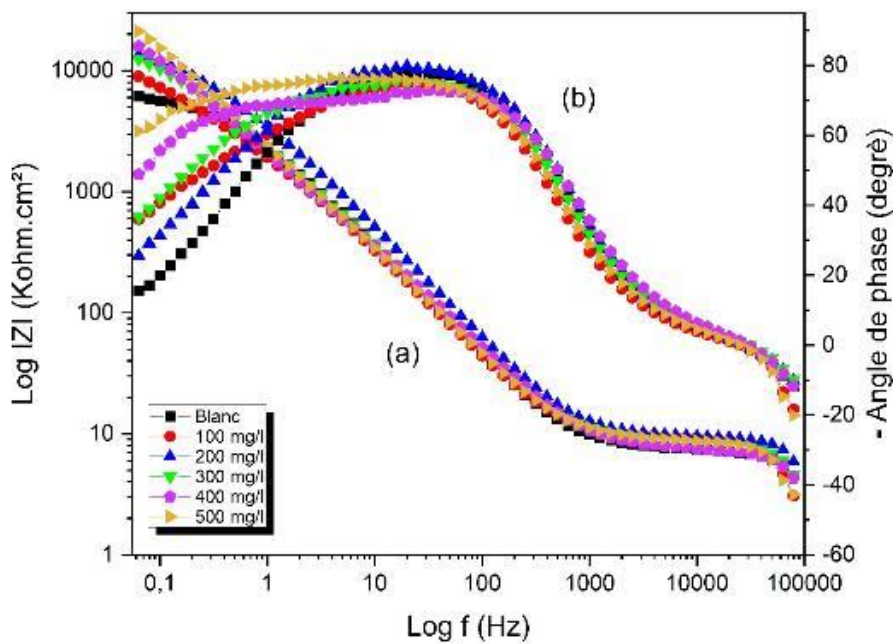


Figure IV.2 : Diagrammes de Bode pour l'acier au carbone immergé dans la solution étudiée, en l'absence et en présence d'EPG à différentes concentrations.

Nous remarquons que dans le diagramme de Bode impédance-fréquence (cf. figure IV.2a), les valeurs d'impédance à basse fréquence augmentent à mesure que la concentration en inhibiteur (EPG) augmente, ce qui peut être dû à la formation d'un film passif à la surface du métal par les molécules inhibitrices. Ceci devrait permettre aux armatures en acier de mieux résister à la corrosion (Etteyeb et al., 2007, Zeino et al., 2018).

Quant au diagramme de Bode angle de phase-fréquence (cf. figure IV.2b), il montre qu'en présence de l'extrait de peau de grenade, l'angle de phase maximal augmente progressivement et s'élargit vers les basses fréquences. Selon Xu et al. (2021), ceci est certainement dû au pouvoir d'inhibition de la corrosion due à l'adsorption des composants phytochimiques de l'extrait de peau de grenade.

Il convient également de noter que les tracés de Nyquist (cf. figure IV.1) ne présentent pas de demi-cercles parfaits et que les angles de phase maximaux (cf. figure IV.2b) sont inférieurs à 90° dans tous les diagrammes de Bode. Ce phénomène est probablement dû à une déviation du comportement idéal du condensateur causé par l'hétérogénéité de la surface de l'acier ; c'est ce qu'on appelle l'effet de diffusion. Par conséquent, le condensateur idéal a été remplacé par l'élément à phase constante (CPE) (Wu et al., 2020, Yuan et al., 2020).

La forme asymétrique de l'angle de phase à basse fréquence indique l'existence de deux constantes de temps, ce qui est en accord avec les résultats rapportés dans les références (Etteyeb and Nóvoa, 2016, Fazayel et al., 2018, Xu et al., 2020, Yuan et al., 2020).

Le circuit électrique équivalent (CEE) représenté à la figure IV.3 a été utilisé pour ajuster les tracés de Nyquist et pour effectuer une analyse quantitative de la corrosion d'échantillons testés et les résultats de l'ajustement sont présentés dans le tableau IV.1.

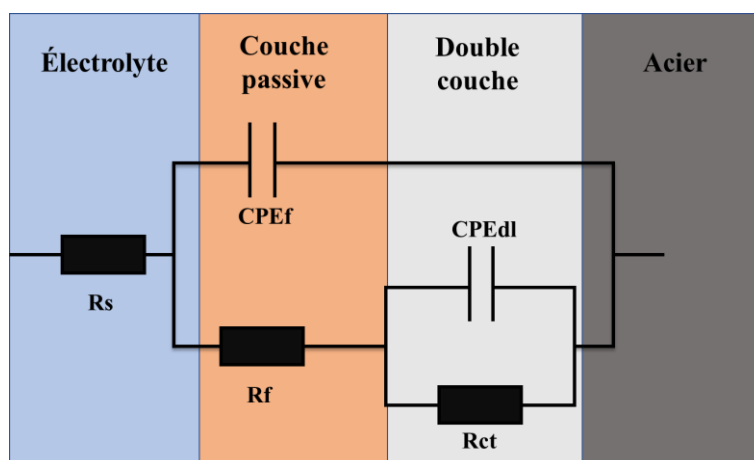


Figure IV.3 : Modèle de circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les données SIE.

Dans ce circuit, R_s représente la résistance de l'électrolyte, R_f et CPE_f sont respectivement la résistance et la capacité non idéale du film formé sur la surface de l'acier qui est associée aux réactions redox (Fe^{3+}/Fe^{2+}) du film passif à basse fréquence (Shi and Sun, 2012). De plus, R_{ct} est la résistance au transfert de charge et CPE_{dl} est la capacité double couche qui correspond aux réactions électrochimiques à l'interface entre l'acier au carbone et l'électrolyte dans le domaine des hautes fréquences (Alibakhshi et al., 2019).

Tableau IV.1 : Paramètres SIE obtenus pour l'acier au carbone immergé dans la solution étudiée, en l'absence et en présence de l'EPG à différentes concentrations.

C (mg/L)	R_s (ohm.cm ²)	CPE _{dl}		R_{ct} (ohm.cm ²)	CPE _f		R_f (ohm.cm ²)	R_p (ohm.cm ²)	EI (%)
		Q_{dl} (F.cm ⁻² .s ^{a-1})	n_{dl}		Q_f (F.cm ⁻² .s ^{a-1})	n_f			
Blanc	9,14	$8,76 \times 10^{-4}$	0,502	6657,96	$5,56 \times 10^{-4}$	0,922	414,24	7072,20	–
Extrait de peau de grenade (EPG)									
100	9,73	$1,03 \times 10^{-4}$	0,523	19229,21	$6,37 \times 10^{-5}$	0,935	1407,98	20637,19	65,73
200	10,86	$6,20 \times 10^{-5}$	0,660	24075,78	$3,75 \times 10^{-5}$	0,918	2360,57	26436,35	73,41
300	9,63	$4,80 \times 10^{-5}$	0,519	27673,70	$4,77 \times 10^{-5}$	0,906	2373	30046,70	76,46
400	8,04	$2,65 \times 10^{-5}$	0,747	40104,83	$3,73 \times 10^{-5}$	0,901	2411,42	42516,25	83,36
500	9,08	$2,05 \times 10^{-5}$	0,630	110530	$4,71 \times 10^{-5}$	0,904	3107,50	113637,50	93,77

Dans ce travail, toutes les valeurs de n_{dl} dans les résultats de l'ajustement expérimental (cf. tableau IV.1) sont supérieures à 0,5, ce qui confirme la non-homogénéité, la rugosité de la surface de l'acier et l'adsorption de l'inhibiteur. D'autre part, les valeurs de n_f sont proches de 1, ce qui signifie que l'utilisation de l'élément à phase constante (CPE) n'est pas vraiment nécessaire et peut donc être remplacée par une capacité (Volpi et al., 2015).

Le tableau IV.1 montre explicitement l'évolution des paramètres d'impédance électrochimique en fonction des différentes concentrations d'extrait de peau de grenade. On peut noter que la

résistance de l'électrolyte R_s est restée pratiquement inchangée. Par ailleurs, l'augmentation des valeurs de R_{ct} au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur EPG augmente jusqu'à 500 mg/L peut être attribuée à la formation d'une couche à la surface de l'électrode par les molécules de l'inhibiteur. Cette couche arrête ou ralentit le processus de corrosion (Alibakhshi et al., 2019, Saker et al., 2015). Il est également facile de voir que le Q_{dl} est inversement proportionnel à R_{ct} . La diminution des valeurs de Q_{dl} en présence de l'inhibiteur résulte essentiellement de la diminution de la constante diélectrique locale et également de l'augmentation de l'épaisseur de la double couche due au remplacement des molécules d'eau par les molécules d'inhibiteur à l'interface entre le métal et l'électrolyte (Sanaei et al., 2019).

D'autre part, il a été remarqué que l'augmentation de R_f était du même ordre de grandeur que celle de R_{ct} , ce qui révèle une densification et une stabilisation progressive de la couche passive suite au dépôt des composants inhibiteurs, ce qui renforce la résistance du métal à la corrosion (Alibakhshi et al., 2019). Il a également été noté qu'en présence des différentes concentrations de l'inhibiteur EPG, les valeurs de Q_f restent inférieures à celles du blanc. Cela suggère que l'épaisseur du film passif peut être augmentée par rapport à l'échantillon sans inhibiteur (Jamil et al., 2005), ce qui a amélioré le pouvoir inhibiteur de l'extrait de peau de grenade. Une efficacité d'inhibition maximale d'environ 93,77% a été enregistrée pour la concentration de 500 mg/L d'extrait de peau de grenade.

IV.2.1.2 Polarisation potentiodynamique (PPD)

La figure IV.4 présente les courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier au carbone immergé dans le SSPB avec 0,5 M NaCl, en présence et en l'absence de l'inhibiteur. Tous les paramètres électrochimiques, tels que les pentes de Tafel cathodique et anodique (β_c , β_a), la densité du courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), le taux de corrosion (V_{corr}), et l'efficacité d'inhibition (EI %), ont été résumés dans le tableau IV.2.

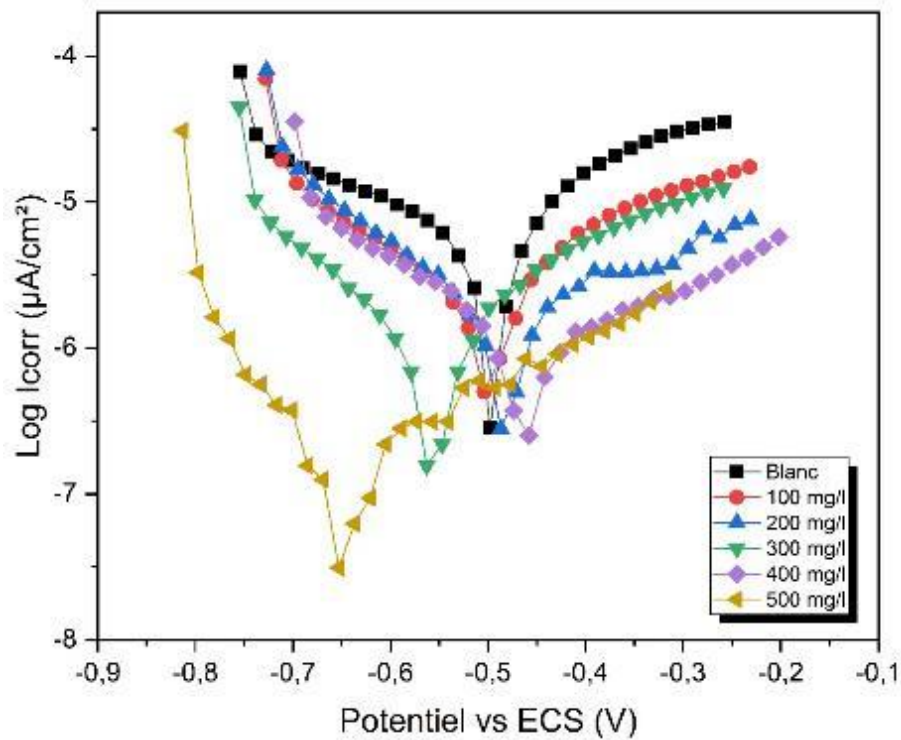


Figure IV.4 : Courbes de polarisation potentiodynamique obtenues pour l'acier au carbone immergé dans la solution étudiée, en présence et en l'absence de l'EPG à différentes concentrations.

Les courbes de polarisation, présentées dans la figure IV.4, suggèrent que l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier entraîne une diminution modérée de la densité du courant (I_{corr}). En outre, l'ajout de l'EPG contribue à déplacer le potentiel de corrosion de manière anodique ou cathodique. En effet, la concentration maximale de 500 mg/L d'extrait a déplacé l' E_{corr} vers des valeurs plus négatives, ce qui a engendré un changement plus important de la pente cathodique. Ceci a donc provoqué la formation d'un film passif à la surface du métal qui a limité la réaction cathodique (Liu et al., 2019).

Le tableau IV.2 représente les paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier testé obtenus en présence et en l'absence de l'EPG à différentes concentrations.

Tableau IV.2 : Paramètres de polarisation potentiodynamique obtenus pour l'acier au carbone immergé dans la solution étudiée, en présence et en l'absence de l'EPG à différentes concentrations.

C (mg/L)	E_{corr} (mV vs. ECS)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)	V_{corr} (mm/an)	EI (%)
Blanc	-501,082	3,46	215,8	-250,9	0,040	-
Extrait de peau de grenade (EPG)						
100	-508,504	1,15	147,3	-165,2	0,013	66,76
200	-485,839	0,99	231,6	-174,6	0,011	71,38
300	-564,491	0,85	248	-180,2	0,009	75,43
400	-454,011	0,58	227,1	-160,4	0,006	83,23
500	-654,072	0,09	210,2	-103,7	0,001	97,39

Le tableau IV.2 montrent que l' I_{corr} de l'échantillon d'acier immergé dans le SSPB avec 0,5 M NaCl était de $3,46 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ce qui indique un niveau de corrosion élevé selon l'interprétation donnée par (Millard et al., 2001, Andrade and Alonso, 2004) en ce qui concerne le courant de corrosion. Il convient d'indiquer qu'en présence de l'EPG, la valeur de I_{corr} a progressivement diminué pour atteindre finalement $0,09 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cette valeur montre que le niveau de corrosion est négligeable (Andrade and Alonso, 2004), ce qui est probablement dû à l'adsorption de l'espèce inhibitrice qui a aidé à développer une couche protectrice pour empêcher les ions agressifs d'atteindre la surface de l'acier au carbone, provoquant ainsi une augmentation de l'efficacité de l'inhibition (Asaad et al., 2018, Yadav and Kumar, 2014). Il est utile de rappeler que l'efficacité d'inhibition maximale (EI %) de 97,39 % a été obtenue pour une concentration de 500 mg/L de l'EPG.

Sur la base des résultats obtenus lors des tests SIE, et conformément aux paramètres de polarisation, il a été révélé que la peau de grenade à une concentration de 500 mg/L présentait une meilleure performance d'inhibition de la corrosion que celles obtenues avec les autres concentrations. Ces résultats montrent clairement que l'extrait de peau de grenade a une grande

capacité à réduire la vitesse de corrosion de l'acier au carbone par adsorption et/ou formation d'un film sur les sites actifs. Ce taux de réduction se situe entre 0,04 et 0,001 mm/an.

IV.2.2 Isothermes d'adsorption

Plusieurs isothermes d'adsorption (isotherme de Langmuir, Frumkin, Temkin et Freundlich) ont été utilisées pour mieux comprendre et expliquer le mécanisme d'interaction entre les molécules de l'EPG utilisé et la surface d'acier au carbone. Ces isothermes fournissent des informations importantes sur le processus de formation d'un film passif sur la surface métallique. Il convient de noter que le meilleur ajustement a été obtenu avec l'isotherme de Langmuir, où C/θ a été tracé en fonction de C (cf figure IV.5), conformément à l'équation (IV.1) (Zhang et al., 2019).

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad \text{Eq. IV.1}$$

Où θ est le degré de couverture de la surface qui a été calculé pour toutes les concentrations d'inhibiteurs à partir des résultats obtenus par la PPD et la SIE en utilisant l'expression : $\theta = EI$ (%)/100 ; C est la teneur en inhibiteur (g/L), et K_{ads} est la constante d'équilibre du processus d'adsorption (Hassoune et al., 2018).

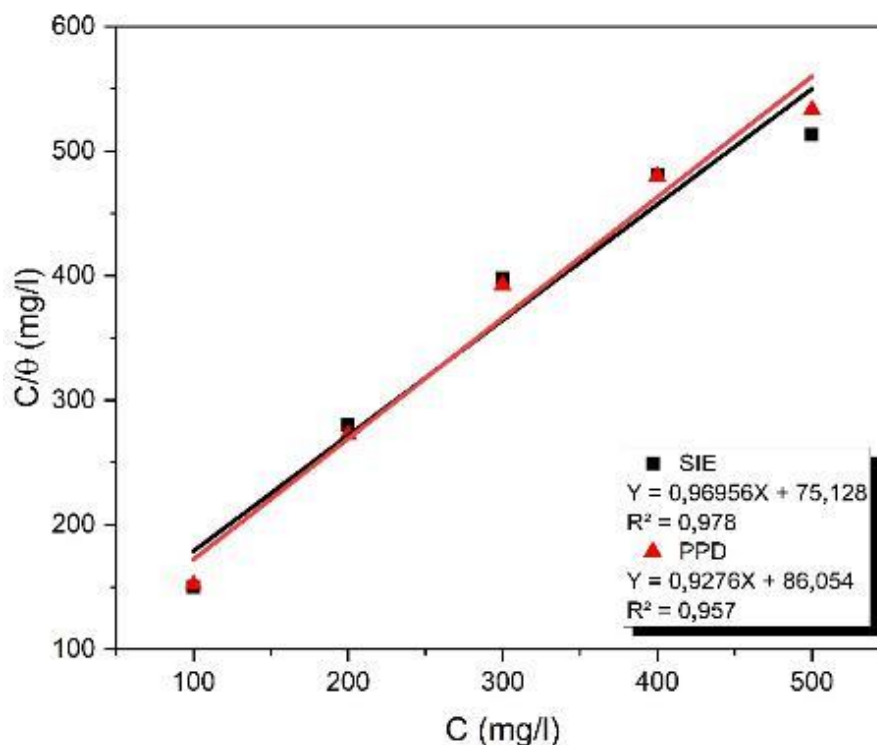


Figure IV.5 : Isothermes d'adsorption de Langmuir pour l'adsorption du EPG sur la surface de l'acier au carbone, pour différentes concentrations, à la température $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

La figure IV.5 indique clairement que les coefficients de corrélation $R^2=0,978$ et $R^2=0,957$, obtenus respectivement pour les essais SIE et PPD, sont proches de la valeur théorique 1. Ces résultats confirment également la formation d'une couche passive sur la surface du métal en raison de la présence de constituants phytochimiques (Anitha et al., 2019, Brixi et al., 2021).

Il a été révélé dans la littérature (Oguzie, 2008, Palanisamy et al., 2016, Palanisamy et al., 2018, Bhuvaneswari et al., 2020) que les molécules des inhibiteurs verts sont attachées au métal dans les zones cathodiques par physisorption. Ce mode d'inhibition du EPG a déjà été confirmé par la technique de polarisation potentiodynamique dans la section IV.2.1.2. Cependant, l'adsorption de molécules organiques sur des surfaces métalliques ne peut être considérée comme un phénomène purement physique ou chimique. En effet, lorsque les molécules d'inhibiteur s'approchent de la surface de l'acier, un transfert de charge peut également se produire pour former une liaison covalente coordonnée (Kumar et al., 2018). Par conséquent, l'adsorption de l'extrait de peau de grenade peut se produire via une interaction mixte, avec une prédominance de l'adsorption physique.

IV.2.3 Evolution du comportement des films passifs formés en fonction du temps

Afin de déterminer le comportement à long terme de l'acier d'armature exposé à la solution, avec et sans extrait de peau de grenade (500 mg/L), les spectres SIE ont été mesurés après différents temps d'exposition. Les données d'impédance ont également été ajustées à l'aide du circuit équivalent illustré à la figure IV.3. Il convient de mentionner que l'utilisation de ce type de circuit électrique est assez courante dans les études traitant de la corrosion du fer en milieu alcalin (Freire et al., 2009, Joiret et al., 2002). Les paramètres d'ajustement des données SIE peuvent être observés dans les figures VI.6 et VI.7 montrent que l'EPG a des valeurs R_{ct} et R_f plus élevées que celles de l'échantillon sans EPG, pour tous les temps d'immersion. Cependant, ses valeurs Q_{dl} et Q_f sont inférieures à celles de l'échantillon blanc. Par conséquent, on peut dire que l'effet inhibiteur de la solution contenant l'extrait de peau de grenade est significativement meilleur que celui de la solution sans inhibiteur.

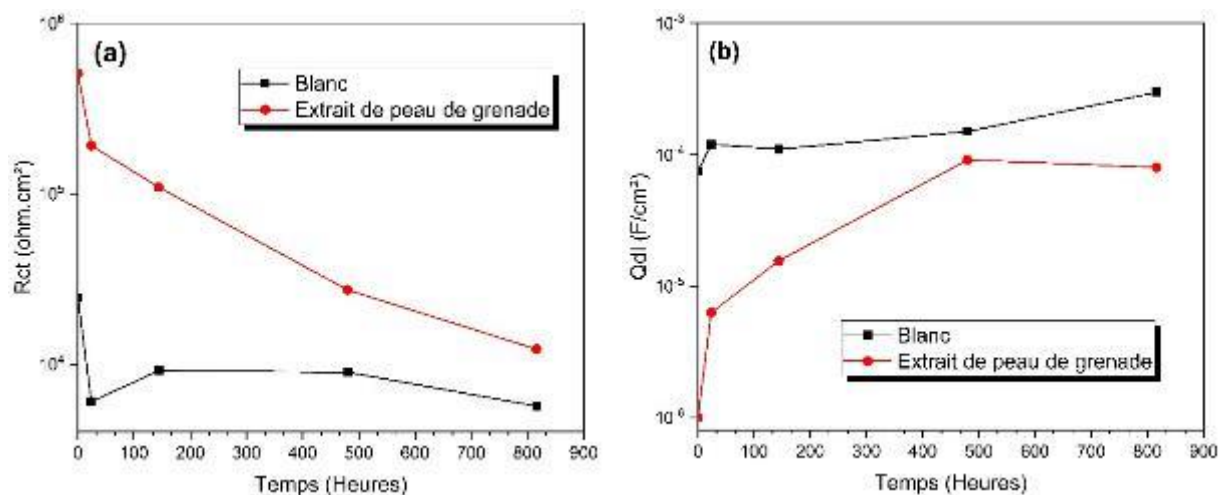


Figure IV.6 : Évolution de R_{ct} (a) et Q_{dl} (b) en fonction du temps d'immersion de l'acier au carbone dans un SSPB contaminé par 0,5 M NaCl, en l'absence et en présence de l'EPG.

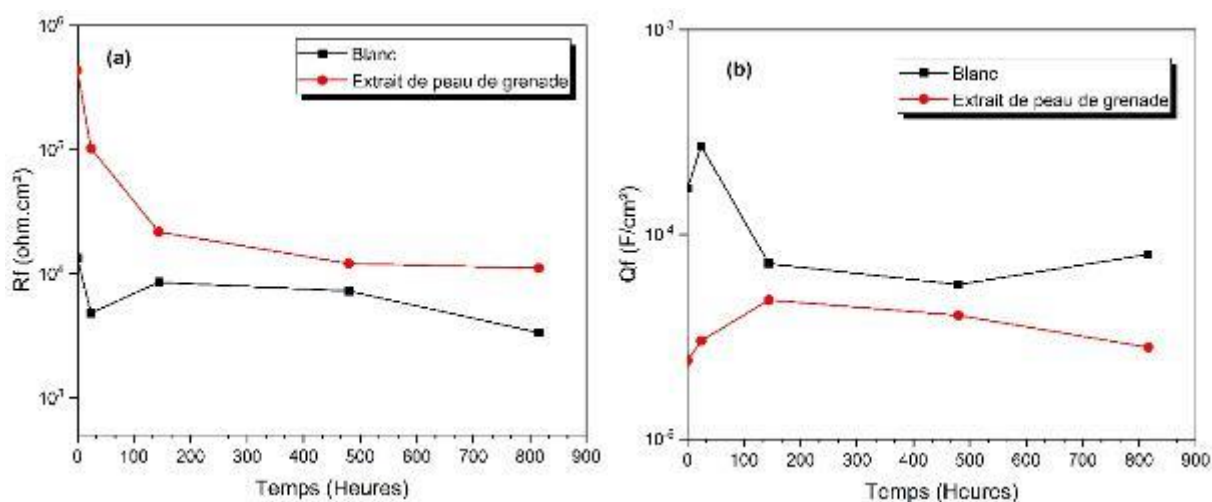


Figure IV.7 : Évolution de R_f (a) et Q_f (b) en fonction du temps d'immersion de l'acier au carbone dans la SSPB contaminée par 0,5 M NaCl, en l'absence et en présence de l'EPG.

D'autre part, les résistances à la polarisation ont également été introduites dans la formule de Stern-Geary pour calculer la densité du courant de corrosion (I_{corr}). La figure IV.8 présente les densités de courant de corrosion pour des aciers au carbone immergés dans la SSPB contaminé par du 0,5 M NaCl, sans et avec l'extrait de peau de grenade, en fonction de l'augmentation du temps.

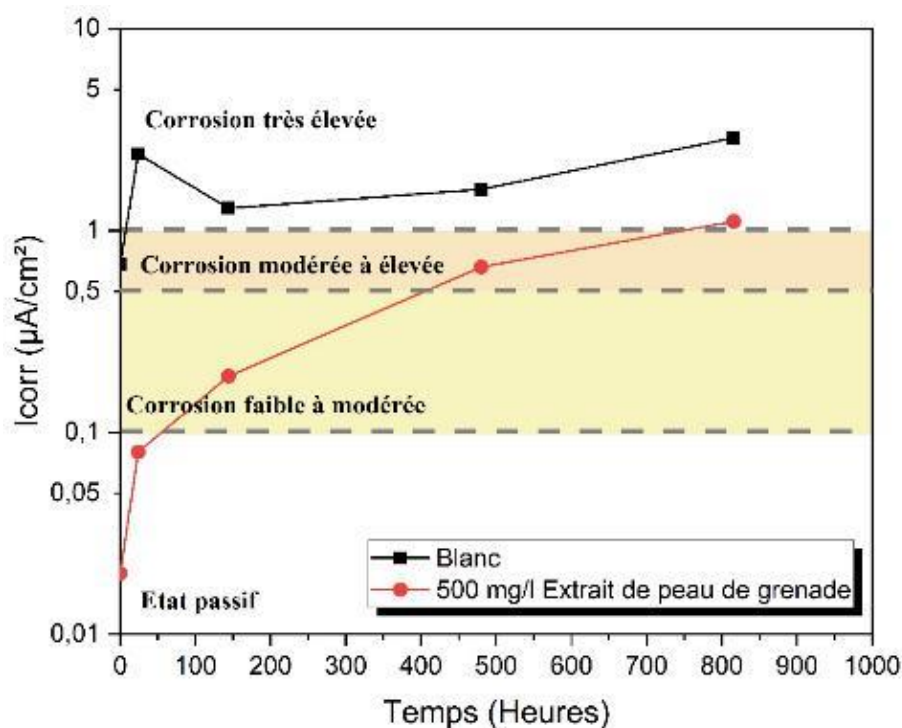


Figure IV.8 : Evolution de la densité du courant de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'acier dans la SSPB contaminée par 0,5 M NaCl, en absence et en présence de l'EPG.

L'évolution de l' I_{corr} obtenue pour l'acier inhibé, présentée dans cette même figure, indique que la vitesse de corrosion de l'acier inhibé est inférieure à celle de l'acier non inhibé, pour tous les temps d'immersion. Il est également facile de voir que l'ajout de l'EPG peut améliorer l'inhibition des aciers immergés dans la SSPB contaminé aux chlorures, jusqu'à une période de 480 h. De plus, il a été rapporté par Etteyeb et al. (2007) que la couche passive formée à la surface des barres d'acier, à cause du prétraitement au phosphate, protège initialement l'acier de manière efficace. Néanmoins, cet effet inhibiteur diminue probablement en raison de l'existence de certains défauts sur le film passif, ce qui permet aux ions agressifs d'atteindre l'interface de l'acier. Ces conclusions sont cohérentes avec nos résultats.

Enfin, on pense que l'extrait de peau de grenade agit comme un agent chélateur des ions métalliques (Fe^{2+}). Il convient de rappeler que les polyphénols sont généralement considérés comme de bons chélateurs d'ions métalliques (BROWN et al., 1998, Etteyeb and Nóvoa, 2016).

IV.2.4 Evolution du comportement des films passifs formés en fonction de la concentration des ions chlorure

Des tests SIE ont été réalisés afin de surveiller l'initiation de la corrosion par piqûres. La figure VI.9 montre les tracés de Nyquist des échantillons d'acier immergés dans la SSPB en l'absence et en présence de 500 mg/L de l'EPG, en fonction de l'augmentation de la concentration d'ions chlorure. Un arc semi-circulaire caractéristique est observé dans chaque tracé de Nyquist.

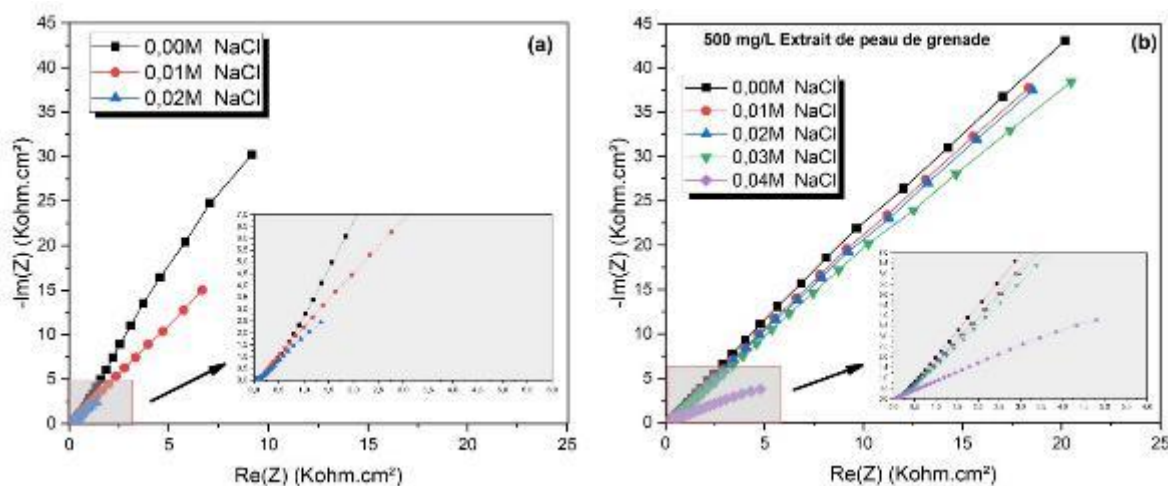


Figure IV.9 : Spectres d'impédance (tracés de Nyquist) de l'acier au carbone immergé dans du SSPB contaminé par 0,5 M du NaCl en l'absence (a) et en présence (b) de l'EPG en fonction de la concentration en Cl^- .

Dans la figure IV.9 (a) et (b), lorsque les ions chlore ne sont pas ajoutés, les échantillons d'acier au carbone immergés dans le SSPB, en l'absence et en présence de l'EPG, présentent des arcs de plus grand diamètre, ce qui suggère que les électrodes d'acier étaient initialement passivées. En outre, il convient de mentionner que dans le cas de l'absence de NaCl, la courbe de Nyquist en présence de l'EPG est plus grande que celle de l'échantillon sans EPG. On peut donc dire que l'extrait de peau de grenade peut inhiber la corrosion de l'acier dans un SSPB au début.

Par la suite, au fur et à mesure que la concentration en ions chlorure augmente, on constate que les diamètres des arcs capacitifs de ces échantillons diminuent progressivement. En outre, lorsque les ions chlorure sont ajoutés jusqu'à un certain niveau, le diamètre chute rapidement, ce qui suggère que les électrodes en acier sont corrodées. Afin d'analyser quantitativement les résistances à la corrosion, il a été jugé nécessaire d'examiner les tracés de Nyquist à l'aide d'un circuit électrique équivalent (CEE), comme illustré dans la Figure IV.3. Il convient de noter

que ce circuit électrique équivalent a été largement utilisé dans les solutions de pores de béton simulées (Brixi et al., 2022, Etteyeb and Nóvoa, 2016, Teymouri et al., 2021).

D'autre part, les résistances de polarisation extraites des CEE ont également été insérées dans l'équation de Stern-Geary pour calculer la valeur de la densité du courant de corrosion (I_{corr}). Les densités de courant de corrosion pour les barres d'acier, sans et avec l'inhibiteur et pour différentes quantités d'ions chlorure, sont présentées dans la figure IV.10. Cette même figure indique que les valeurs de I_{corr} initial pour l'échantillon d'acier au carbone immergé dans le SSPB, en l'absence de NaCl, et en l'absence et en présence de l'EPG, présentent un état passif selon la littérature (Figueira, 2017, Wang et al., 2017). Ceci est principalement dû à la forte alcalinité de la solution étudiée et également à la présence de l'inhibiteur, qui conduit à la formation d'une couche passive protectrice à la surface de l'acier.

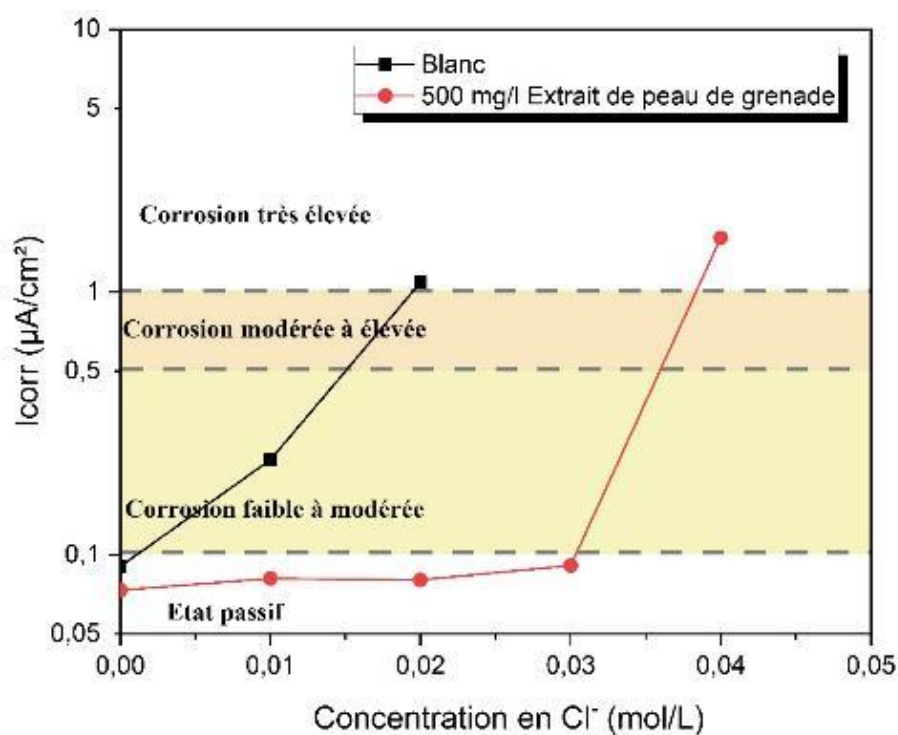


Figure IV.10 : Evolution de la densité du courant de corrosion en fonction de la concentration en chlorures.

De plus, il faut mentionner que 0,01 mol/L de NaCl a été ajouté une semaine après la passivation. Ainsi, lorsque les ions chlorure sont présents dans la solution étudiée, une augmentation progressive a été observée pour la valeur I_{corr} de l'acier. En outre, la figure IV.10 montre que lorsque la concentration en ions chlorure est égale à 0,01 mol/L, les valeurs I_{corr} , en présence et en l'absence de l'EPG, sont inférieures à 0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ce qui indique que les barres d'acier sont toujours dans un état de faible corrosion. Parallèlement, il a été constaté que la valeur I_{corr} de l'échantillon contenant l'inhibiteur EPG était inférieure à la valeur limite de 0,1

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$, tandis que la valeur I_{corr} de l'échantillon sans inhibiteur (blanc) est supérieure à la limite de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ce résultat suggère que l'introduction de l'extrait de peau de grenade apporte une protection supplémentaire. On remarque également que lorsque la concentration de chlorure atteint la valeur de $0,02 \text{ mol/L}$, l' I_{corr} de l'échantillon blanc augmente soudainement jusqu'à une valeur supérieure à $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ce qui signifie que la concentration critique d'ion chlorure (C_{crit}) de l'échantillon blanc a été atteinte et que la barre d'acier a atteint une vitesse de corrosion élevée. Cette valeur est en bon accord avec les résultats rapportés par (Liu et al., 2019, Wang et al., 2019).

En revanche, l'échantillon contenant du EPG n'atteint cette concentration critique que pour la valeur de $0,04 \text{ mol/L}$, puisque l' I_{corr} a augmenté et est devenue égale à $2,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ce qui témoigne d'un état de corrosion sévère.

Par conséquent, l'ajout de EPG, améliore la concentration critique en ions chlorure des barres d'acier de $0,02$ à $0,04 \text{ mol/L}$, ce qui favorise la stabilité de la couche inhibitrice formée à la surface de l'acier.

IV.2.5 Caractérisation du film passif formé à la surface d'acier

IV.2.5.1 Voltamétrie cyclique (V.C)

Afin de comparer le comportement redox de l'acier immergé dans le SSPB sans NaCl, en absence et en présence de la concentration maximale d'extrait de peau de grenade (500 mg/L), et de confirmer les tests effectués précédemment, les courbes de voltamétrie cyclique ont été enregistrées ; elles sont présentées dans la figure IV.11.

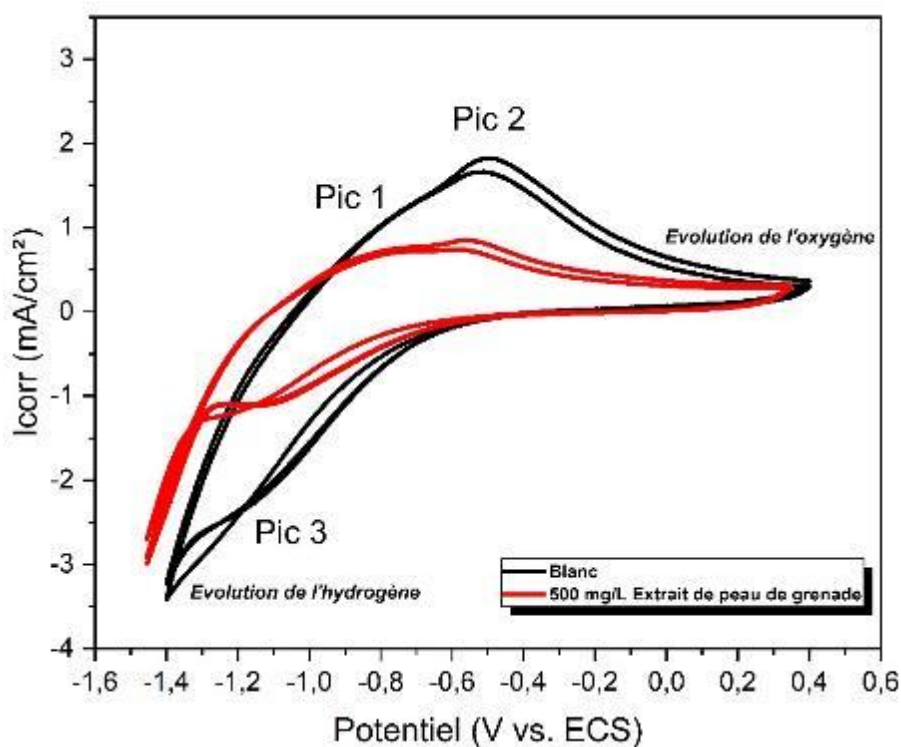


Figure IV.11: Voltamétrie cyclique de l'acier au carbone immergé dans le SSPB sans NaCl, en l'absence et en présence de l'EPG (deux cycles).

Une discussion détaillée des oxydes formés lors de la voltamétrie cyclique de l'acier en milieu alcalin a été donnée dans le travail effectué par Joiret et al. (2002). Ces auteurs ont réussi à montrer qu'après la stabilisation du potentiel de circuit ouvert, la couche interne de magnétite (Fe_3O_4) et la couche externe d'oxyde constituée d'espèces $\gamma-Fe_2O_3$ et/ou $\gamma-FeOOH$ se sont formées à la surface de l'électrode. Dans la solution sans inhibiteur (cf. figure IV.11), deux pics anodiques (pic 1 et pic 2) ont pu être détectés à -0,9 V et -0,5 V, respectivement, correspondant aux réactions d'oxydation [$Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow \alpha-Fe_2O_3$ et/ou $\gamma-Fe_2O_3$] (Martinez et al., 2007). En outre, le pic 2 est suivi d'une région passive (formation de maghémite et/ou de sa forme hydratée, la lépidocrocite, par oxydation partielle et hydrolyse du magnétite). Cette région se termine par le petit pic correspondant à l'évolution de l'oxygène (Shi et al., 2018). En outre, le balayage négatif est caractérisé par un seul pic cathodique (pic 3) à -1,1 V, qui peut être considéré comme la réaction de réduction correspondant aux pics anodiques [$\alpha-Fe_2O_3$ et/ou $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe(OH)_2$] (Valek et al., 2008, Koleva, 2011). Le balayage négatif se termine par une augmentation du courant cathodique due à l'évolution de l'hydrogène (Foulkes and McGrath, 1999, Shi et al., 2018).

Un changement appréciable dans le comportement redox de l'acier au carbone a été observé dans le SSPB contenant l'extrait de peau de grenade. Après l'arrêt initial de l'évolution de

l'hydrogène, la densité de courant du EPG devient très faible par rapport à celle de l'échantillon blanc, en particulier dans la région après le pic 2 qui est normalement passive.

Koleva (2011) a montré que les propriétés relatives à la compacité, à la perméabilité et à la résistance à la corrosion des couches, produites à des potentiels anodiques, au pic 2 peuvent être déterminées en utilisant les densités de courant dans cette région. Par conséquent, on peut dire que la couche externe est apparemment stabilisée par les molécules de l'EPG adsorbées, de sorte que pendant le balayage cathodique, la réaction de réduction de l'oxygène est diminuée (Martinez et al., 2007). Enfin, on peut également affirmer que l'extrait de peau de grenade joue un rôle essentiel dans la réduction des réactions d'oxydoréduction par la formation d'espèces complexes plus stables entre ses molécules et la surface de l'acier au carbone.

IV.2.5.2 Mott-Schottky (M-S)

La technique Mott-Schottky permet d'analyser et d'étudier le comportement semi-conducteur du film passif formé à la surface des barres d'acier, par la mesure de la capacité de charge d'espace.

La figure IV.12 présente les courbes M-S des échantillons d'acier au carbone immergés dans le SSPB, sans et avec la concentration maximale de l'inhibiteur EPG, en l'absence (a) et en présence (b) de 0,5 M NaCl.

Les figures IV.12 (a) et (b) montrent que la couche d'oxyde sur tous les échantillons présente deux types de comportements semi-conducteurs. On observe d'abord une pente positive du diagramme jusqu'à un potentiel appliqué (supérieur à 500 mV pour les échantillons sans NaCl, -200 mV pour l'échantillon blanc avec NaCl, et 250 mV en présence de l'EPG et NaCl, ce qui indique qu'il s'agit d'un comportement de semi-conducteur de type n. Ensuite, la pente est négative indiquant un comportement de semi-conducteur de type p (Zheng et al., 2018, Teymouri et al., 2021). On peut également noter que la pente de la partie linéaire de la courbe de Mott Schottky augmente avec l'ajout de l'EPG.

Il faut également mentionner que l'ajout de l'EPG conduit à une diminution de la conductivité électrique des oxydes de fer sur les films passifs, avec une plus grande résistance à la corrosion.

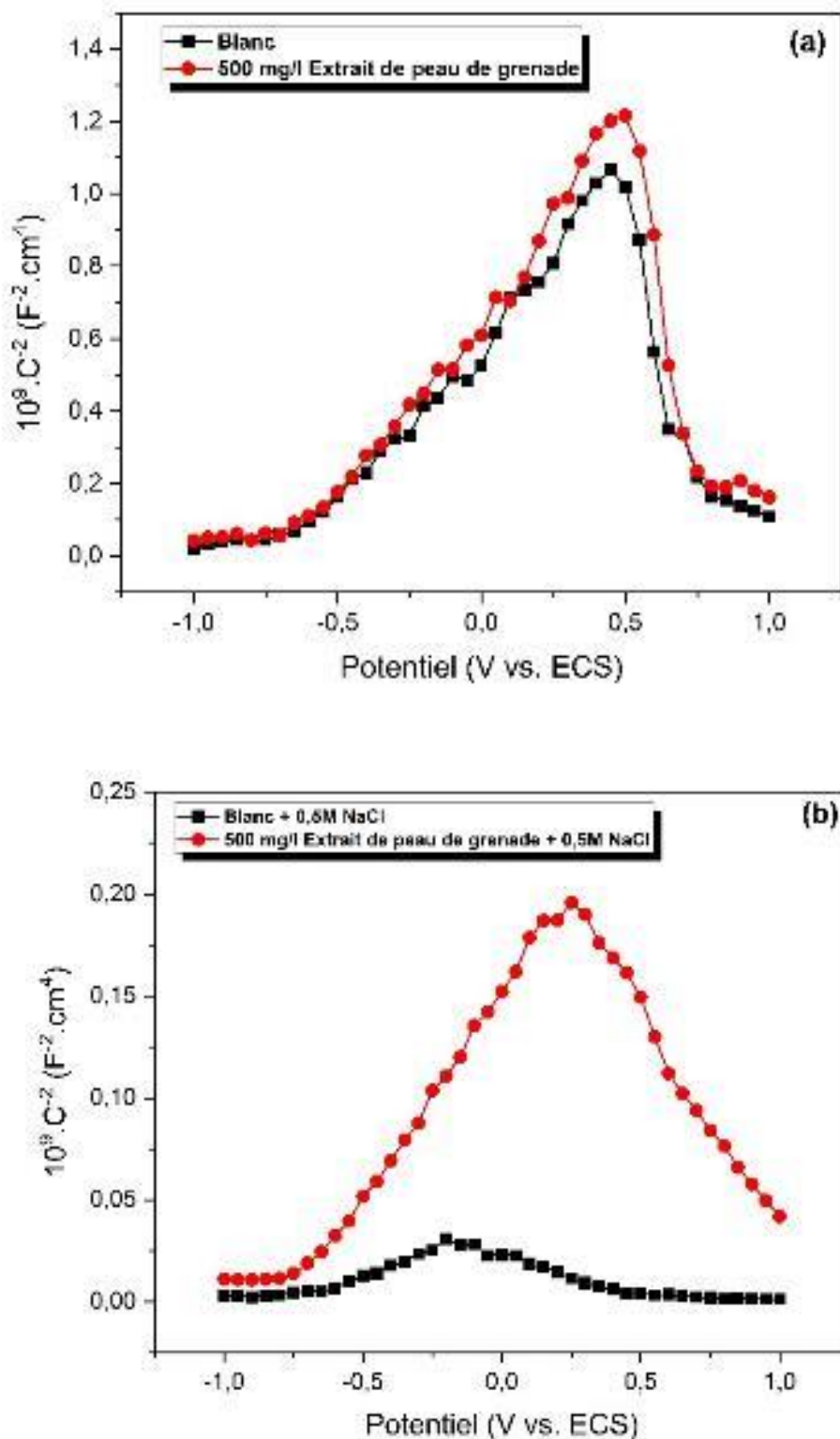


Figure IV.12 : Courbes de Mott-Schottky d'échantillons d'acier au carbone immergés dans du SSPB, sans et avec EPG, en l'absence (a) et en présence (b) de 0,5 M NaCl.

De plus, le changement chimique dans la composition de la couche passive peut être attribué à l'accès difficile à l'oxygène en raison de la couche organique adsorbée (Etteyeb and Nóvoa,

2016). Il est généralement admis que plus la couche passive est stable, moins elle est sujette à la corrosion par piqûres (Teymouri et al., 2021). En outre, avec l'initiation et la propagation de la corrosion par piqûres, la quantité d'ions Fe^{2+} dans la couche passive augmente, ce qui génère une densité de donneurs plus élevée (Etteyeb and Nóvoa, 2016, Wang et al., 2020).

Les densités de donneurs (N_D) et les potentiels de bande plate (E_{fb}) des échantillons d'acier étudiés peuvent être déterminés à partir de la première pente positive des courbes de Mott Schottky ; les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau IV.3 qui montre clairement qu'avant et après l'ajout de NaCl, la valeur de la densité de donneurs (N_D) du EPG est inférieure à celle de l'échantillon sans NaCl.

Tableau IV.3 : Densité des donneurs (N_D), potentiel de bande plate (E_{fb}) de l'acier au carbone immergé dans le SSPB avec 0,5 M NaCl, en l'absence et en présence d'extrait de peau de grenade.

	N_D (cm ⁻³)	E_{fb} (mV)
Blanc	$14,4 \times 10^{21}$	-0,7
EPG	$11,1 \times 10^{21}$	-0,69
Blanc + NaCl	228×10^{21}	-0,78
EPG + NaCl	58×10^{21}	-0,75

Cette différence de N_D peut être attribuée à la conversion accrue de Fe_3O_4 en $\gamma-Fe_2O_3$ dans le film passif lorsque les molécules d'extrait de peau de grenade sont adsorbées sur la surface de l'acier (Zhao et al., 2019). En d'autres termes, la baisse de la densité des donneurs est due à la diminution de la quantité de Fe^{2+} , ce qui implique que la couche passive est plus stable.

En outre, la figure IV.13 illustre l'épaisseur de la couche de charge d'espace (W) qui peut être exprimée en fonction du potentiel appliqué (E) et de la densité de donneurs (N_D).

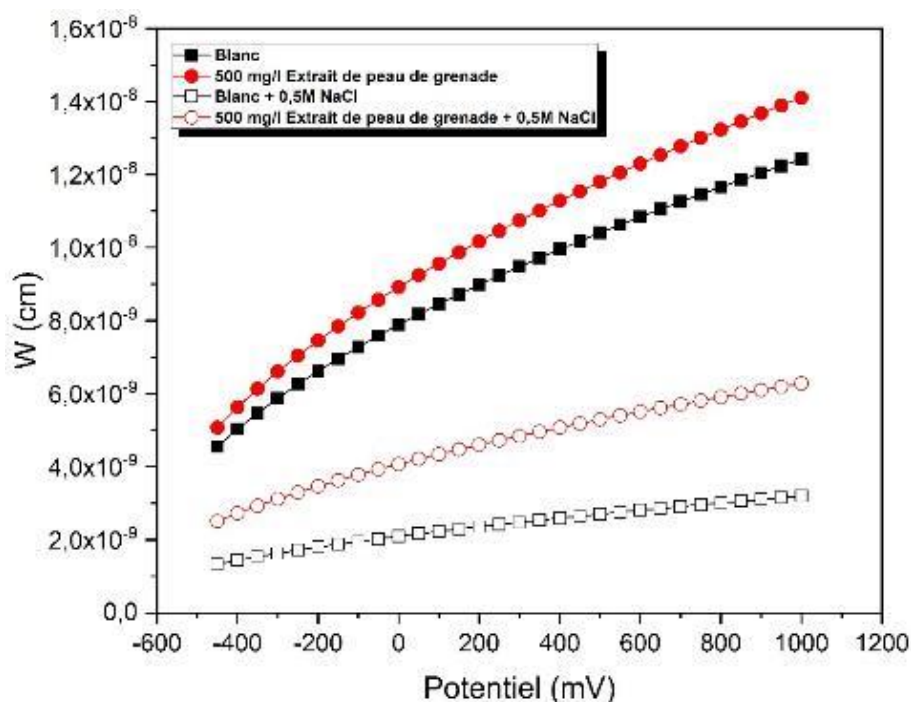


Figure IV.13 : Épaisseur de la couche de charge d'espace (W) des échantillons d'acier au carbone, sans et avec la concentration optimale d'extrait de peau de grenade, en l'absence et en présence de 0,5 M NaCl.

Les résultats présentés dans la figure IV.13 suggèrent clairement que l'épaisseur de la couche de charge d'espace de l'échantillon de l'EPG est supérieure à celle de l'échantillon blanc (sans EPG). En outre, cette même tendance a été remarquée même après l'ajout de NaCl, ce qui suggère que l'extrait de peau de grenade a non seulement provoqué une diminution de la densité des donneurs du film passif, mais a également favorisé la formation d'une charge d'espace plus épaisse à la surface de l'acier au carbone, ce qui a ensuite entraîné une probabilité plus faible d'initiation de la corrosion par piqûres à la surface de l'acier au carbone.

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus à partir de l'analyse des propriétés des semi-conducteurs précédemment étudiés par Feng et al. (2017), qui ont réussi à prouver que l'échantillon contenant l'inhibiteur tripolyphosphate d'aluminium (ATP) a une densité de donneurs plus faible et génère une couche de charge d'espace plus épaisse sur la surface dans la solution de pores carbonatés. En outre, le film passif sur cet échantillon présente une plus grande stabilité et une tendance moindre à la corrosion par piqûres. L'analyse de la capacité non idéale du film formé sur la surface de l'acier (CPE_f), après l'ajout de l'EPG, suggère que la quantité de charge (Q_f) diminue. Par conséquent, les résultats de l'analyse Mott-Schottky sont en bon accord avec ceux des essais SIE.

IV.3 Propriétés électrochimiques, mécaniques et de durabilité des mortiers étudiés

IV.2.1 Potentiel de corrosion et résistance à la polarisation linéaire

La figure IV.14 présente les résultats des tests PCO et RPL effectués sur les échantillons de mortier, sans et avec 500 mg/L en EPG, immergés dans SSPB, en présence de 0,5 M de NaCl.

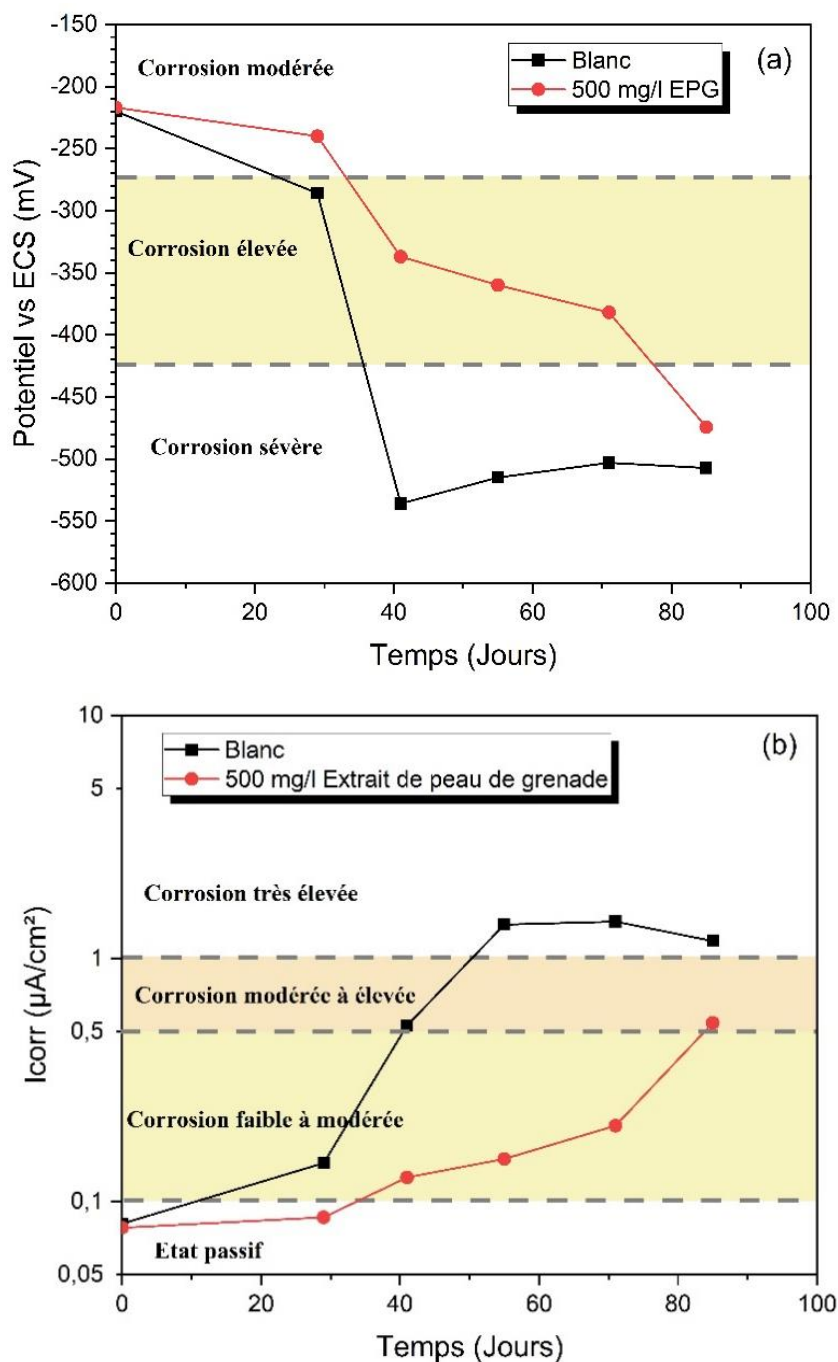


Figure IV.14 : Effet préventif de l'EPG sur l'acier immergé dans le mortier avec 0,5 M NaCl : (a) potentiel de corrosion et (b) densité du courant de corrosion.

Sur la base de la résistance à la polarisation (R_p), la densité du courant de corrosion a été calculée à l'aide de l'équation de Stern-Geary. Initialement, les valeurs du potentiel de corrosion (E_{corr}) et de la densité du courant de corrosion (I_{corr}) dans l'échantillon blanc et dans l'échantillon contenant l'EPG, montrent un état de corrosion faible, ce qui suggère la formation d'une couche passive sur la surface de l'acier en raison de l'alcalinité élevée du mortier et de la présence de l'extrait de peau de grenade (Etteyeb et al., 2007, Wang et al., 2019). Après 41 jours d'immersion dans du 0,5 M NaCl, il a été observé que le potentiel de corrosion de l'échantillon contenant de l'extrait de peau de grenade atteignait une valeur assez faible, d'environ -337 mV vs. ECS, ce qui confirme que cet échantillon est dans un état de corrosion avancé (cf. figure IV.14(a)). Il est intéressant de noter que la barre d'acier noyée dans le mortier sans EPG présentait une corrosion sévère, avec un E_{corr} égal à -536 mV par rapport au ECS. La figure IV.14(b) indique que la valeur I_{corr} de l'échantillon incluant l'EPG est entrée dans la phase de corrosion faible à modérée, tandis que la barre d'acier dans le mortier sans l'inhibiteur EPG montre un état de corrosion de modéré à élevé. On peut donc en déduire que l'extrait de peau de grenade a un effet protecteur qui peut modifier les caractéristiques de l'interface acier/mortier suite à son adsorption sur la surface du métal (Brixi et al., 2022).

D'autre part, il a été constaté que, pour une période d'immersion allant jusqu'à 71 jours, les valeurs I_{corr} de l'échantillon avec EPG sont restées dans un état de corrosion faible à modéré, contrairement aux échantillons sans inhibiteur qui sont restés dans des états de corrosion très élevés. Cela suggère que la couche passive formée par l'extrait de peau de grenade présente une résistance à la corrosion qui est restée efficace pendant une période d'immersion donnée (Etteyeb et al., 2007, Brixi et al., 2022). En outre, il convient de noter que le comportement E_{corr} des échantillons avec et sans extrait de peau de grenade ne peut être utilisé que pour évaluer la tendance relative à la corrosion de la barre d'acier. De même, I_{corr} peut être appliqué pour estimer le degré de corrosion avec plus de précision (Wang et al., 2017).

Jusqu'à l'immersion de 85 jours, un déplacement plus négatif de l' E_{corr} (moins de -426 mV) a été enregistré pour l'échantillon avec EPG, et son I_{corr} était également égal à $0,54 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (une limite d'un état de corrosion élevé). Ces valeurs sont meilleures que celles de l'échantillon blanc. Par conséquent, comme observé précédemment, l'EPG s'est avéré efficace pour retarder l'initiation de la corrosion de l'acier en augmentant la valeur critique de chlorure de 0,02 à 0,04 mol/L, ce qui contribuerait certainement à prolonger la durée de vie des structures en béton armé. Ainsi, les résultats obtenus confirment l'effet inhibiteur de l'extrait de peau de grenade,

qui joue le rôle d'une barrière efficace contre l'attaque des chlorures (Etteyeb and Nóvoa, 2016, Harilal et al., 2021).

IV.2.2 Résistance à la compression

La figure Figure IV.15 montre les valeurs de résistance à la compression obtenues à 28 jours, pour les différents échantillons de mortier. Cette même figure montre que la résistance à la compression de l'échantillon blanc est égale à 46,43 MPa, alors que celle du mortier inhibé par l'extrait de peau de grenade à 500 mg/L est égale à 42,31 MPa, ce qui correspond à une réduction de 9%.

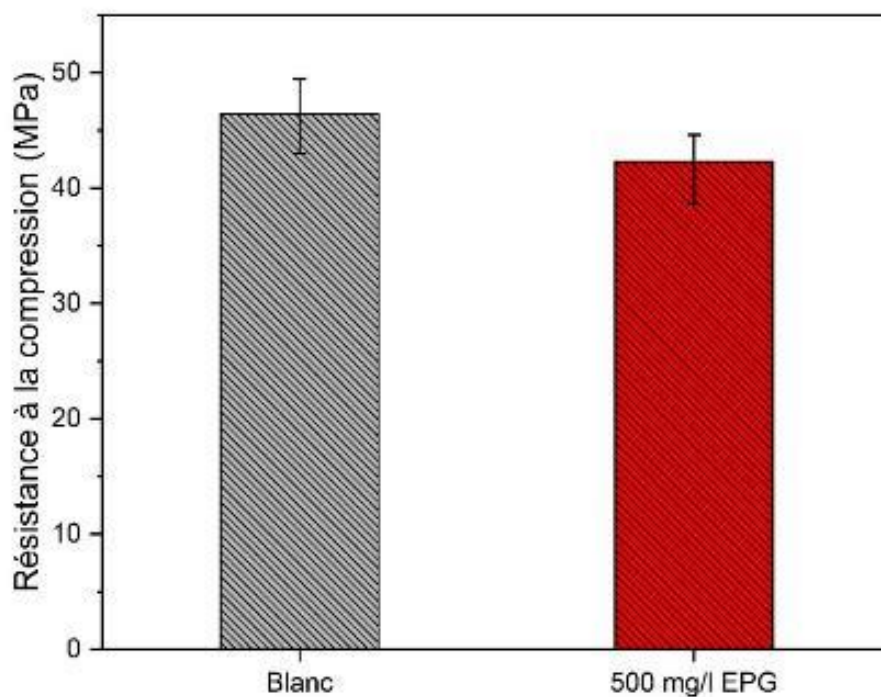


Figure IV.15 : Résistance à la compression des mortiers utilisés avec et sans EPG.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par Wang et al. (2019), qui ont trouvé que la résistance à la compression à 28 jours de l'échantillon blanc, avec un rapport eau/ciment (E/C) de 0,6, est d'environ 45,5 MPa, alors que celle de l'échantillon inhibé avec la concentration optimale de gingembre est égale à 42,5 MPa.

La peau de grenade est une bonne source de tanins qui sont en fait des polyesters d'hydrates de carbone et d'acides organiques. Il a été révélé que les tanins libèrent des sucres, de l'acide gallique et/ou de l'acide ellagique (Plaza et al., 2018). En outre, de Larrard, (2002) a signalé que le sucre est un retardateur de prise du ciment.

Par conséquent, l'extrait de peau de grenade à 500 mg/l peut affecter la résistance à la compression du mortier en retardant l'hydratation du ciment. Cet aspect doit être pris en compte dans toute application future de l'inhibiteur de corrosion EPG dans les matériaux cimentaires.

IV.2.3 Porosité accessible à l'eau

La figure IV.16 montre les résultats de la porosité accessible à l'eau pour les échantillons de mortier en l'absence et en présence de la concentration optimale d'extrait de peau de grenade, après 28 jours.

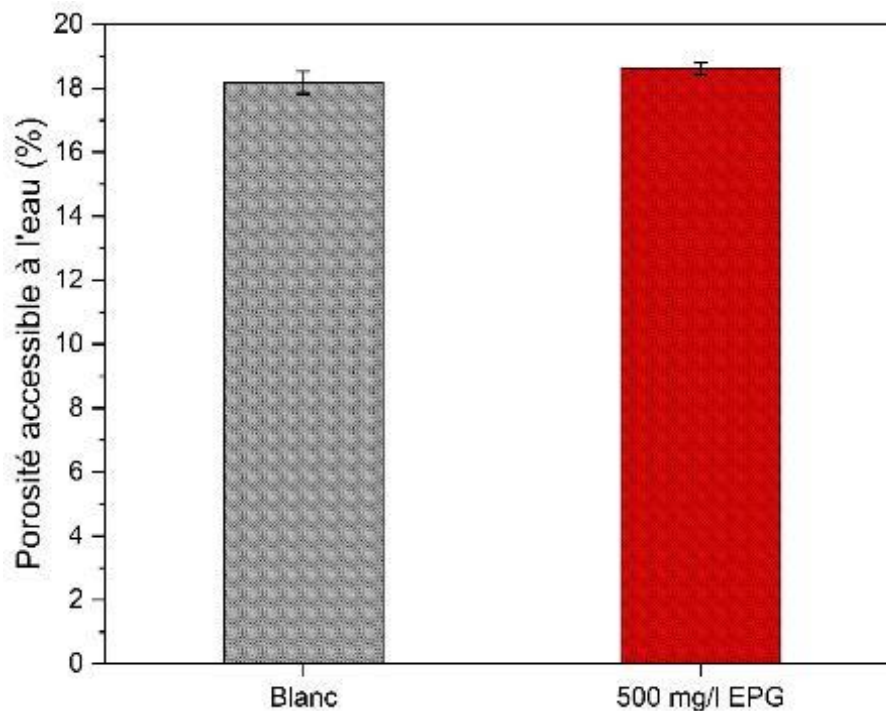


Figure IV.16 : Porosité accessible à l'eau des mortiers utilisés avec et sans EPG.

Il a été constaté que l'incorporation du EPG à 500 mg/L dans le mortier a entraîné une augmentation négligeable de la porosité accessible à l'eau de 18,18% à 18,63%, ce qui est probablement la raison de la chute de la résistance à la compression, comme mentionné précédemment. Les résultats ci-dessus nous permettent de dire que l'ajout de l'inhibiteur EPG n'a pas favorisé la pénétration d'ions chlorure agressifs.

IV.2.4 Absorption capillaire

La figure IV.17 présente les coefficients d'absorption capillaire primaire des échantillons de mortier, sans et avec l'extrait de peau de grenade à la concentration optimale, après 28 jours.

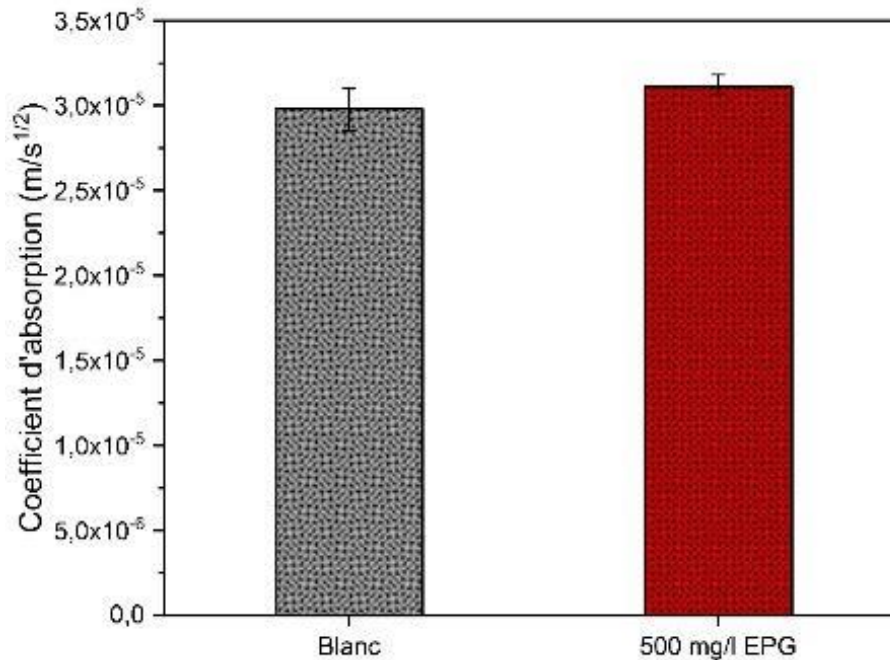


Figure IV.17 : Absorption capillaire des mortiers utilisés avec et sans EPG.

Cette même figure suggère également que l'ajout de l'EPG à 500 mg/L dans le mortier conduit à une légère augmentation de l'absorption primaire de $2,98 \times 10^{-5}$ à $3,11 \times 10^{-5}$ ($m/s^{1/2}$). On peut donc dire que cet inhibiteur n'a pas d'influence sur la cinétique de l'absorption d'eau. Selon le critère de classification du coefficient d'absorption d'eau d'Alexander et al. (1999), lorsque le coefficient d'absorption d'eau est inférieur à $9,96 \times 10^{-5}$ ($m/s^{1/2}$), le matériau peut être considéré comme excellent en termes d'absorption d'eau.

Il convient de préciser que l'extrait de peau de grenade, qui est un bon inhibiteur de corrosion, n'affecte pas le coefficient d'absorption d'eau.

IV.4 Conclusion

La présente partie de la recherche porte sur l'évaluation de la performance inhibitrice de l'extrait de peau de grenade (EPG) pour les armatures en acier immergées dans une SSPB et dans le mortier contenant 0,5M NaCl, par l'utilisation des méthodes électrochimiques à savoir la SIE, PPD, M-S, V.C, PCO et RPL.

Les résultats obtenus ont révélé que la résistance à la polarisation augmente avec la concentration d'inhibiteur EPG, ce qui confirme la formation d'une couche protectrice due à l'adsorption des molécules phytochimiques à l'interface acier/solution. Les mesures PPD ont montré que l'EPG peut être classé comme un inhibiteur cathodique avec une efficacité d'inhibition maximale d'environ 97,39% à une concentration optimale de 500 mg/L. Le modèle d'adsorption de Langmuir a confirmé l'adsorption d'extrait de peau de grenade sur la surface de la barre d'acier. Par ailleurs, l'ajout de cet inhibiteur affecte les paramètres de la SIE en diminuant le taux de corrosion des barres d'acier à long terme et en décalant la concentration critique de chlorure de 0,02 mol/L à 0,04 mol/L.

Les réactions d'oxydo-réduction et la densité des donneurs ont été réduites en raison de la formation d'espèces chélatrices entre les molécules d'inhibiteurs du EPG et les ions Fe^{2+} , et la stabilité du film passif en présence d'ions chlorure. L'utilisation de l'EPG dans les mortiers de ciment à 500 mg/L offre une protection contre la corrosion pendant 71 jours en présence de 0,5 M NaCl et aucun impact sur les propriétés mécaniques et de durabilité n'a été observé.

Dans le chapitre qui suit, les caractéristiques physicochimiques et morphologiques de l'effet inhibiteur de l'EPG ainsi que l'adsorption de leurs composants phytochimiques seront analysées. Une étude économique et comparative de la disponibilité et du prix du produit EPG a été également examinée.

Chapitre V : Discussion des Résultats des analyses microstructurales et de chimie quantique

V.1 Introduction

Afin de confirmer les résultats obtenus précédemment, nous allons dans ce chapitre étudier l'effet de l'EPG sur la surface de l'acier dans une SSPB contenant des chlorures par des essais de MEB, Ainsi nous allons examiner l'influence de ce produit sur les propriétés du mortier par des analyses d'ATG et d'IRTF. Parallèlement, la structure électronique et les propriétés d'adsorption inter-faciale des complexes organiques du EPG sur le substrat en acier ont également été examinés à l'aide d'une approche basée sur la chimie quantique. Par ailleurs, un mécanisme de réaction entre l'extrait de peau de grenade et la barre d'acier a été proposé, à la fin une étude économique comparative entre EPG et d'autres produits trouvé dans la littérature.

V.2 Microscopie électronique à balayage

Afin d'analyser la morphologie de la couche protectrice formée par l'extrait de peau de grenade sur la surface de l'acier, les images MEB correspondant aux échantillons de surface de l'acier après 48h d'immersion dans la SSPB contaminé par 0,5 M du NaCl sans et avec la concentration optimale en EPG (500mg/L) sont illustrés dans la figure V.1.

L'image MEB de l'échantillon sans inhibiteur (cf. figure V.1.a) est caractérisée par une surface rugueuse et hétérogène avec des produits de corrosion. Cela montre l'endommagement de la surface de l'acier dû à l'attaque d'un milieu agressif.

La figure V.1.b montre une surface protégée de la corrosion comparativement à la figure V.1a, cette surface est uniforme avec très faible rugosité, ce qui prouve à nouveau la formation d'une couche protectrice qui favorise l'action inhibitrice de EPG.

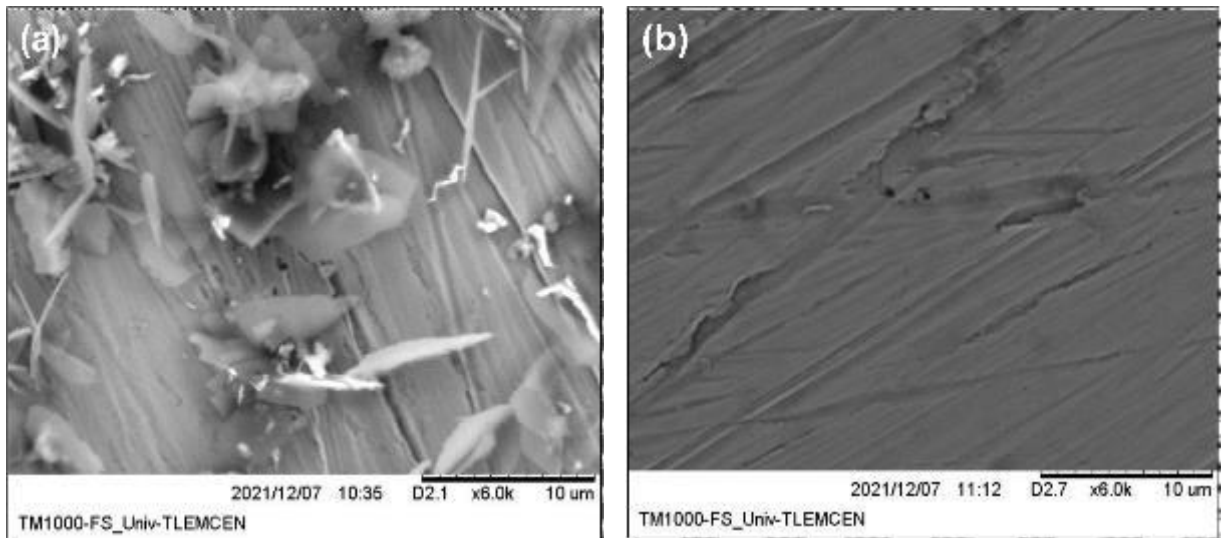


Figure V.1 : Photographie MEB de l'acier immergé dans la solution étudiée sans (a) et avec (b) la présence de l'EPG.

V.3 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique de la poudre et de l'extrait de peau de grenade a été réalisée dans le but de fournir des informations sur leur composition chimique. Les courbes TG-DTG de la perte de poids et sa dérivée en fonction de la température sont illustrées dans la figure V.2.

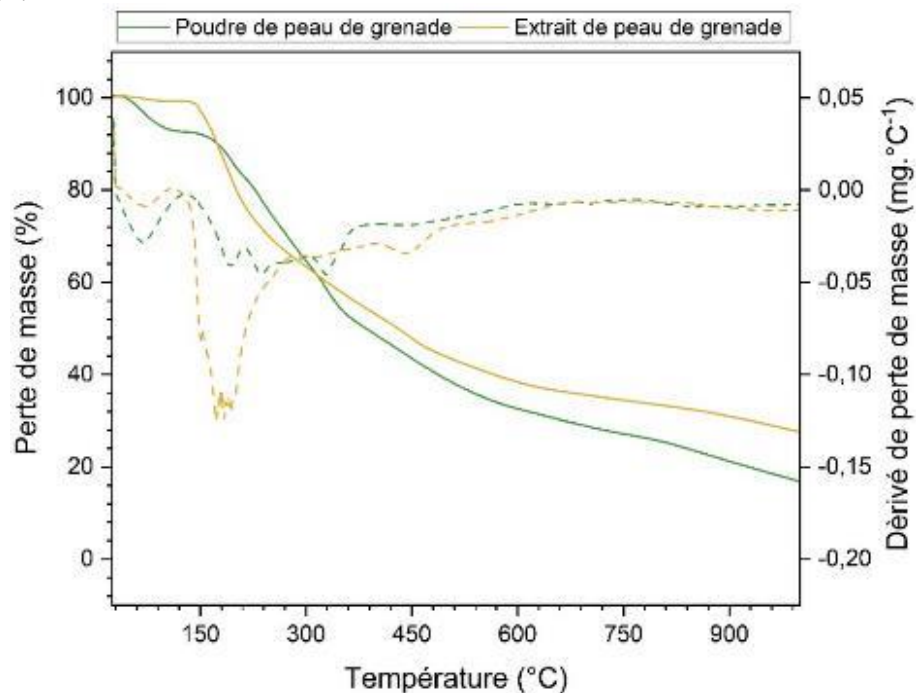


Figure V.2 : Courbe TG-DTG relatifs à la poudre et l'extrait de peau de grenade.

Comme le montre la figure V.2, les courbes TG-DTG ont révélé trois principales étapes. La première décrit une dégradation avec une en perte de poids de 0,99% et 8,09% de l'EPG et la poudre de peau de grenade respectivement, à des températures inférieures à 150 °C. Cette première perte est liée à l'évaporation de l'eau adsorbée ou constituée (Motamedi et al., 2018). La deuxième étape est observée dans les températures comprises entre 150 et 450, elle montre une perte de poids de 50 % l'EPG et 45% pour la poudre de peau de grenade. La deuxième perte indique la décomposition de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène tels que l'hydroxyle, le carbonyle et le carboxyle (Abrishami et al., 2018). Une autre perte de poids (20,73% pour l'EPG et 26,94% pour la poudre) au cours de la troisième étape dans la plage de température de 450 à 1000 °C, montre la dégradation des structures de carbone (Movahedzadeh et al., 2024).

L'analyse des courbes TG-DTG suggère que l'extrait de peau de grenade présente une concentration plus élevée de groupes fonctionnels que la poudre de peau de grenade, indiquant une extraction plus abondante de substances phytochimiques.

La figure V.3 présente les courbes TG-DTG réalisées sur la poudre de mortiers sans et avec l'extrait de peau de grenade. La présence de l'EPG dans la poudre de mortier modifie les profils de dégradation thermique, notamment avec l'apparition d'un pic d'évaporation de l'eau en dessous de 150 °C, associé à la déshydratation des gels C-S-H et de l'ettringite (Zhang et al., 2023).

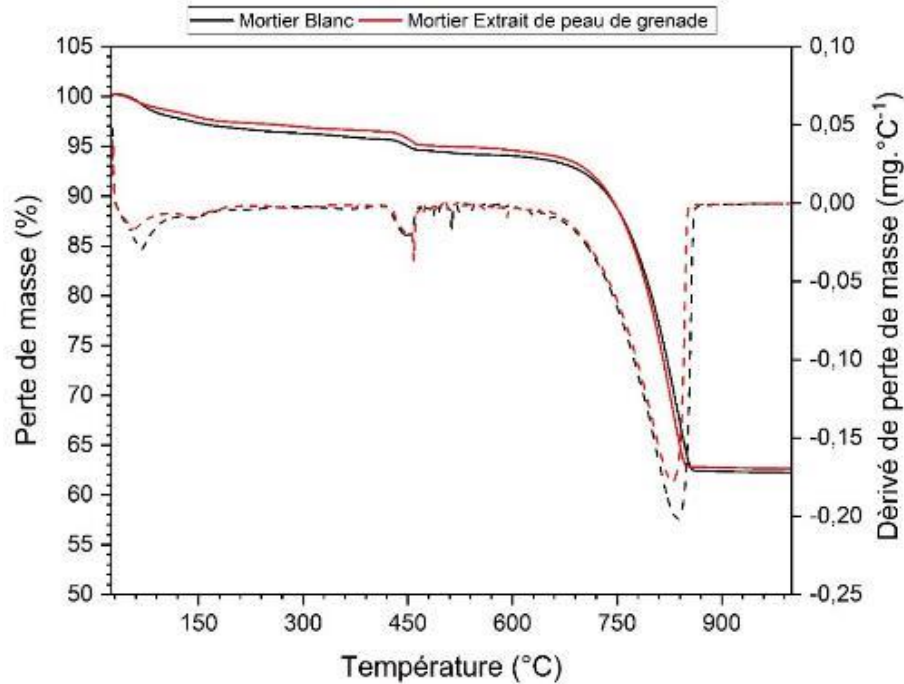


Figure V.3 : Courbe TG-DTG relatifs aux mortiers sans et avec extrait de peau de grenade

En synthèse, la décomposition de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ survient entre 400 et 500 °C, correspondant au deuxième pic (Argiz et al., 2022), tandis que la perte de masse entre 600 et 900 °C est généralement attribuée à la décomposition du CaCO_3 , responsable du CO_2 (Asaad et al., 2018).

Dans le mortier, la présence d'extrait de peau de grenade (EPG) entraîne une augmentation de la quantité de portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) de 4,36% à 5,30% par rapport au mortier sans EPG. De même, le pourcentage de carbonate de calcium (CaCO_3) diminue de 72,87% à 70,62% dans le mortier contenant l'EPG.

Les courbes TG-DTG montrent une légère augmentation de la perte de masse de l'eau, correspondant à la déshydratation du C-S-H, dans le mortier sans EPG par rapport à celui avec EPG.

En effet, des études supplémentaires sont nécessaires pour approfondir la compréhension des mécanismes sous-jacents.

V.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

Les groupes fonctionnels de la poudre et l'extrait de peau de grenade ont été examinés à l'aide de l'IRTF et le résultat obtenu est donné à la figure V.4.

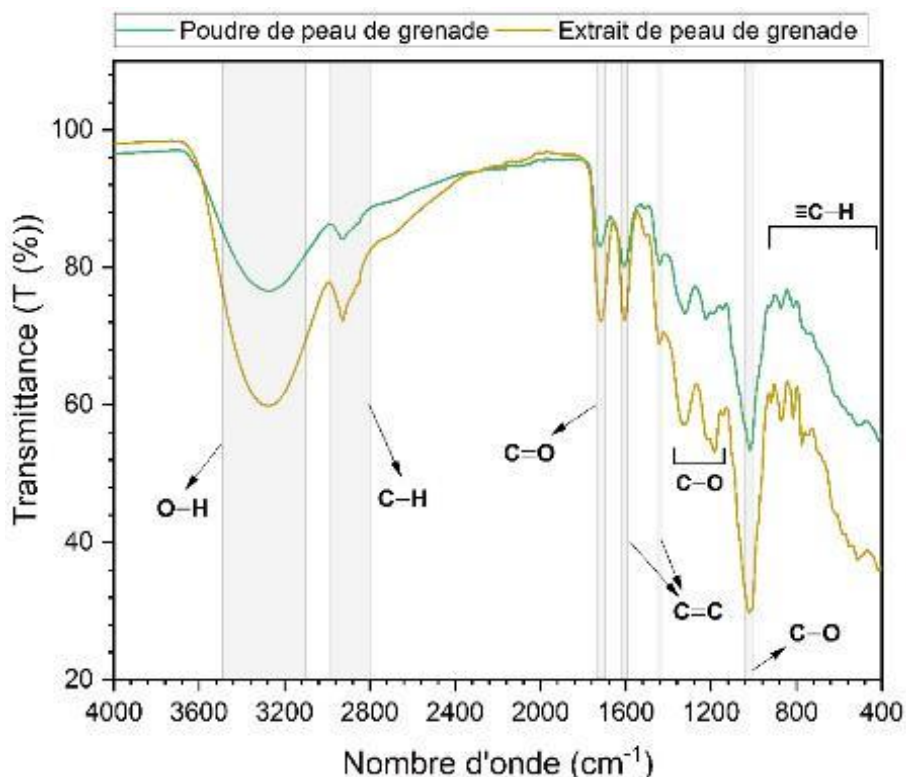


Figure V.4 : Groupes fonctionnels trouvés dans la poudre et l'extrait de peau de grenade.

D'après cette figure V.4, les spectres d'infrarouge révèlent plusieurs caractéristiques significatives. Des étirements O—H autour de $3093 - 3491 \text{ cm}^{-1}$, potentiellement associés à des groupes polyphénoliques, alcooliques et acides, sont observés (Movahedzadeh et al., 2024). Des bandes entre $2798 - 2990 \text{ cm}^{-1}$ et à $400 - 900 \text{ cm}^{-1}$, indiquant des étirements C—H et $\equiv\text{C}-\text{H}$, suggèrent la présence de composés phénoliques tels que les tanins (Wang et al., 2019, Haddadi et al., 2019, Gerengi and Sahin, 2012). Des pics d'étirement C=O et C—O enregistrés à 1715 cm^{-1} et $1379 - 1022 \text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux acides carboxyliques (Okeniyi et al., 2014). De plus, les pics à 1605 et 1440 cm^{-1} sont associés à des étirements C=C des anneaux aromatiques (Hazarika et al., 2011, Peng et al., 2015).

Nous pouvons également observer que ces résultats sont cohérents avec ceux trouvés par l'analyse thermogravimétrique.

La figure V.5 présente les spectres IR identifiant les liaisons moléculaires pour étudier les propriétés chimiques des poudres de mortier sans et avec EPG.

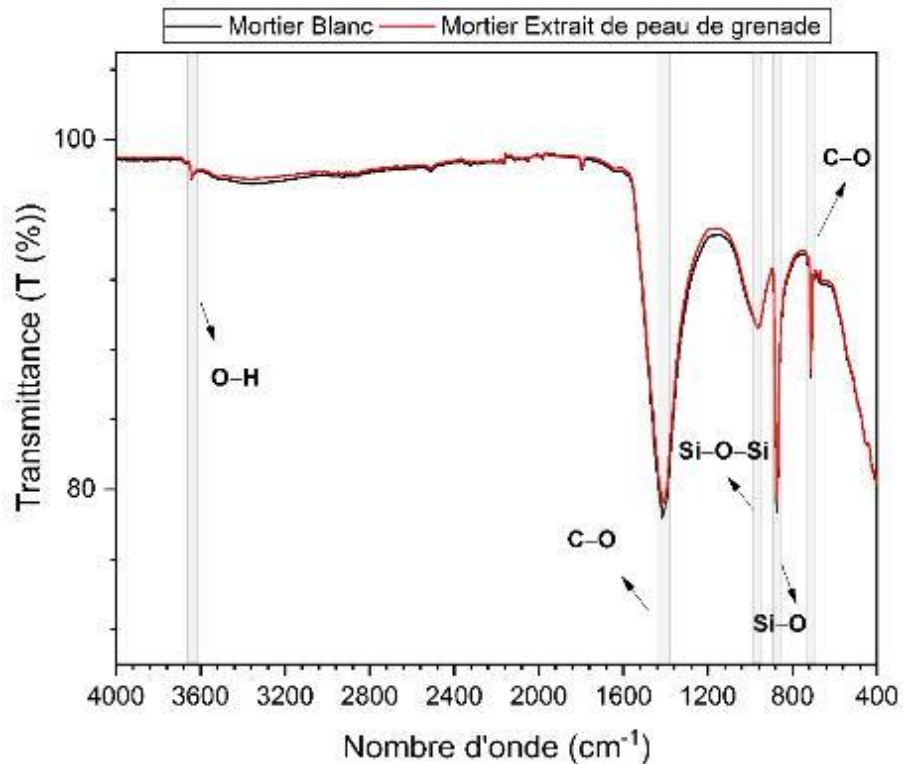


Figure V.5 : Liaisons chimiques dans des mortiers sans et avec EPG.

D'après cette figure, une bande à 3642 cm^{-1} a été observée, résultant du mode d'étirement O—H du produit d'hydratation $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Hanna et al., 1995). La présence de pics dans la gamme $1440 - 1379\text{ cm}^{-1}$ et à 707 cm^{-1} correspond à l'étirement asymétrique de la liaison C—O (CO_3^{2-}) de carbonates de calcium (CaCO_3) (Silva et al., 2002). De plus, les autres bandes situées à 961 et à 871 indiquent respectivement la présence de Si—O—Si et Si—O des tétraèdres $(\text{SiO}_4)^{4-}$ présents dans les silicates (Mollah et al., 2000, Silva et al., 2002, Barnett et al., 2002).

On observe également que l'ajout d'EPG n'a pas altéré la composition chimique du mortier, confirmant ainsi les résultats des essais mécaniques et de durabilité.

V.5 Détails informatiques de calculs de la chimie quantique :

V.2.1 Analyse en chimie quantique se basant sur la TFD

Les résultats des méthodes expérimentales permettent d'affirmer que l'efficacité d'inhibition de l'EPG dépend de l'adsorption de la matière organique de l'extrait sur la surface de l'acier. Cela indique que le métal et l'inhibiteur agissent comme un acide de Lewis et une base de Lewis, respectivement, et leur interaction se produit par une liaison covalente où les électrons sont partagés entre le donneur (inhibiteur) et l'accepteur (métal) (Behpour et al., 2012, Oguzie et al., 2010). Il est bien connu que l'extrait vert est un mélange complexe de plusieurs substances phytochimiques. Par conséquent, il serait difficile d'attribuer l'effet inhibiteur à l'adsorption d'un composant spécifique (Behpour et al., 2012, Li et al., 2012).

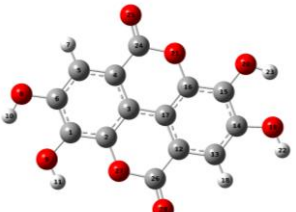
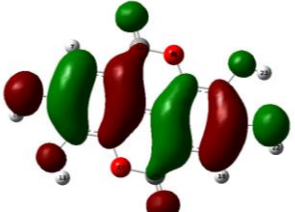
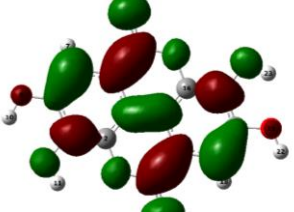
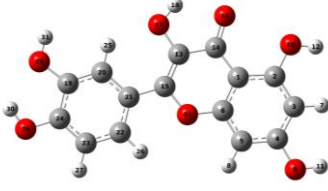
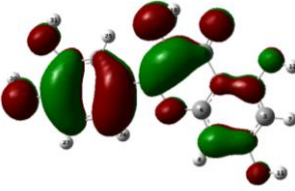
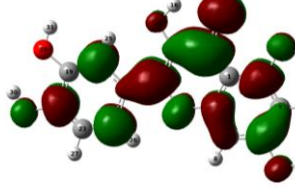
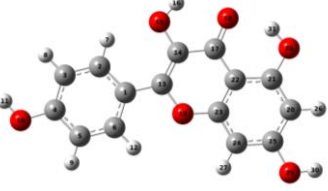
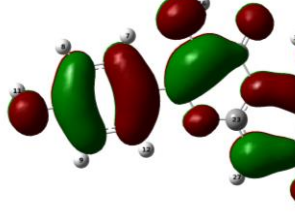
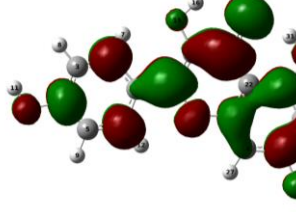
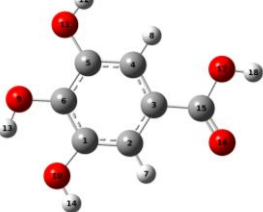
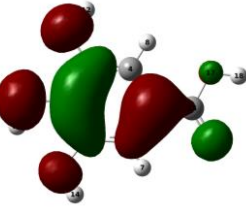
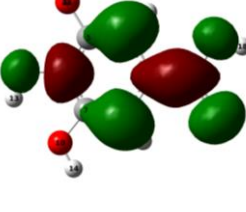
Selon la littérature, l'acide ellagique, la quercétine, le kaempférol et l'acide gallique sont considérés comme les principaux constituants de l'extrait de peau de grenade car ils possèdent des groupes fonctionnels réactifs qui ont montré leur capacité à adhérer à la surface de l'acier (Behpour et al., 2012, Lim, 2013, Marsoul et al., 2020, Chaturvedula Venkata Sai and Indra, 2021, Wang et al., 2010). Les analyses d'ATG et d'IRTF effectuées précédemment confirment également la présence de ces constituants polyphénoliques dans la composition chimique de l'extrait de peau de grenade utilisé.

La structure optimisée et la distribution des orbitales HOMO et LUMO de l'acide ellagique, de la quercétine, du kaempférol et de l'acide gallique évaluées à l'aide de logiciel Gaussian 09 sont présentées dans le tableau V.1.

Le tableau V.1 montre clairement que les orbitales HOMO et LUMO pour l'acide ellagique, la quercétine, le kaempférol et l'acide gallique sont bien localisées et saturées dans toute la molécule. Ce système indique qu'il est possible d'avoir une orientation d'adsorption planaire afin d'obtenir une plus grande surface de protection. De plus, il apparaît que les atomes d'oxygène et les cycles aromatiques de ces constituants sont les sites préférés pour les interactions donneurs/accepteurs avec les atomes d'acier de la surface ; ceci aurait pour

conséquence une plus grande capacité d'adsorption de ces inhibiteurs sur la surface métallique.

Tableau V.1 : Structure optimisée et distribution des orbitales HOMO et LUMO de l'acide ellagique, de la quercétine, du kaempférol et de l'acide gallique évaluées à l'aide de logiciel Gaussian 09.

	Structure optimisée	Orbitale HOMO	Orbitale LUMO
Acide ellagique			
Quercétine			
Kaempférol			
Acide gallique			

Le tableau V.2 résume les propriétés électroniques déterminées de l'extrait de peau de grenade obtenue évaluées à l'aide de logiciel Gaussian 09.

Tableau V.2 : Caractérisations par chimie quantique de l'acide ellagique, de la quercétine, du kaempférol et de l'acide gallique.

Molécule	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{L-H}	I (eV)	A (eV)	χ (eV)	η (eV)	ΔN
Acide ellagique	-6,47	-2,55	3,92	6,47	2,55	4,51	1,96	0,08
Quercétine	-5,93	-2,28	3,65	5,93	2,28	4,11	1,83	0,19
Kaempférol	-6,08	-2,47	3,61	6,08	2,47	4,28	1,81	0,14
Acide gallique	-6,46	-1,82	4,64	6,46	1,82	4,14	2,32	0,15

Les données énergétiques résumées dans le tableau V.2 montrent que la quercétine a l'énergie HOMO la plus élevée (-5,93 eV), ce qui révèle une plus grande tendance de la molécule à donner des électrons. De plus, l'énergie LUMO de l'acide ellagique est plus négative que celle des autres composants, ce qui suggère que cette molécule peut accepter plus d'électrons libres des atomes de la surface métallique. En effet, les meilleurs inhibiteurs de corrosion sont généralement des composés organiques qui non seulement donnent des électrons à l'orbitale inoccupée du métal, mais acceptent également des électrons libres (Ghailane et al., 2013). Cela confirme que le kaempférol, qui présente la plus faible valeur de ΔE_{L-H} , est probablement le plus efficace pour retarder le processus de corrosion.

En plus, la réactivité globale des différents complexes a été étudiée plus en détail sur la base des indices d'électronégativité (χ) et de la dureté chimique (η). Le tableau V.2 montre clairement que la quercétine a une faible valeur de χ par rapport aux autres constituants, ce qui prouve à nouveau que ce pigment végétal est fortement porté à donner des électrons. De plus, les faibles valeurs de dureté η des complexes étudiés sont dans l'ordre : kaempférol

< quercétine < acide ellagique < acide gallique, ce qui est similaire à la tendance suivie par la différence d'énergie ΔE_{L-H} . Ces résultats confirment la forte adsorption du kaempférol sur la surface métallique.

Dans cette étude, tous les composants utilisés ont montré des valeurs ΔN inférieures à 3,6 (Ju et al., 2008, Khaled, 2010), ce qui confirme que les quatre inhibiteurs sélectionnés ont fourni des électrons (par exemple, des électrons à paire unique situés dans les hétéroatomes O, et des électrons π dans les doubles liaisons C=C et les cycles aromatiques) aux orbitales vacantes des atomes de Fe, ce qui a entraîné la formation de liaisons de coordination entre l'inhibiteur et l'acier.

V.2.2 Analyse de population de Mulliken

Il est largement reconnu que l'analyse de population de Mulliken est typiquement réalisée pour le calcul de la distribution des charges sur l'ensemble du squelette de la molécule ; elle permet également de vérifier de manière raisonnable les groupes/atomes riches en électrons qui sont les centres d'adsorption des inhibiteurs (Karzazi et al., 2016, Li et al., 2012, Yadav and Kumar, 2014). Dans ce contexte, plusieurs chercheurs s'accordent à dire que plus les hétéroatomes sont chargés négativement, plus leur capacité d'adsorption sur la surface métallique est importante (Bhawsar et al., 2015, Obot et al., 2009, Shalabi and Nazeer, 2019).

Le tableau V.3 donne la dispersion des charges de Mulliken en fonction des atomes trouvés pour les molécules testées, ce qui permet de constater aisément que tous les hétéroatomes (atomes d'oxygène) de ces complexes organiques présentaient un excès important de charge négative. De plus, il a été constaté que les atomes d'oxygène qui portaient la plus grande charge négative étaient O10 (-0,682), O29 (-0,681), O15 (-0,655), et O19 (-0,677), pour l'acide gallique, la quercétine, le kaempférol et l'acide ellagique, respectivement. Des charges négatives ont également été observées autour de certains atomes de carbone des cycles aromatiques. Par exemple, la charge négative (-0,206) portée par l'atome C5 du kaempférol est plus importante que celle des autres molécules.

Ces résultats indiquent clairement que ces atomes représentent des centres de charge négative (centres nucléophiles) qui peuvent donner des électrons aux atomes de Fe pour

former une liaison covalente coordonnée. En outre, les autres atomes de carbone, ainsi que tous les atomes d'hydrogène, portaient une charge positive, ce qui implique que ces atomes peuvent être considérés comme des centres de charge positive (centres électrophiles) qui peuvent accepter des électrons de l'orbite des atomes métalliques pour former une liaison en retour (rétrodonation) (Karzazi et al., 2016).

Tableau V.3 : Charges atomiques Mulliken pour les différentes molécules étudiées.

Numéro d'atome	Acide élagique		Quercétine		Kaempférol		Acide gallique	
	Atome	Charge atomique Mulliken	Atome	Charge atomique Mulliken	Atome	Charge atomique Mulliken	Atome	Charge atomique Mulliken
1	C	0,204	C	-0,045	C	-0,155	C	0,217
2	C	0,206	C	0,266	C	-0,039	C	-0,033
3	C	0,061	C	-0,170	C	-0,214	C	-0,187
4	C	-0,104	C	0,298	C	0,291	C	-0,033
5	C	-0,091	C	0,200	C	-0,206	C	0,209
6	C	0,322	C	0,279	C	-0,061	C	0,225
7	H	0,200	H	0,208	H	0,213	H	0,202
8	O	-0,641	H	0,212	H	0,191	H	0,205
9	O	-0,644	O	-0,640	H	0,184	O	-0,629
10	H	0,422	O	-0,611	O	-0,644	O	-0,682
11	H	0,440	H	0,417	H	0,411	O	-0,644
12	C	-0,131	H	0,412	H	0,197	H	0,412
13	C	-0,032	C	0,171	C	0,272	H	0,417

14	C	0,296	C	0,274	C	0,254	H	0,431
15	C	0,209	C	0,262	O	-0,655	C	0,487
16	C	0,229	O	-0,469	H	0,418	O	-0,422
17	C	0,026	O	-0,657	C	0,253	O	-0,594
18	H	0,212	H	0,410	O	-0,543	H	0,419
19	O	-0,676	C	0,159	O	-0,575		
20	O	-0,612	C	-0,001	C	-0,171		
21	O	-0,526	C	-0,141	C	0,328		
22	H	0,439	C	-0,062	C	-0,157		
23	H	0,428	C	-0,191	C	0,347		
24	C	0,536	C	0,276	C	-0,202		
25	O	-0,387	H	0,229	C	0,312		
26	C	0,550	H	0,195	H	0,201		
27	O	-0,551	H	0,181	H	0,211		
28	O	-0,384	O	-0,646	O	-0,639		
29			O	-0,681	O	-0,639		
30			H	0,413	H	0,418		
31			H	0,425	H	0,400		
32			O	-0,575				

V.6 Mécanisme d'adsorption

Afin de remédier le problème de corrosion, il a été décidé d'utiliser des inhibiteurs qui ont tendance à pénétrer dans les pores capillaires du mortier, ce qui permet ensuite de former une couche protectrice sur la surface d'acier qui retarde la corrosion (Anitha et al., 2019). Il convient de préciser que, dans cette étude, une fois l'EPG ajouté, les ions chlore, qui ne réagissaient pas (libres) avec les constituants du ciment, sont devenus inactifs en raison de leur liaison physique avec les constituants de l'extrait (Fouda et al., 2019 ; Palanisamy et al., 2018). Les composants prédominants de l'inhibiteur utilisé contiennent des hétéroatomes, des groupes fonctionnels électronégatifs et des électrons π et à paires uniques. Ces molécules peuvent inhiber la corrosion par (Fouda et al., 2019 ; Palanisamy et al., 2016) :

- L'adsorption physique qui est basée sur l'interaction électrostatique entre les molécules de l'EPG chargées positivement et les ions chlorure chargés négativement déjà adsorbés (site cathodique).
- L'adsorption chimique qui est basée sur une interaction donneur-accepteur entre les électrons π et à paire unique des sites actifs des molécules de l'EPG et l'orbitale d vacante des ions métalliques Fe^{2+} (site anodique).

La figure V.6 illustre la représentation schématique du mécanisme d'inhibition de la corrosion des barres d'armature par l'EPG.

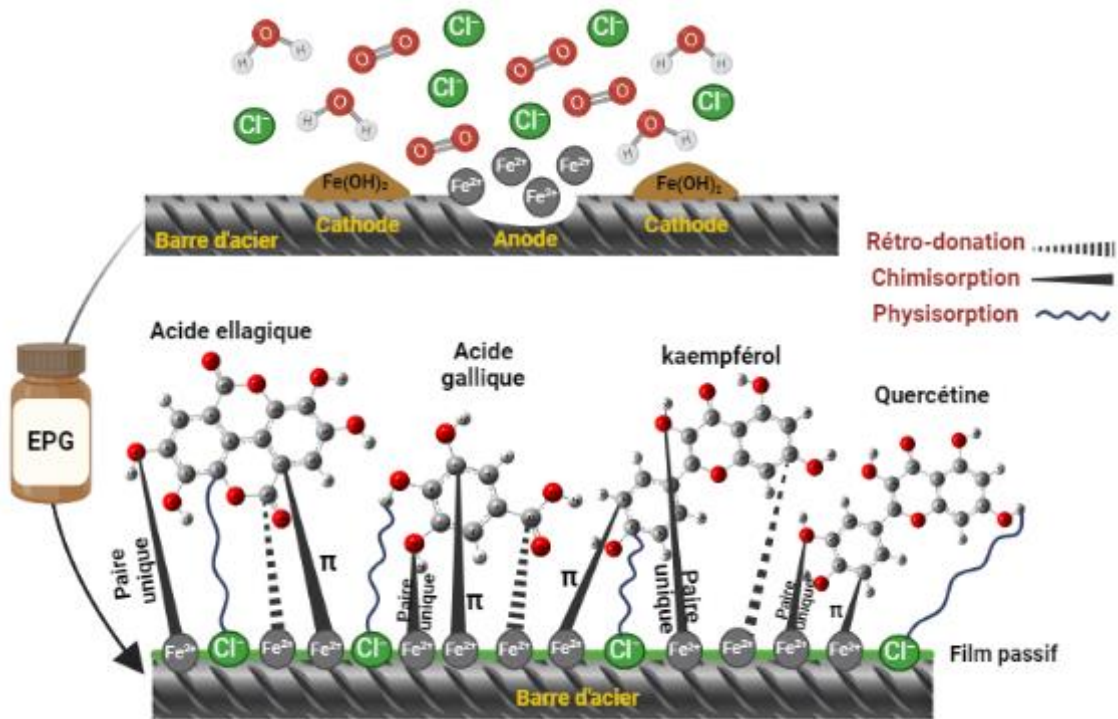


Figure V.6 : Mécanisme d'inhibition de l'EPG contre la corrosion des barres d'armatures.

V.7 Étude économique et comparative

La recherche d'inhibiteurs de corrosion de l'acier respectueux de l'environnement, très efficaces et peu coûteux dans des environnements agressifs est toujours en cours. Dans cette partie nous avons comparé d'un point de vue économique l'extrait de peau de grenade par rapport à d'autres inhibiteurs vert trouvés dans la littérature, le tableau V.4 résume les principales informations.

Selon les résultats obtenus précédemment, l'extrait de peau de grenade (500 mg/L) a montré une efficacité d'inhibition élevée de 97,39 % dans un milieu de pores de béton simulé contenant 0,5 M NaCl, ce qui est suffisamment supérieur aux autres inhibiteurs verts mentionnés dans le tableau V.4. Cette section montre également que le processus d'extraction de l'extrait de peau de grenade est plus abordable, seulement 35 à 40 \$ suffisent pour développer 1 kg de l'EPG (la peau de grenade coûte environ 2,5 à 3 \$ par Kg en

Algérie). Dans certains cas, les inhibiteurs de corrosion sont coûteux et ne sont disponibles que dans des régions particulières (Alvarez et al., 2018, Banerjee et al., 2012, Liu, 2022, Qiang et al., 2018, Zhang et al., 2019). La grenade est produite dans différentes zones géographiques telles que l'Europe, l'Afrique et l'Asie. C'est l'un des super-aliments les plus connus ; cependant, ses peaux sont simplement jetées. Ces peaux peuvent être utilisées pour obtenir son extrait, qui agit comme un inhibiteur de corrosion efficace pour l'acier au carbone, comme indiqué dans la présente étude.

Tableau V.4 : Comparaison des résultats de l'extrait de peau de grenade avec d'autres inhibiteurs verts.

Inhibiteur de corrosion	Solvant d'extraction	Solution d'étude	C (mg/L)	Coût en Kg de l'inhibiteur (\$)	Disponibilité	EI (%)	Référence
Extrait de peau de grenade	Éthanol/Eau	Ca(OH) ₂ à Sat. + KOH + NaOH + CaSO ₄ 2H ₂ O + 0,5M NaCl	500	35 – 40	Asie - Europe - Afrique	97,39	Le présent document
Extrait de peau de Musa sapientum	Éthanol	2,5 M H ₂ SO ₄	500	60 – 100	Afrique - Europe - Australie	71,05	(Africa, 2008)
Polysaccharide	Diffèrent solvants	0,5 M H ₂ SO ₄	100	500 – 1000	Produit de laboratoire	96,60	(Banerjee et al., 2012)
Extrait de feuilles de Bambusa Arundinacea	Éthanol	Béton + 1,5% (par masse de ciment) MgCl ₂	7000	55 – 60	Inde	Bonne	(Asipita et al., 2014)
Extrait de Rollinia occidentalis	Eau	1 M HCl	1000	250 – 280	Argentine	85,70	(Alvarez et al., 2018)
Extrait de soie de maïs	Eau/Méthanol	1 M HCl	10000	40 – 50	Nigéria	79,43	(Ayah et al., 2018)

Extrait de feuille de ginkgo	Eau/Éthanol	1 M HCl	200	200 – 300	Chine	90	(Qiang et al., 2018)
Extrait de farine de gluten de maïs	Diffèrent solvants	Ca(OH) ₂ à Sat.+ KOH + NaOH + 0,5 M NaCl	100	600 – 700	Produit de laboratoire	83,14	(Zhang et al., 2019)
Trans-1,4-polyisoprène (écorce et feuilles d'Eucommia)	Éthanol/Turpentine	KOH + NaOH + 0,58 M NaCl	200	800 – 1000	Chine	85,48	(Liu, 2022)
Extrait d'Urtica dioica	Eau	KOH + NaOH + Ca(OH) ₂ à Sat.	750	45 – 50	Europe - Asie - Afrique - Amérique	77	(Naderi et al., 2022)

V.8 Conclusion

Dans cette partie de thèse, on peut conclure que les images MEB ont confirmé la capacité des molécules de EPG à former une couche protectrice, empêchant totalement la corrosion de l'acier. Les analyses d'ATG et d'IRTF prouvent l'existence des groupes fonctionnels de composés polyphénoliques dans l'EPG. Tandis que leurs résultats dans le cas du mortier sans et avec EPG concordent bien avec ceux des essais mécaniques et de durabilité.

Sur la base des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité, l'étude théorique a révélé que l'effet protecteur du EPG peut s'expliquer par l'effet synergique de ses composants spécifiques qui ont montré une grande tendance à s'adsorber sur la surface de l'acier au carbone en raison d'interactions donneur-accepteur.

Le calcul quantique des charges atomiques de l'acide gallique, de la quercétine, du kaempférol et de l'acide ellagique effectué par l'analyse de population de Mulliken a montré que les atomes d'oxygène et certains atomes de carbone, porteurs de charges négatives, sont des centres actifs qui donnent des électrons π et des électrons de paires uniques aux orbitales d vacantes des atomes de Fe.

Selon les résultats obtenus, deux mécanismes d'adsorption suivants ont été proposés : l'adsorption physique basée sur une interaction électrostatique, et l'adsorption chimique basée sur une interaction donneur-accepteur.

Conclusion générale et perspectives

L'étude bibliographique a révélé que les inhibiteurs organiques naturels issus des extraits des végétaux possèdent des propriétés inhibitrices significatives contre la corrosion des aciers en présence de chlorures en milieu alcalin. Cependant, malgré cette efficacité prouvée, il convient de noter que la recherche dans ce domaine s'est principalement concentrée sur des extraits de plante qui ont une valeur ajoutée. En revanche, très peu d'efforts ont été déployés pour explorer l'application des déchets de plantes comme inhibiteurs de corrosion verts dans les milieux alcalins contaminés par les chlorures.

Cette approche permet à la fois de développer des inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement et de réduire le volume de ces matériaux jetés. L'extrait de peau de grenade a été choisi pour la présente thèse, en raison de sa grande disponibilité dans notre région et ses composés phytochimiques qui ont la capacité de s'attacher à la surface d'acier bloquant la dissolution des ions agressifs en milieu acide.

Après un mode d'extraction sélectionné selon la littérature, une démarche a été adoptée pour étudier le pouvoir inhibiteur dans un milieu alcalin soit la solution simulant les pores de béton ou le mortier, en utilisant des méthodes électrochimiques (SIE, PPD, V.C, M-S, PCO, RPL). En outre, des caractéristiques microstructurales (MEB, ATG, IRTF) et des calculs de chimie quantique (TFD) ont été également menés pour confirmer les résultats trouvés précédemment.

Afin de mettre en lumière les applications pratiques et théoriques de notre recherche, nous tirons les conclusions définitives suivantes :

- ✓ L'ajout de l'extrait de peau de grenade peut augmenter la résistance à la corrosion, prouvant le développement d'un film passif dû à l'adsorption des molécules phytochimiques à l'interface acier/solution d'essai. Ce produit est considéré comme un inhibiteur cathodique, atteignant une efficacité d'inhibition de 97,39% obtenu à une concentration maximale de 500 mg/L.
- ✓ L'adsorption d'extrait de peau de grenade sur la surface de la barre d'acier a été confirmée par le modèle d'isotherme de Langmuir. De plus, l'EPG peut réduire la vitesse de corrosion des barres d'armatures à long terme et améliorer aussi la concentration critique des ions chlorures.

- ✓ Les constituants phytochimiques du EPG ont la capacité de former des espèces chélatrices avec les ions Fe^{2+} , développant une couche passive plus stable qui permet de diminuer les réactions d'oxydo-réduction et la densité des donneurs.
- ✓ Les mortiers contiennent la concentration maximale de l'EPG (500 mg/L) ont fourni une protection à la corrosion des armatures d'acier durant les 71 jours par rapport aux mortiers blanc (29 jours), et les propriétés mécaniques et de la durabilité n'ont pas été affectées.
- ✓ L'augmentation de la quantité de portlandite ($\%Ca(OH)_2$) et la réduction du carbonate de calcium ($\%CaCO_3$) dans le mortier contenant l'EPG suggèrent une faible influence de cet extrait sur la composition chimique du mortier. De plus, une légère augmentation de la perte de masse de l'eau a été observée, indiquant une possible modification de la déshydratation du C-S-H en présence d'EPG.
- ✓ Bien que l'EPG n'ait pas induit de modification notable dans la composition chimique du mortier selon les analyses infrarouges, ses effets sur les propriétés mécaniques et de durabilité nécessitent une évaluation plus approfondie pour mieux comprendre son impact potentiel dans les applications de construction.
- ✓ Les groupes fonctionnels de composants phytochimiques de l'EPG se fixent sur la surface d'armature d'acier par un partage des électrons et des liaisons électrostatiques. Les centres préférés pour la participation aux interactions chimiques sont les atomes d'oxygène et certains atomes de carbone, porteurs de charges négatives.

Les efforts fournis dans le cadre de cette thèse ont abouti à une série de résultats prometteurs, ouvrant la porte à de futures recherches sur le phénomène de la corrosion de l'armature dans le béton nous pouvons citer :

- ✓ Effectuer des analyses morphologique (MEB et EDX) sur des échantillons de mortiers préparés avec des extraits de peau de grenade.
- ✓ Pousser les explorations sur l'état de surface utilisant la spectroscopie Raman des aciers traités.
- ✓ Explorer d'autres plante de la région de Tlemcen

Références bibliographiques

Articles et Ouvrages

- ABBOUD, Y., TANANE, O., BOUARI, A. E., SALGHI, R., HAMMOUTI, B., CHETOUANI, A. & JODEH, S. 2016. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution using pomegranate leave extracts. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 51, 557-565.
- ABOD, B. M., AL-ALAWY, R. M., KHADOM, A. A. & KAMAR, F. H. 2019. Experimental and Theoretical Studies for Tobacco Leaf Extract as an Eco-friendly Inhibitor for Steel in Saline Water. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 5, 75.
- ABRISHAMI, S., NADERI, R. & RAMEZANZADEH, B. 2018. Fabrication and characterization of zinc acetylacetonate/Urtica Dioica leaves extract complex as an effective organic/inorganic hybrid corrosion inhibitive pigment for mild steel protection in chloride solution. *Applied Surface Science*, 457, 487-496.
- AFRICA, S. 2008. Adsorption and inhibitive properties of ethanol extracts of Musa sapientum peels as a green corrosion inhibitor for mild steel in H₂SO₄. *Afr. J. Pure Appl. Chem*, 2, 046-054.
- AHMED E S, J. & GANESH, G. M. 2022. A Comprehensive Overview on Corrosion in RCC and Its Prevention Using Various Green Corrosion Inhibitors. *Buildings*, 12, 1682.
- ALEXANDER, M., MACKECHNIE, J. & BALLIM, Y. J. R. M. 1999. Guide to the use of durability indexes for achieving durability in concrete structures. 2, 102.
- ALIBAKHSHI, E., RAMEZANZADEH, M., HADDADI, S. A., BAHLAKEH, G., RAMEZANZADEH, B. & MAHDAVIAN, M. 2019. Persian Liquorice extract as a highly efficient sustainable corrosion inhibitor for mild steel in sodium chloride solution. *Journal of Cleaner Production*, 210, 660-672.
- ALREFAEE, S. H., RHEE, K. Y., VERMA, C., QURAIISHI, M. A. & EBENSO, E. E. 2021. Challenges and advantages of using plant extract as inhibitors in modern corrosion inhibition systems: Recent advancements. *Journal of Molecular Liquids*, 321, 114666.
- ALTEMIMI, A., LAKHSSASSI, N., BAHARLOUEI, A., WATSON, D. G. & LIGHTFOOT, D. A. 2017. Phytochemicals: Extraction, Isolation, and Identification of Bioactive Compounds from Plant Extracts. *Plants*, 6, 42.
- ALVAREZ, P. E., FIORI-BIMBI, M. V., NESKE, A., BRANDÁN, S. A. & GERVASI, C. A. 2018. Rollinia occidentalis extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, 92-99.
- ANASTAS, P. T. & WARNER, J. C. 1998. Principles of green chemistry. *Green chemistry: Theory and practice*, 29, 14821-42.
- ANDRADE, C. 2018. Propagation of reinforcement corrosion: principles, testing and modelling. *Materials and Structures*, 52, 2.
- ANDRADE, C. & ALONSO, C. 2004. Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method. *Materials and Structures*, 37, 623-643.

- ANDRADE, M. A., LIMA, V., SANCHES SILVA, A., VILARINHO, F., CASTILHO, M. C., KHWALDIA, K. & RAMOS, F. 2019. Pomegranate and grape by-products and their active compounds: Are they a valuable source for food applications? *Trends in Food Science & Technology*, 86, 68-84.
- ANITHA, R., CHITRA, S., HEMAPRIYA, V., CHUNG, I.-M., KIM, S.-H. & PRABAKARAN, M. 2019. Implications of eco-addition inhibitor to mitigate corrosion in reinforced steel embedded in concrete. *Construction and Building Materials*, 213, 246-256.
- ARGIZ, C., ARROYO, C., BRAVO, A., MORAGUES, A., ANDRADE, C. & BOLZONI, F. 2022. L-Ascorbic Acid as an Efficient Green Corrosion Inhibitor of Steel Rebars in Chloride Contaminated Cement Mortar. *Materials*, 15, 8005.
- ASAAD, M. A., HUSEIEN, G. F., BAGHBAN, M. H., RAJA, P. B., FEDIUK, R., FARIDMEHR, I. & ALRSHOUDI, F. 2021. Gum Arabic Nanoparticles as Green Corrosion Inhibitor for Reinforced Concrete Exposed to Carbon Dioxide Environment. *Materials*, 14, 7867.
- ASAAD, M. A., ISMAIL, M., TAHIR, M. M., HUSEIEN, G. F., RAJA, P. B. & ASMARA, Y. P. 2018. Enhanced corrosion resistance of reinforced concrete: Role of emerging eco-friendly *Elaeis guineensis*/silver nanoparticles inhibitor. *Construction and Building Materials*, 188, 555-568.
- ASIPITA, S. A., ISMAIL, M., MAJID, M. Z. A., MAJID, Z. A., ABDULLAH, C. & MIRZA, J. 2014. Green *Bambusa Arundinacea* leaves extract as a sustainable corrosion inhibitor in steel reinforced concrete. *Journal of Cleaner Production*, 67, 139-146.
- ASLAM, R., MOBIN, M., ZEHRA, S. & ASLAM, J. 2022. A comprehensive review of corrosion inhibitors employed to mitigate stainless steel corrosion in different environments. *Journal of Molecular Liquids*, 364, 119992.
- AYAH, E., ORUBITE-OKOROSAYE, K., JAMES. 2018. Methanolic and Aqueous Extracts of Corn Silk as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid at Different Temperatures. *Journal of Applied Sciences and Environmental management*, 22, 439-446.
- BAKIRHAN, N. K., USLU, B. & OZKAN, S. A. 2017. Chapter 3 - Sensitive and Selective Assay of Antimicrobials on Nanostructured Materials by Electrochemical Techniques. In: FICAI, A. & GRUMEZESCU, A. M. (eds.) *Nanostructures for Antimicrobial Therapy*. Elsevier, 55-83.
- BANERJEE, S., SRIVASTAVA, V. & SINGH, M. M. 2012. Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. *Corrosion Science*, 59, 35-41.
- BARNETT, S. J., MACPHEE, D. E., LACHOWSKI, E. E. & CRAMMOND, N. J. 2002. XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite. *Cement and Concrete Research*, 32, 719-730.
- BASTIDAS-ARTEAGA, E., CHATEAUNEUF, A., SÁNCHEZ-SILVA, M., BRESSOLETTE, P. & SCHOEFS, F. 2010. Influence of weather and global warming in chloride ingress into concrete: A stochastic approach. *Structural Safety*, 32, 238-249.
- BEHPOUR, M., GHOREISHI, S. M., KHAYATKASHANI, M. & SOLTANI, N. 2012. 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*, 131, 621-633.
- BEN HARB, M., ABUBSHAIT, S., ETTEYEB, N., KAMOUN, M. & DHOUIB, A. 2020. Olive leaf extract as a green corrosion inhibitor of reinforced concrete contaminated with seawater. *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 4846-4856.
- BERDIMURODOV, E., KHOLIKOV, A., AKBAROV, K. & GUO, L. 2021. Inhibition properties of 4,5-dihydroxy-4,5-di-p-tolyimidazolidine-2-thione for use on carbon steel in an aggressive alkaline medium with chloride ions: Thermodynamic, electrochemical, surface and theoretical analyses. *Journal of Molecular Liquids*, 327, 114813.
- BHAWSAR, J., JAIN, P. K. & JAIN, P. 2015. Experimental and computational studies of Nicotiana tabacum leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. *Alexandria Engineering Journal*, 54, 769-775.
- BHUVANESWARI, T. K., JEYAPRABHA, C. & ARULMATHI, P. 2020. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by leaves extract of Tephrosia purpurea. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 34, 2424-2447.
- BOCCO, A., CUVELIER, M.-E., RICHARD, H. & BERSET, C. 1998. Antioxidant Activity and Phenolic Composition of Citrus Peel and Seed Extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 2123-2129.
- BOMMERSBACH, P., ALEMANY-DUMONT, C., MILLET, J.-P. & NORMAND, B. 2006. Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film: Characterization by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51, 4011-4018.
- BRENNA, A., BOLZONI, F., PEDEFERRI, M. & ORMELLESE, M. 2017. Corrosion inhibitors for reinforced concrete structures: a study of binary mixtures. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 6, 59-69.
- BRIXI, N. K., CHERIF, R., BEZZAR, A., SAIL, L. & AÏT-MOKHTAR, A. 2021. Effectiveness of henna leaves extract and its derivatives as green corrosion inhibitors of reinforcement steel exposed to chlorides. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 1-19.
- BRIXI, N. K., SAIL, L. & BEZZAR, A. 2022. Application of ascorbic acid as green corrosion inhibitor of reinforced steel in concrete pore solutions contaminated with chlorides. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 36, 1176-1199.
- BROWN, E. J., KHODR, H., HIDER, C. R. & RICE-EVANS, C. A. 1998. Structural dependence of flavonoid interactions with Cu²⁺ ions: implications for their antioxidant properties. *Biochemical Journal*, 330, 1173-1178.
- CAI, Y., ZHENG, H., HU, X., LU, J., POON, C. S. & LI, W. 2021. Comparative studies on passivation and corrosion behaviors of two types of steel bars in simulated concrete pore solution. *Construction and Building Materials*, 266, 120971.
- CHATURVEDULA VENKATA SAI, P. & INDRA, P. 2021. Bioactive Chemical Constituents from Pomegranate (Punica granatum) Juice, Seed and Peel-A Review. *International Journal of Research in Chemistry and Environment (IJRCE)*, 1, 1-18.
- CHENG, Y. F. & LUO, J. L. 2000. A comparison of the pitting susceptibility and semiconducting properties of the passive films on carbon steel in chromate and bicarbonate solutions. *Applied Surface Science*, 167, 113-121.

- CLIMENT, V. & FELIU, J. M. 2018. Cyclic Voltammetry. In: WANDEL, K. (ed.) *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*. Oxford: Elsevier, 48-74
- CSEKE, L. J., KIRAKOSYAN, A., KAUFMAN, P. B., WARBER, S., DUKE, J. A. & BRIELMANN, H. L. 2016. *Natural Products from Plants*, CRC Press.
- DE ASSUNÇÃO ARAÚJO PEREIRA, S. S., PÊGAS, M. M., FERNÁNDEZ, T. L., MAGALHÃES, M., SCHÖNTAG, T. G., LAGO, D. C., DE SENNA, L. F. & D'ELIA, E. 2012. Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 65, 360-366.
- DE LARRARD, F. 2002. *Construire en béton: l'essentiel sur les matériaux*, Presses de l'Ecole nationale des Ponts et chaussées. 197, 660-662.
- DONG, Z. H., SHI, W., ZHANG, G. A. & GUO, X. P. 2011. The role of inhibitors on the repassivation of pitting corrosion of carbon steel in synthetic carbonated concrete pore solution. *Electrochimica Acta*, 56, 5890-5897.
- DONKOR, S., SONG, Z., JIANG, L. & CHU, H. 2022. An overview of computational and theoretical studies on analyzing adsorption performance of phytochemicals as metal corrosion inhibitors. *Journal of Molecular Liquids*, 359, 119260.
- DZAH, C. S., DUAN, Y., ZHANG, H., WEN, C., ZHANG, J., CHEN, G. & MA, H. 2020. The effects of ultrasound assisted extraction on yield, antioxidant, anticancer and antimicrobial activity of polyphenol extracts: A review. *Food Bioscience*, 35, 100547.
- ECH-CHEBAB, A., EJBOUH, A., GALAI, M., HASSI, S., BELHAJ, T. & TOUHAMI, M. E. 2022. The Individual and Combined Effect of Olive Stone Biomass Ash with Coal Fly Ash on the Durability of Water Treatment Tank Concrete Exposed to Ferric Chloride. *Chemistry Africa*, 5, 2067-2084.
- EL ADNANI, Z., MCHARFI, M., SFAIRA, M., BENZAKOUR, M., BENJELLOUN, A. T. & EBN TOUHAMI, M. 2013. DFT theoretical study of 7-R-3methylquinoxalin-2(1H)-thiones (RH; CH₃; Cl) as corrosion inhibitors in hydrochloric acid. *Corrosion Science*, 68, 223-230.
- ESMAILZADEH, S., ALIOFKHAZRAEI, M. & SARLAK, H. 2018. Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals: A Review. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 54, 976-989.
- ETTEYEB, N., DHOUBI, L., SANCHEZ, M., ALONSO, C., ANDRADE, C. & TRIKI, E. 2007. Electrochemical study of corrosion inhibition of steel reinforcement in alkaline solutions containing phosphates based components. *Journal of Materials Science*, 42, 4721-4730.
- ETTEYEB, N. & NÓVOA, X. R. 2016. Inhibition effect of some trees cultivated in arid regions against the corrosion of steel reinforcement in alkaline chloride solution. *Corrosion Science*, 112, 471-482.
- FAZAL, B. R., BECKER, T., KINSELLA, B. & LEPKOVA, K. 2022. A review of plant extracts as green corrosion inhibitors for CO₂ corrosion of carbon steel. *npj Materials Degradation*, 6, 5.
- FAZAYEL, A. S., KHORASANI, M. & SARABI, A. A. 2018. The effect of functionalized polycarboxylate structures as corrosion inhibitors in a simulated concrete pore solution. *Applied Surface Science*, 441, 895-913.

- FENG, X., SHI, R., LU, X., XU, Y., HUANG, X. & CHEN, D. 2017. The corrosion inhibition efficiency of aluminum tripolyphosphate on carbon steel in carbonated concrete pore solution. *Corrosion Science*, 124, 150-159.
- FERNANDES, C. M., FERREIRA FAGUNDES, T. D. S., ESCARPINI DOS SANTOS, N., SHEWRY DE M. ROCHA, T., GARRETT, R., BORGES, R. M., MURICY, G., VALVERDE, A. L. & PONZIO, E. A. 2019. Ircinia strobilina crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. *Electrochimica Acta*, 312, 137-148.
- FERNANDES, C. M., SF FAGUNDES, T. D., E DOS SANTOS, N., DO AMARAL, B. S., B CASS, Q., L VALVERDE, A., M SILVA, J. C., C ALVES, O., A PONZIO, E. J. A. & ELECTROCHEMISTRY, B. 2020. Marine octocoral phyllogorgia dilatata: identification of sesquiterpenes and activity as a natural and renewable corrosion inhibitor. 12, 437-457.
- FIGUEIRA, R. B. 2017. Electrochemical Sensors for Monitoring the Corrosion Conditions of Reinforced Concrete Structures: A Review. *Applied Sciences*, 7, 1157.
- FOUDA, A. S., EMAM, A., REFAT, R. & NAGEEB, M. M. 2019. Eco-Friendly Plant Extract of Medicago sativa (Alfalfa) as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Marine Environment. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 55, 294-303.
- FOULKES, F. R. & MCGRATH, P. 1999. A rapid cyclic voltammetric method for studying cement factors affecting the corrosion of reinforced concrete. *Cement and Concrete Research*, 29, 873-883.
- FRANÇOIS, R., LAURENS, S. & DEBY, F. 2018. *La corrosion et ses conséquences sur les ouvrages en béton armé*, ISTE editions, 244, 186-182.
- FREIRE, L., NÓVOA, X. R., MONTEMOR, M. F. & CARMEZIM, M. J. 2009. Study of passive films formed on mild steel in alkaline media by the application of anodic potentials. *Materials Chemistry and Physics*, 114, 962-972.
- GABSI, M., FERKOUS, H., DELIMI, A., BOUBLIA, A., BOULECHFAR, C., KAHLOUCHE, A., DARWISH, A. S., LEMAOU, T. & BENGUERBA, Y. 2023. The curious case of polyphenols as green corrosion inhibitors: a review on their extraction, design, and applications. *Environmental Science and Pollution Research*, 30, 59081-59105.
- GERENGI, H. & SAHIN, H. I. 2012. Schinopsis lorentzii Extract As a Green Corrosion Inhibitor for Low Carbon Steel in 1 M HCl Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 780-787.
- GHAILANE, T., BALKHMIMA, R. A., GHAILANE, R., SOUIZI, A., TOUIR, R., EBN TOUHAMI, M., MARAKCHI, K. & KOMIHA, N. 2013. Experimental and theoretical studies for mild steel corrosion inhibition in 1M HCl by two new benzothiazine derivatives. *Corrosion Science*, 76, 317-324.
- GHOREISHIAMIRI, S., RAJA, P. B., ISMAIL, M. & HASHEMI KAROUEI, S. F. 2020. Properties of Contaminated Reinforced Concrete Added by Areca catechu Leaf Extract as an Eco-friendly Corrosion Inhibitor. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 6, 134.
- GHOREISHIAMIRI, S., RAJA, P. B., ISMAIL, M., KAROUEI, S. F. H. & FOROUZANI, P. 2021. Areca Catechu: An Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for Reinforced Concrete Structures in Corrosive Mediums. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 7, 22.

- GÖRGÜÇ, A., GENÇDAĞ, E. & YILMAZ, F. M. 2022. Industrial Pomegranate Wastes and their Functional Benefits in Novel Food Formulations. *In: RAMADAN, M. F. & FARAG, M. A. (eds.) Mediterranean Fruits Bio-wastes: Chemistry, Functionality and Technological Applications*. Cham: Springer International Publishing. 712-738.
- GROMBONI, M. F., SALES, A., REZENDE, M. D. A. M., MORETTI, J. P., CORRADINI, P. G. & MASCARO, L. H. 2021. Impact of agro-industrial waste on steel corrosion susceptibility in media simulating concrete pore solutions. *Journal of Cleaner Production*, 284, 124697.
- HADDADI, S. A., ALIBAKHSHI, E., BAHLAKEH, G., RAMEZANZADEH, B. & MAHDAVIAN, M. 2019. A detailed atomic level computational and electrochemical exploration of the Juglans regia green fruit shell extract as a sustainable and highly efficient green corrosion inhibitor for mild steel in 3.5 wt% NaCl solution. *Journal of Molecular Liquids*, 284, 682-699.
- HANNA, R. A., BARRIE, P. J., CHEESEMAN, C. R., HILLS, C. D., BUCHLER, P. M. & PERRY, R. 1995. Solid state ^{29}Si and ^{27}Al NMR and FTIR study of cement pastes containing industrial wastes and organics. *Cement and Concrete Research*, 25, 1435-1444.
- HARILAL, M., KAMDE, D. K., UTHAMAN, S., GEORGE, R. P., PILLAI, R. G., PHILIP, J. & ALBERT, S. K. 2021. The chloride-induced corrosion of a fly ash concrete with nanoparticles and corrosion inhibitor. *Construction and Building Materials*, 274, 122097.
- HARTONEN, K. & RIEKKOLA, M.-L. 2017. Chapter 2 - Water as the First Choice Green Solvent. *In: PENA-PEREIRA, F. & TOBISZEWSKI, M. (eds.) The Application of Green Solvents in Separation Processes*. Elsevier, 19-55.
- HASSOUNE, M., BEZZAR, A., SAIL, L. & GHOMARI, F. 2018. Corrosion inhibition of carbon steel by N,N'-Dimethylaminoethanol in simulated concrete pore solution contaminated with NaCl. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 32, 68-90.
- HASSOUNE, M., BEZZAR, A., SAIL, L. & GHOMARI, F. 2021. Chloride threshold value to initiate steel corrosion in simulated concrete pore solution, and the effectiveness of DMEA as an amino-alcohol-based corrosion inhibitor. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 35, 504-521.
- HAVLÍKOVÁ, L. & MÍKOVÁ, K. 1985. Heat Stability of Anthocyanins. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 181, 427-432.
- HAZARIKA, P., GOGOI, P., HATIBARUAH, S. & KONWAR, D. 2011. A green synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-ones and 1,5-benzodiazepines catalyzed by $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanodisks under solvent-free condition at room temperature. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 4, 327-339.
- HOSSAIN, N., AMINUL ISLAM, M. & ASADUZZAMAN CHOWDHURY, M. 2023. Advances of plant-extracted inhibitors in metal corrosion reduction – Future prospects and challenges. *Results in Chemistry*, 5, 100883.
- HOSSAIN, N., ASADUZZAMAN CHOWDHURY, M. & KCHAOU, M. 2021. An overview of green corrosion inhibitors for sustainable and environment friendly industrial development. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 35, 673-690.

- JAMIL, H. E., SHRIRI, A., BOULIF, R., MONTEMOR, M. F. & FERREIRA, M. G. S. 2005. Corrosion behaviour of reinforcing steel exposed to an amino alcohol based corrosion inhibitor. *Cement and Concrete Composites*, 27, 671-678.
- JOIRET, S., KEDDAM, M., NÓVOA, X. R., PÉREZ, M. C., RANGEL, C. & TAKENOUTI, H. 2002. Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1 M NaOH. *Cement and Concrete Composites*, 24, 7-15.
- JU, H., KAI, Z.-P. & LI, Y. 2008. Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: A quantum chemical calculation. *Corrosion Science*, 50, 865-871.
- KARZAZI, Y., BELGHITI, M., EL-HAJJAJI, F., BOUDRA, S. & HAMMOUTI, B. J. J. M. E. S. 2016. Density functional theory modeling and Monte Carlo simulation assessment of inhibition performance of two quinoxaline derivatives for steel corrosion. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7, 4011-4023.
- KHALED, K. F. 2010. Studies of iron corrosion inhibition using chemical, electrochemical and computer simulation techniques. *Electrochimica Acta*, 55, 6523-6532.
- KOKALJ, A. 2021. Molecular modeling of organic corrosion inhibitors: Calculations, pitfalls, and conceptualization of molecule–surface bonding. *Corrosion Science*, 193, 109650.
- KOLEVA, D. A. 2011. Electrochemical behavior of corroded and protected construction steel in cement extract. *Materials and corrosion*, 62, 240-251.
- KUMAR, D., JAIN, V. & RAI, B. 2018. Unravelling the mechanisms of corrosion inhibition of iron by henna extract: A density functional theory study. *Corrosion Science*, 142, 102-109.
- LI, L., ZHANG, X., LEI, J., HE, J., ZHANG, S. & PAN, F. 2012. Adsorption and corrosion inhibition of Osmanthus fragran leaves extract on carbon steel. *Corrosion Science*, 63, 82-90.
- LI, S., JIANG, J., GENG, Y., HU, J., SUI, S., LIU, A., HU, M., SHAN, Y. & LIU, Z. 2024. Application of silane protective materials in the concrete durability improvement in recent years: A review. *Engineering Failure Analysis*, 160, 108140.
- LI, X. & DENG, S. 2012. Inhibition effect of Dendrocalamus brandisii leaves extract on aluminum in HCl, H₃PO₄ solutions. *Corros Sci*, 65, 299-308.
- LI, Y., XU, W., LI, H., LAI, J. & QIANG, S. 2022. Corrosion inhibition mechanism of Xanthium sibiricum inhibitor and its comprehensive effect on concrete performance: Experimental analysis and theoretical calculation. *Construction and Building Materials*, 348, 128672.
- LIAO, L. L., MO, S., LUO, H. Q. & LI, N. B. 2017. Longan seed and peel as environmentally friendly corrosion inhibitor for mild steel in acid solution: Experimental and theoretical studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 499, 110-119.
- LIM, T. K. 2013. Punica granatum. In: LIM, T. K. (ed.) *Edible Medicinal And Non-Medicinal Plants: Volume 5, Fruits*. Dordrecht: Springer Netherlands.
- LIU, C., LIU, Y., XIA, Z., WANG, Z. & WU, B. 2024. Coconut coir dust extract as a novel green corrosion inhibitor for carbon steel in the chloride-contaminated concrete pore solution. *Journal of Building Engineering*, 82, 108194.

- LIU, C. 2022. Trans-1,4-polyisoprene (TPI) Extracted from Eucommia bark as Natural Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in the Simulated Concrete Pore Solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 17, 220615.
- LIU, J., ZHAO, D., CAI, J., SHI, L. & LIU, J. 2016. Investigation of C-Glycosidic Ketone as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in 3.5% NaCl Saturated Ca(OH)₂ Solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 11, 8758-8778.
- LIU, Q., SONG, Z., HAN, H., DONKOR, S., JIANG, L., WANG, W. & CHU, H. 2020. A novel green reinforcement corrosion inhibitor extracted from waste Platanus acerifolia leaves. *Construction and Building Materials*, 260, 119695.
- LIU, Y., SONG, Z., WANG, W., JIANG, L., ZHANG, Y., GUO, M., SONG, F. & XU, N. 2019. Effect of ginger extract as green inhibitor on chloride-induced corrosion of carbon steel in simulated concrete pore solutions. *Journal of Cleaner Production*, 214, 298-307.
- M'HIRI, N., VEYS-RENAUX, D., ROCCA, E., IOANNOU, I., BOUDHRIOUA, N. M. & GHOUL, M. 2016. Corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and its main antioxidant compounds. *Corrosion Science*, 102, 55-62.
- MAJD, M. T., RAMEZANZADEH, M., BAHLAKEH, G. & RAMEZANZADEH, B. 2020. Probing molecular adsorption/interactions and anti-corrosion performance of poppy extract in acidic environments. *Journal of Molecular Liquids*, 304, 112750.
- MARSOUL, A., IJJAALI, M., ELHAJJAJI, F., TALEB, M., SALIM, R. & BOUKIR, A. 2020. Phytochemical screening, total phenolic and flavonoid methanolic extract of pomegranate bark (*Punica granatum* L): Evaluation of the inhibitory effect in acidic medium 1 M HCl. *Materials Today: Proceedings*, 27, 3193-3198.
- MARTINEZ, S., VALEK, L. & OSLAKOVIĆ, I. S. 2007. Adsorption of Organic Anions on Low-Carbon Steel in Saturated Ca(OH)₂ and the HSAB Principle. *Journal of The Electrochemical Society*, 154, C671.
- MARZORATI, S., VEROTTA, L. & TRASATTI, S. P. 2019. Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes. *Molecules*, 24, 48.
- MCDOWELL, C. & BAZAN, G. C. 2017. Organic solar cells processed from green solvents. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 5, 49-54.
- MEIYAN, H., MINGHUI, J., WENLEI, Z., YUBIN, Y., TENG, C. & HAO, W. 2021. Composite salt corrosion deterioration characteristics and damage calculation models of concrete incorporated with corrosion inhibiting admixtures. *Journal of Building Engineering*, 44, 103221.
- MILLARD, S. G., LAW, D., BUNGEY, J. H. & CAIRNS, J. 2001. Environmental influences on linear polarisation corrosion rate measurement in reinforced concrete. *NDT & E International*, 34, 409-417.
- MIRALRIO, A. & ESPINOZA VÁZQUEZ, A. 2020. Plant Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Different Metal Surfaces and Corrosive Media: A Review. *Processes*, 8, 942.
- MO, S., LUO, H.-Q. & LI, N.-B. 2016. Plant extracts as “green” corrosion inhibitors for steel in sulphuric acid. *Chemical Papers*, 70, 1131-1143.

- MOHAMED, A., VISCO, D. P. & BASTIDAS, D. M. 2022. Sodium Succinate as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel Rebars in Simulated Concrete Pore Solution. *Molecules*, 27, 8776.
- MOLLAH, M. Y. A., YU, W., SCHENNACH, R. & COCKE, D. L. 2000. A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate. *Cement and Concrete Research*, 30, 267-273.
- MONTICELLI, C., FRIGNANI, A., BALBO, A. & ZUCCHI, F. 2011. Influence of two specific inhibitors on steel corrosion in a synthetic solution simulating a carbonated concrete with chlorides. *Materials and Corrosion*, 62, 178-186.
- MOTAMEDI, M., RAMEZANZADEH, B. & MAHDAVIAN, M. 2018. Corrosion inhibition properties of a green hybrid pigment based on Pr-Urtica Dioica plant extract. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66, 116-125.
- MOVAHEDZADEH, Z., GHADERI, M. & SAADATABADI, A. R. 2024. Ni/Al₂O₃ waste catalyst loaded with pomegranate peel extract and Ce³⁺ ions as a sustainable active/barrier pigment for epoxy anti-corrosion coating. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 129, 294-308.
- NADERI, R., BAUTISTA, A., SHAGÑAY, S. & VELASCO, F. 2024. Licorice (*Glycyrrhiza glabra*) as corrosion inhibitor of carbon steel reinforcing bars in mortar and its synergic effect with nitrite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 129, 620-633.
- NADERI, R., BAUTISTA, A., VELASCO, F., SOLEIMANI, M. & POURFATH, M. 2022a. Green corrosion inhibition for carbon steel reinforcement in chloride-polluted simulated concrete pore solution using *Urtica Dioica* extract. *Journal of Building Engineering*, 58, 105055.
- NADERI, R., BAUTISTA, A., VELASCO, F., SOLEIMANI, M. & POURFATH, M. 2022b. Use of licorice plant extract for controlling corrosion of steel rebar in chloride-polluted concrete pore solution. *Journal of Molecular Liquids*, 346, 117856.
- NEVILLE, A. 1995. Chloride attack of reinforced concrete: an overview. *Materials and Structures*, 28, 63-70.
- NISHANT, K. & SAHARAN, S. 2022. Use of Lawsonia Inermis and Sodium Nitrite as Surface Applied Corrosion Inhibitors. *International Journal of Sustainable Construction Engineering and Technology*, 13, 1-8.
- OBOT, I. B., OBI-EGBEDI, N. O. & UMOREN, S. A. 2009. The synergistic inhibitive effect and some quantum chemical parameters of 2,3-diaminonaphthalene and iodide ions on the hydrochloric acid corrosion of aluminium. *Corrosion Science*, 51, 276-282.
- OGUZIE, E. E. 2008. Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel. *Corrosion Science*, 50, 2993-2998.
- OGUZIE, E. E., ENENEBEAKU, C. K., AKALEZI, C. O., OKORO, S. C., AYUK, A. A. & EJIKE, E. N. 2010. Adsorption and corrosion-inhibiting effect of *Dacryodis edulis* extract on low-carbon-steel corrosion in acidic media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349, 283-292.
- OKENIYI, J. O., LOTO, C. A. & POPOOLA, A. P. I. 2014. Electrochemical Performance of *Anthocleista djalonensis* on Steel-Reinforcement Corrosion in Concrete Immersed in Saline/Marine Simulating-Environment. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 67, 959-969.

- PALANISAMY, S. P., MAHESWARAN, G., KAMAL, C. & VENKATESH, G. 2016. Prosopis juliflora—A green corrosion inhibitor for reinforced steel in concrete. *Research on Chemical Intermediates*, 42, 7823-7840.
- PALANISAMY, S. P., MAHESWARAN, G., SELVARANI, A. G., KAMAL, C. & VENKATESH, G. 2018. Ricinus communis – A green extract for the improvement of anti-corrosion and mechanical properties of reinforcing steel in concrete in chloride media. *Journal of Building Engineering*, 19, 376-383.
- PENG, C., LU, L., YOU, Z., XU, F., YOU, L., MILJKOVIĆ, M., GUO, C., HUANG, S., MA, H., HU, Y., LIU, Y., DAI, J., ZHU, J. & BI, H. 2022. Influence of silane-hydrolysate coupling agents on bitumen–aggregate interfacial adhesion: An exploration from molecular dynamics simulation. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 112, 102993.
- PENG, H., HU, Y., XING, R. & FANG, D. 2015. Synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one via one-pot Biginelli reaction under solvent-free conditions. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, 146, 2053-2058.
- PLAZA, M., DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ, G., CASTRO-PUYANA, M. & MARINA, M. L. 2018. 6 - Polyphenols analysis and related challenges. In: GALANAKIS, C. M. (ed.) *Polyphenols: Properties, Recovery, and Applications*. Woodhead Publishing.
- PRAKASH, C. V. S. & PRAKASH, I. J. I. J. R. C. E. 2011. Bioactive chemical constituents from pomegranate (*Punica granatum*) juice, seed and peel-a review. 1, 1-18.
- PUSTAJ, G., KAPOR, F. & JAKOVLJEVIĆ, S. 2017. Carbon dioxide corrosion of carbon steel and corrosion inhibition by natural olive leaf extract. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 48, 122-138.
- QIANG, Y., ZHANG, S., TAN, B. & CHEN, S. 2018. Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 133, 6-16.
- RAHMANI, M. H., DEGHANI, A., SALAMATI, M., BAHLAKEH, G. & RAMEZANZADEH, B. 2024. Mango extract behavior as a potent corrosion inhibitor against simulated chloride-contaminated concrete pore solution; coupled experimental and computer modeling studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 130, 368-381.
- RAMESH, T., CHAUHAN, D. & QURAIISHI, M. 2021. Coconut Coir Dust Extract (CCDE) as green corrosion inhibitor for rebar's steel in concrete environment. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, 10, 618-633.
- RAMESH, T., SUJI, D. & QURAIISHI, M. A. 2022. Evaluation of Greener Corrosion-Inhibiting Admixtures for Steel Reinforcements in Concrete. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47, 13451-13466.
- RAMEZANZADEH, M., SANAEI, Z., BAHLAKEH, G. & RAMEZANZADEH, B. 2018. Highly effective inhibition of mild steel corrosion in 3.5% NaCl solution by green Nettle leaves extract and synergistic effect of eco-friendly cerium nitrate additive: Experimental, MD simulation and QM investigations. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 67-83.

- ROUKAS, T. & KOTZEKIDOU, P. 2020. Pomegranate peel waste: a new substrate for citric acid production by *Aspergillus niger* in solid-state fermentation under non-aseptic conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 13105-13113.
- SAKER, S., ALIOUANE, N., HAMMACHE, H., CHAFAA, S. & BOUET, G. 2015. Tetraphosphonic acid as eco-friendly corrosion inhibitor on carbon steel in 3 % NaCl aqueous solution. *Ionics*, 21, 2079-2090.
- SALLEH, S. Z., YUSOFF, A. H., ZAKARIA, S. K., TAIB, M. A. A., ABU SEMAN, A., MASRI, M. N., MOHAMAD, M., MAMAT, S., AHMAD SOBRI, S., ALI, A. & TEO, P. T. 2021. Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review. *Journal of Cleaner Production*, 304, 127030.
- SANAEI, Z., BAHLAKEH, G., RAMEZANZADEH, B. & RAMEZANZADEH, M. 2019. Application of green molecules from Chicory aqueous extract for steel corrosion mitigation against chloride ions attack; the experimental examinations and electronic/atomic level computational studies. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111176.
- SHAHKOOMAHALLY, S., KHADIVI, A., BRECHT, J. K. & SARKHOSH, A. 2021. Chemical and physical attributes of fruit juice and peel of pomegranate genotypes grown in Florida, USA. *Food Chemistry*, 342, 128302.
- SHALABI, K. & NAZEER, A. A. 2019. Ethoxylates nonionic surfactants as promising environmentally safe inhibitors for corrosion protection of reinforcing steel in 3.5 % NaCl saturated with Ca(OH)₂ solution. *Journal of Molecular Structure*, 1195, 863-876.
- SHARMA, S. K., PETER, A. & OBOT, I. B. 2015. Potential of *Azadirachta indica* as a green corrosion inhibitor against mild steel, aluminum, and tin: a review. *Journal of Analytical Science and Technology*, 6, 26.
- SHI, J.-J. & SUN, W. 2012. Electrochemical and analytical characterization of three corrosion inhibitors of steel in simulated concrete pore solutions. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 19, 38-47.
- SHI, J., MING, J. & SUN, W. 2018. Electrochemical performance of reinforcing steel in alkali-activated slag extract in the presence of chlorides. *Corrosion Science*, 133, 288-299.
- SIDERIS, K., SAVVA, A. J. C. & COMPOSITES, C. 2005. Durability of mixtures containing calcium nitrite based corrosion inhibitor. 27, 277-287.
- SILVA, D. A., ROMAN, H. R. & GLEIZE, P. J. P. 2002. Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 32, 1383-1390.
- SILVA, E. M., ROGEZ, H. & LARONDELLE, Y. 2007. Optimization of extraction of phenolics from *Inga edulis* leaves using response surface methodology. *Separation and Purification Technology*, 55, 381-387.
- SIMONS, R., XIAO, Y., EVENCHIK, A. & BARRETO, A. 2022. Champlain Towers South Collapse: Frequency, Governance and Liability Issues. *Journal of Sustainable Real Estate*, 14, 57-74.
- SINGH, J. K., YANG, H.-M., LEE, H.-S., MANDAL, S., ASLAM, F. & ALYOUSEF, R. 2021. Role of L-arginine on the formation and breakdown of passive film onto the steel rebars surface in chloride contaminated concrete pore solution. *Journal of Molecular Liquids*, 337, 116454.

- STERN, M. & GEARY, A. L. 1957. Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *Journal of The Electrochemical Society*, 104, 56.
- SUBBIAH, K., LEE, H.-S., MANDAL, S. & PARK, T. 2021. Conifer Cone (*Pinus resinosa*) as a Green Corrosion Inhibitor for Steel Rebar in Chloride-Contaminated Synthetic Concrete Pore Solutions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 43676-43695.
- TEYMOURI, F., ALLAHKARAM, S. R., SHEKARCHI, M., AZAMIAN, I. & JOHARI, M. 2021. A comprehensive study on the inhibition behaviour of four carboxylate-based corrosion inhibitors focusing on efficiency drop after the optimum concentration for carbon steel in the simulated concrete pore solution. *Construction and Building Materials*, 296, 123702.
- THOMAS, A., PRAJILA, M., SHAINY, K. M. & JOSEPH, A. 2020. A green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid using fruit rind extract of *Garcinia indica* (Binda). *Journal of Molecular Liquids*, 312, 113369.
- TOMASI, J., MENNUCCI, B. & CAMMI, R. 2005. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chemical Reviews*, 105, 2999-3094.
- TOOR, I. 2011. Mott-Schottky Analysis of Passive Films on Si Containing Stainless Steel Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 158, C391.
- TUUTTI, K. 1982. Corrosion of steel in concrete. *CBI forskning*. Cement- och betonginst.
- UMOREN, S. A., ALAHMARY, A. A., GASEM, Z. M. & SOLOMON, M. M. 2018. Evaluation of chitosan and carboxymethyl cellulose as ecofriendly corrosion inhibitors for steel. *International Journal of Biological Macromolecules*, 117, 1017-1028.
- UMOREN, S. A., SOLOMON, M. M. & SAJI, V. S. 2022. Chapter 24 - Mechanism of corrosion inhibition by polymers. In: UMOREN, S. A., SOLOMON, M. M. & SAJI, V. S. (eds.) *Polymeric Materials in Corrosion Inhibition*. Elsevier.
- VALDEZ-SALAS, B., VAZQUEZ-DELGADO, R., SALVADOR-CARLOS, J., BELTRAN-PARTIDA, E., SALINAS-MARTINEZ, R., CHENG, N. & CURIEL-ALVAREZ, M. 2021. *Azadirachta indica* Leaf Extract as Green Corrosion Inhibitor for Reinforced Concrete Structures: Corrosion Effectiveness against Commercial Corrosion Inhibitors and Concrete Integrity. *Materials*, 14, 3326.
- VALEK, L., MARTINEZ, S., MIKULIĆ, D. & BRNARDIĆ, I. 2008. The inhibition activity of ascorbic acid towards corrosion of steel in alkaline media containing chloride ions. *Corrosion Science*, 50, 2705-2709.
- VASZILCSIN, C. G., PUTZ, M. V., KELLENBERGER, A. & DAN, M. L. 2023. On the evaluation of metal-corrosion inhibitor interactions by adsorption isotherms. *Journal of Molecular Structure*, 1286, 135643.
- VERMA, C., ALFANTAZI, A., QURAIISHI, M. A. & RHEE, K. Y. 2023. Are extracts really green substitutes for traditional toxic corrosion inhibitors? Challenges beyond origin and availability. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 31, 100943.
- VERMA, C., EBENSO, E. E., BAHADUR, I. & QURAIISHI, M. A. 2018. An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 577-590.

- VERMA, C., EBENSO, E. E., QURAIISHI, M. A. & HUSSAIN, C. M. 2021. Recent developments in sustainable corrosion inhibitors: design, performance and industrial scale applications. *Materials Advances*, 2, 3806-3850.
- VERSTRYNGE, E., VAN STEEN, C., VANDECRUYS, E. & WEVERS, M. 2022. Steel corrosion damage monitoring in reinforced concrete structures with the acoustic emission technique: A review. *Construction and Building Materials*, 349, 128732.
- VOLPI, E., OLIVETTI, A., STEFANONI, M. & TRASATTI, S. P. 2015. Electrochemical characterization of mild steel in alkaline solutions simulating concrete environment. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 736, 38-46.
- VOROBYOVA, V., SKIBA, M. & ANDREY, K. 2022. Tomato pomace extract as a novel corrosion inhibitor for the steel in industrial media: The role of chemical transformation of the extract and proinhibition effect. *Journal of Molecular Structure*, 1264, 133155.
- WALCZAK, M. S., MORALES-GIL, P. & LINDSAY, R. 2019. Determining Gibbs energies of adsorption from corrosion inhibition efficiencies: Is it a reliable approach? *Corrosion Science*, 155, 182-185.
- WANG, D., MING, J. & SHI, J. 2020. Enhanced corrosion resistance of rebar in carbonated concrete pore solutions by Na₂HPO₄ and benzotriazole. *Corrosion Science*, 174, 108830.
- WANG, Q., WU, X., ZHENG, H., LIU, L., ZHANG, Q., ZHANG, A., YAN, Z., SUN, Y., LI, Z. & LI, X. 2023. Evaluation for *Fatsia japonica* leaves extract (FJLE) as green corrosion inhibitor for carbon steel in simulated concrete pore solutions. *Journal of Building Engineering*, 63, 105568.
- WANG, R., DING, Y., LIU, R., XIANG, L. & DU, L. 2010. Pomegranate: constituents, bioactivities and pharmacokinetics. *Fruit, vegetable and cereal science and biotechnology*, 4, 77-87.
- WANG, W., CHEN, H., LI, X. & ZHU, Z. 2017. Corrosion behavior of steel bars immersed in simulated pore solutions of alkali-activated slag mortar. *Construction and Building Materials*, 143, 289-297.
- WANG, W., SONG, Z., GUO, M., JIANG, L., XIAO, B., JIANG, Q., CHU, H., LIU, Y., ZHANG, Y. & XU, N. 2019. Employing ginger extract as an eco-friendly corrosion inhibitor in cementitious materials. *Construction and Building Materials*, 228, 116713.
- WU, M., MA, H. & SHI, J. 2020. Enhanced corrosion resistance of reinforcing steels in simulated concrete pore solution with low molybdate to chloride ratios. *Cement and Concrete Composites*, 110, 103589.
- XU, J., WEI, J., MA, G. & TAN, Q. 2020. Effect of MgAl-NO₂ LDHs inhibitor on steel corrosion in chloride-free and contaminated simulated carbonated concrete pore solutions. *Corrosion Science*, 176, 108940.
- XU, P., ZHOU, J., LI, G., WANG, P., WANG, P., LI, F., ZHANG, B. & CHI, H. 2021. Corrosion inhibition efficiency of compound nitrite with D-sodium gluconate on carbon steel in simulated concrete pore solution. *Construction and Building Materials*, 288, 123101.
- XU, Q., HOU, D., ZHANG, H., WANG, P., WANG, M., WU, D., LIU, C., DING, Z., ZHANG, M., XIN, Z., FU, B., GUAN, J. & ZHANG, Y. 2022. Understanding the effect of vitamin B₃, B₆ and C as a corrosion inhibitor on the ordinary Portland cement

- hydration: Experiments and DFT study. *Construction and Building Materials*, 331, 127294.
- YADAV, M. & KUMAR, S. 2014. Experimental, thermodynamic and quantum chemical studies on adsorption and corrosion inhibition performance of synthesized pyridine derivatives on N80 steel in HCl solution. *Surface and interface analysis*, 46, 254-268.
- YARO, A. S., IBRAHIM, M. A. & KHADOM, A. A. 2019. Sugarcane Wastes as a Green Additive to Control Corrosion of Steel-Reinforced Concrete Under Different Treatment Conditions. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 5, 89.
- YUAN, X., WANG, X., CAO, Y. & YANG, H. 2020. Natural passivation behavior and its influence on chloride-induced corrosion resistance of stainless steel in simulated concrete pore solution. *Journal of Materials Research and Technology*, 9, 12378-12390.
- ZAKERI, A., BAHMANI, E. & AGHDAM, A. S. R. 2022. Plant extracts as sustainable and green corrosion inhibitors for protection of ferrous metals in corrosive media: A mini review. *Corrosion Communications*, 5, 25-38.
- ZEINO, A., ABDULAZEEZ, I., KHALED, M., JAWICH, M. W. & OBOT, I. B. 2018. Mechanistic study of polyaspartic acid (PASP) as eco-friendly corrosion inhibitor on mild steel in 3% NaCl aerated solution. *Journal of Molecular Liquids*, 250, 50-62.
- ZHANG, G., XIA, H., WANG, H., SONG, L., NIU, Y., CAO, D. & CHEN, H. 2023. Early hydration characteristics and kinetics model of cement pastes containing internal curing materials with different absorption behaviors. *Construction and Building Materials*, 383, 131412.
- ZHANG, M. 2021. Davidian involucrata Leaves Extract as Green Corrosion Inhibitor for low carbon Steel in concrete pore solution containing chloride ions. *International Journal of Electrochemical Science*, 16, 21042.
- ZHANG, Y., AYYUB, B. M. & FUNG, J. F. 2022a. Projections of corrosion and deterioration of infrastructure in United States coasts under a changing climate. *Resilient Cities and Structures*, 1, 98-109.
- ZHANG, Z., BA, H. & WU, Z. 2019. Sustainable corrosion inhibitor for steel in simulated concrete pore solution by maize gluten meal extract: Electrochemical and adsorption behavior studies. *Construction and Building Materials*, 227, 117080.
- ZHANG, Z., YANG, B., TAI, B. & ZHU, Y. 2022b. Effect of maize gluten meal extract as natural corrosion inhibitor on steel in mortar corroded by chloride. *Journal of Building Engineering*, 62, 105394.
- ZHAO, Y., PAN, T., YU, X. & CHEN, D. 2019. Corrosion inhibition efficiency of triethanolammonium dodecylbenzene sulfonate on Q235 carbon steel in simulated concrete pore solution. *Corrosion Science*, 158, 108097.
- ZHENG, H., DAI, J.-G., LI, W. & POON, C. S. 2018. Influence of chloride ion on depassivation of passive film on galvanized steel bars in concrete pore solution. *Construction and Building Materials*, 166, 572-580.
- ZHUO, K. 2022. Can the Langmuir adsorption coefficient be used to derive the adsorption Gibbs energy? *Journal of Molecular Liquids*, 367, 120442.

ZOMORODIAN, A., BAGONYI, R. & AL-TABBAA, A. 2021. The efficiency of eco-friendly corrosion inhibitors in protecting steel reinforcement. *Journal of Building Engineering*, 38, 102171.

ZOMORODIAN, A. & BEHNOOD, A. 2023. Review of Corrosion Inhibitors in Reinforced Concrete: Conventional and Green Materials. *Buildings*, 13, 1170.

Thèses

BENARIOUA, M. 2019. *Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier doux en milieu acide par l'emploi d'inhibiteurs à base de plantes*, Thèse de Doctorat, Université de Batna 2, Algérie, 104 p.

BENOSMAN, A. S. 2010. Mechanical performance and durability of cementitious materials modified by adding polymer (PET). Thèse de doctorat, Université d'Oran, Algérie, 277 p.

BRIXI N. K. 2022. Les inhibiteurs de corrosion verts appliqués aux ouvrages en béton armé soumis au milieu marin agressif, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, Algérie, 143 p.

HASSOUNE, M. 2018. AMORÇAGE DE LA CORROSION DES ARMATURES DANS LE BÉTON EXPOSÉ AU MILIEU MARIN : PRÉDICTION ET PRÉVENTION PAR INHIBITION, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, Algérie, p 208.

SAIL, L. 2013. Étude de la performance d'inhibiteurs de corrosion à base de phosphate pour les constructions en béton armé. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, Algérie, 228 p.

SERENG, M. 2020. Amélioration des propriétés des granulats recyclés par stockage de CO₂ : étude de la faisabilité préindustrielle. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, France, 240 p.

Normes

AFPC-AFREM. (1997, 11 et 12 décembre). Méthodes Recommandées pour la Mesure des Grandeurs Associées à la Durabilité [Recommended Methods for the Measurement of Parameters Associated with Durability]. Compte-rendu des Journées Techniques "Durabilité des bétons", Toulouse, 283 p

ASTM C876-22, 2022. Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete," Annual Book of ASTM Standards. *ASTM International*, West Conshohocken.

ASTM C1585-20, 2020. Standard test method for measurement of rate of absorption of water by hydraulic cement concretes. *ASTM International*.

ASTM G59-97, 2020, A. Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements. *American Society for Testing and Materials*, West Conshohocken, PA, USA.

NF EN 196-1, 2016. Méthode d'essais des ciments – Partie 1 : détermination des résistances, 35p

BS EN 12390-3, 2009. Testing hardened concrete. Part 3: Compressive strength of test specimens.

Rapports

AMPP 2021. The 2021 Impact Canada Study. *The Association for Materials Protection and Performance, Canada*, 137 p.

ASCE 2022. 2022 Report Card for Minnesota's Infrastructure. *American Society of Civil Engineers Minnesota, U.S.A*, 95 p.

DOSSIN A. 2019. Produire des grenades en agriculture biologique en région provence alpes côte d'azur. Chargée de mission Aides, Réglementation, Conversions, Filière Arboriculture. *Ed. DRAAF PACA*, 12p.

GIA 2024. Global Corrosion Inhibitors Industry. *Global Industry Analysts, U.S.A*, 243 p.

MADR 2019. Statistique Agricole, Série B. *Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural, Algérie*, 87 p.

MADR 2021. La Production Agricole. *Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural, Algérie*, 20 p.

NACE 2016. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. *National Association of Corrosion Engineers, Texas, USA*, 216 p.

PCA 2002. Types and causes of concrete deterioration. *Portland Cement Association: Skokie, IL, USA*.