

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

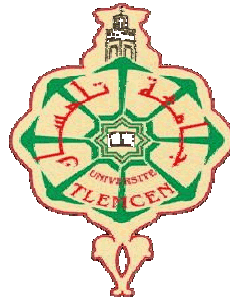
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة أبي بكر بلقايد - تلمسان

Université Aboubakr Belkaïd - Tlemcen -

Faculté de TECHNOLOGIE



MEMOIRE

De MASTER En GENIE CIVIL

Spécialité : Structure

Présenté par :

HEDARA Lamia

BOUNOUA Imene

**Etude du comportement à la corrosion de deux
inhibiteurs verts: Influence du milieu d'étude.**

Soutenu le 12 Juin 2024, devant le jury composé de :

Mr BEDJAOUI Chakib.

Univ. Tlemcen

Président

Pr BEZZAR Abdelillah

Univ. Tlemcen

Examineur

Pr SAIL Latefa

Univ. Tlemcen

Encadrante

Année universitaire : 2023/2024

Remerciements

"Sous l'égide de la providence divine, nous débutons nos remerciements envers ALLAH le Tout-Puissant, source de toute force et de toute patience, qui nous a guidé à travers les méandres de ce modeste travail jusqu'à cette étape cruciale.

À notre directrice de mémoire, Professeur Latefa SAIL, nous adressons nos plus profonds remerciements. Son expertise éclairée, ses conseils érudits et son engagement sans faille ont été les piliers de notre réussite. Nous lui sommes infiniment reconnaissants pour avoir illuminé notre chemin de son savoir et de son expérience, permettant ainsi l'épanouissement et l'aboutissement de ce travail.

Nous exprimons également notre sincère gratitude envers les éminents membres du jury, Mr BEDJAoui Chakib d'avoir accepté de nous avoir honoré par la présidence de ce jury de soutenance, au Professeur BEZZAR Abdelillah, d'avoir accepté d'expertiser notre travail.

Enfin, nos remerciements vont aux enseignants de l'université Aboubekr Belkaid, spécialement ceux du département de Génie Civil, dont la passion pour l'enseignement et le partage du savoir ont été une source constante d'inspiration. Leur dévouement infatigable à notre éducation a façonné notre parcours académique et nous leur en sommes profondément reconnaissants."



Dédicaces

Je dédie ce projet :

A mon cher père Mohamed: aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi.

Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder sante, longue vie et bonheur.

A ma chère mère

A ma très chère mère, Honorable, tu représente pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager, ta prière et ta bénédiction m'ont été un grand secours pour mener à bien mes études, aucune dédicace ne saurait être assez éloquent pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte...

A mes chères sœurs et mon frère

A mes chères sœurs Manar et Kawter, et à mon frère Samy en témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. Vous êtes toujours dans mon cœur. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de sante et de réussite.

A mes chers amis.

Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des frères sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Hedara lamia .

Dédicaces

Avec mes sentiments de gratitude les plus profonds

Je dédie ce modeste travail à :

*Tout d'abord louange à Allah qui m'a guidé sur
le droit chemin tout au long de mes études et
m'a inspiré les bons pas.*

*C'est avec un immense honneur que je dédie ce travail aux
deux êtres les plus précieux au monde, Mes Parents, qui
ont souffert nuit et jour pour nous envelopper de leur
amour. Merci pour vos encouragements, votre tendresse,
votre affection et votre soutien tout au long de mes études.*

*J'espère que vous verrez dans ce travail le fruit de vos
sacrifices. Que le bon ALLAH vous garde en bonne santé.*

*À mon cher frère Alaa-Eddine et à mes sœurs Nora et
Marwa, merci pour votre amour incommensurable.*

*À mes oncles bien-aimés, Madjid et Reda, qui m'ont
toujours encouragé à aller plus loin. Merci pour votre
patience durant les moments les plus stressants.*

*Une pensée spéciale à mes fidèles amies Rania et
Meriem, qui m'ont soutenu et encouragé moralement.*

*Je dédie également ce travail à ma chère binôme
Lamia*

IMENE

Résumé

Il est nécessaire qu'un inhibiteur de corrosion réduise la vitesse de corrosion des métaux tout en préservant leurs propriétés physico-chimiques. Cependant, la principale difficulté réside dans le fait que la plupart de ces inhibiteurs sont toxiques et nuisibles à l'environnement malgré leur bonne efficacité d'inhibition.

Dans cette optique, des études récentes se sont penchées sur l'utilisation d'huiles essentielles d'origine naturelle ou d'extraits de plantes en tant qu'inhibiteurs verts de corrosion. Ces substances ne nuisent pas à l'environnement et présentent donc un intérêt écologique considérable. Cette recherche vise à explorer le comportement à la corrosion de deux inhibiteurs d'origine naturelle, qui sont l'eucalyptus et le gingembre, dans divers milieux à citer, les milieux acides et alcalins.

Selon les résultats expérimentaux développés par des recherches antérieures, il a été démontré que ces extraits de plantes peuvent créer une couche protectrice sur les surfaces métalliques, ce qui réduit la corrosion grâce aux composés phytochimiques adsorbés en surface. En général, L'efficacité de l'inhibition augmente également avec l'augmentation de la concentration, en outre, le mode d'extraction reste un paramètre influant sur les résultats de l'inhibition de la corrosion.

Mots clés : Inhibiteur vert, corrosion, Extraction, milieu acide, milieu alcalin, Gingembre, Eucalyptus.

Abstract

It is necessary for a corrosion inhibitor to reduce the rate of metal corrosion while preserving their physico-chemical properties. However, the main challenge lies in the fact that most of these inhibitors are toxic and harmful to the environment despite their good inhibitory effectiveness.

In this perspective, recent studies have focused on the use of natural essential oils or plant extracts as green corrosion inhibitors. These substances do not harm the environment and therefore present significant ecological interest. This research aims to explore the corrosion behavior of two natural origin inhibitors, which are eucalyptus and ginger, in various environments such as acidic and alkaline environments.

According to experimental results developed by previous research, it has been shown that these plant extracts can create a protective layer on metal surfaces, which reduces corrosion due to phytochemical compounds adsorbed on the metal surface. Generally, the inhibition efficiency also increases with concentration increasing; in addition, the extraction mode remains a parameter influencing the results of corrosion inhibition.

Keywords: Green inhibitor, corrosion, Extraction, acidic environment, alkaline environment, Ginger, Eucalyptus.

المخلص

من الضروري لمثبط التآكل أن يقلل من معدل تآكل المعدن مع الحفاظ على خصائصه الفيزيائية والكيميائية. إلا أن التحدي الرئيسي يكمن في أن معظم هذه المثبطات سامة ومضرة بالبيئة على الرغم من فعاليتها المثبطة الجيدة.

ومن هذا المنظور، ركزت الدراسات الحديثة على استخدام الزيوت العطرية الطبيعية أو المستخلصات النباتية كمثبطات خضراء للتآكل. هذه المواد لا تضر بالبيئة وبالتالي فهي تمثل أهمية بيئية كبيرة. يهدف هذا البحث إلى استكشاف سلوك التآكل لاثنتين من مثبطات ذات أصل طبيعي، وهما الكاليتوس والزنجبيل، في بيئات مختلفة مثل البيئات الحمضية والقلوية.

وفقاً للنتائج التجريبية التي طورتها الأبحاث السابقة، فقد تبين أن هذه المستخلصات النباتية يمكن أن تخلق طبقة واقية على الأسطح المعدنية، مما يقلل من التآكل بفضل المركبات الكيميائية النباتية الممتصة على السطح. بشكل عام، تزيد كفاءة التثبيط أيضاً مع زيادة التركيز، بالإضافة إلى ذلك، يظل وضع الاستخراج معلماً يؤثر على نتائج تثبيط التآكل.

الكلمات المفتاحية: المانع الأخضر، التآكل، الاستخلاص، البيئة الحمضية، البيئة القلوية، الزنجبيل، الكاليتوس.

TABLE DES MATIERES

Remerciements	ii
Dédicaces	iii
Résumé	v
TABLE DES MATIERES	viii
Listes des Figures	xi
Liste des Tableaux	xii
PRINCIPALES NOTATIONS	xiii
Introduction générale	1
Chapitre I : Notions Générales	3
1 Partie 1 : Notions sur la corrosion des armatures :	4
1.1 Introduction :	4
1.2 Le béton milieu alcalin:.....	4
1.2.1 Les réaction de Carbonations:.....	5
1.2.2 Les réaction suite à la pénétration des ions chlores :	5
1.3 Définition de la corrosion des armatures :	6
1.4 Protection des armatures contre la corrosion:	7
1.4.1 Revêtements des armatures :	7
1.4.2 Le prétraitement des armatures :	14
1.5 Conclusion :	17
2 Partie 2 : Notions sur les inhibiteurs de corrosion :	18
2.1 Introduction:	18
2.2 Définition :	18
2.3 Historique:	19
2.4 Classes des inhibiteurs de corrosion :	20
2.4.1 Basé sur le processus électrochimique:	20
2.4.2 4.2 Basé sur l'environnement :	23
2.4.3 Basé sur le mode de protection :	24
2.5 Les types d'inhibiteurs de corrosion :	26
2.5.1 Basé sur la composition chimique :	26
2.6 Conclusion	28
Chapitre II: Les inhibiteurs verts : Moyen de lutte contre la corrosion	29
1 Introduction:	30
2 Modes d'extraction des inhibiteurs verts :	30
2.1 Extraction par distillation :	31
2.2 Extraction par Macération:.....	32

2.3	Extraction par solvant:.....	32
2.3.1	Extraction assistée par ultrasons (EAU).....	33
2.3.2	Extraction assistée par micro-ondes (EAM).....	33
2.3.3	Extraction par CO ₂ supercritique (SC-CO ₂).....	34
2.3.4	L'extraction par eau sous-critique (EESC).....	35
2.3.5	L'extraction par fluide pressurisé (EFP) :.....	35
2.4	Extraction par Pression:	38
2.5	Extraction par Chauffage au Reflux:.....	39
3	Mesure de l'efficacité inhibitrice:.....	41
3.1.1	La Méthode gravimétrique :.....	41
3.2	Les Méthodes électrochimiques:	42
3.2.1	La méthode de Polarisation linéaire :	42
3.2.2	La méthode de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique SIE:	43
3.2.3	La méthode de Polarisation potentiodynamique :	43
3.2.4	<i>La mesure de la résistance de polarisation : "Rp"</i>	44
4	Etat de l'art sur l'application des inhibiteurs verts dans le béton:	45
4.1	Les principes méthodes d'application des inhibiteurs verts dans le béton :	46
4.1.1	Sélection de l'inhibiteur.....	46
4.1.2	Méthodes d'application :.....	47
4.2	Les travaux de recherche sur les inhibiteurs écologiques dans le béton.....	47
5	Conclusion	49
Chapitre III: Application de l'Eucalyptus et Gingembre comme inhibiteurs verts dans différents milieux.....		50
1	Introduction :	51
2	Description des deux inhibiteurs verts	51
2.1	Le Gingembre :	51
2.2	L'Eucalyptus :	52
3	Modes d'extraction des deux produits verts.....	52
3.1	Extraction du gingembre :.....	52
3.2	Extraction de l'Eucalyptus :	56
4	Les Groupes fonctionnels et composés phytochimiques:	57
4.1	Le Gingembre :	57
4.1.1	Les composants volatils :	57
4.1.2	Les constituants non volatils :.....	58
4.2	L'Eucalyptus :.....	59
4.2.1	Les Flavonoïdes :	59
4.2.2	.Les Monoterpènes :	60
4.2.3	Les sesquiterpènes :.....	61

4.2.4	Les Tanins :	62
4.2.5	Les alcaloïdes :	64
4.2.6	L'Acide gallique :	64
4.2.7	La Catéchine,	64
4.2.8	L'Acide protocatéchuique :	64
4.2.9	L'Acide 4-hydroxybenzoïque :	65
4.2.10	L'Acide ellagique :	65
5	Pouvoir protecteur contre la corrosion dans différents milieux :	65
5.1	Le Gingembre	65
5.1.1	Analyse des résultats :	66
5.2	L'Eucalyptus	68
5.2.1	Analyse des résultats :	69
6	Conclusion:	71
	Conclusion générale	73
	Références Bibliographiques	75

Listes des Figures

Chapitre I :

Figure 1.1	Armatures en état de passivation dans le béton	6
Figure 1.2	Les conséquences de la corrosion sur un ouvrage non protégé	7
Figure 1.3	Application d'un revêtement non métallique	8
Figure 1.4	Représentation schématisée du processus d'inhibition de la corrosion	19
Figure 1.5	Classification des inhibiteurs de corrosion	20
Figure 1.6	Représentation schématisée des inhibiteurs en phase vapeur	26
Figure 1.7	Différents classes des inhibiteurs verts de corrosion	28

Chapitre II :

Figure 2.1	Organigramme sur les modes d'extraction	30
Figure 2.2	Schéma du principe de la technique d'hydro-distillation	31
Figure 2.3	Dispositif de l'extraction assistée par micro-ondes	34
Figure 2.4	Technique d'extraction par CO ₂ supercritique	35
Figure 2.5	Montage du chauffage au reflux	39
Figure 2.6	Extrapolation de Tafel, courbe et valeurs	44
Figure 2.7	Mécanisme d'inhibition de la corrosion	46

Chapitre III :

Figure 3.1	la Plante de gingembre	51
Figure 3.2	Feuilles d'Eucalyptus	52
Figure 3.3	Les modes d'extraction du gingembre	53
Figure 3.4	Les modes d'extraction de l'Eucalyptus	56
Figure 3.5	Des structures de l'huile essentielle du gingembre	58
Figure 3.6	Des composants bioactifs de gingembre	58
Figure 3.7	Structure chimique du Gingembre	59
Figure 3.8	Structure chimique des flavonoides	60
Figure 3.9	Structure des quelques monoterpènes	61
Figure 3.10	Structure de quelques sesquiterpènes	62
Figure 3.11	Structure des tanins hydrolysables A: tanin gallique, B: tanin éllagique	63
Figure 3.12	Structure de base des tanins	63

Liste des Tableaux

Chapitre I :

Tableau 1.1	Les Revêtements métalliques	11
Tableau 1.2	Travaux de recherche sur le prétraitement des métaux	16

Chapitre II :

Tableau 2.1	Extraction des inhibiteurs verts par distillation	31
Tableau 2.2	Extraction des inhibiteurs verts par macération	32
Tableau 2.3	Paramètres d'extraction par solvant	36
Tableau 2.4	Exemples de mode d'extraction par solvant des inhibiteurs verts	36
Tableau 2.5	Extraction des inhibiteurs verts par pression	38
Tableau 2.6	Extraction des inhibiteurs verts par chauffage au Reflux	40
Tableau 2.7	Travaux de recherche sur les inhibiteurs verts dans le milieu du béton.	48

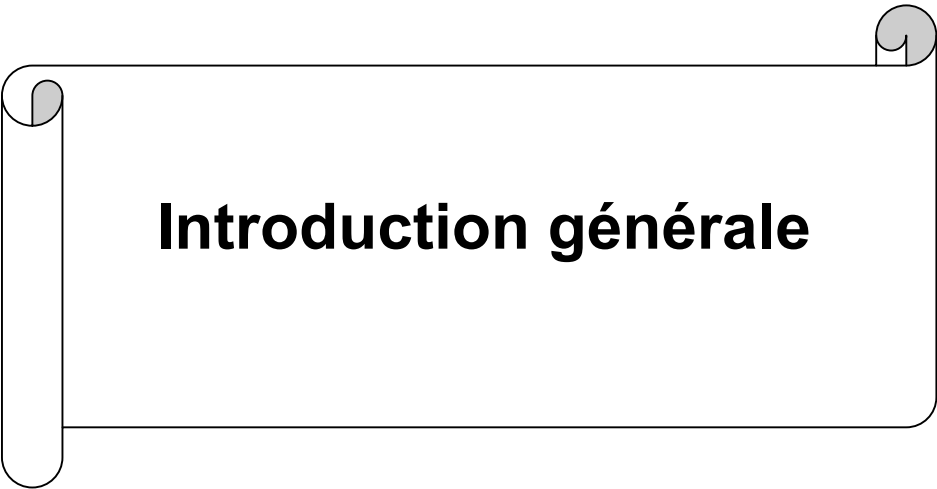
Chapitre III :

Tableau 3.1	Classification de la plante	52
Tableau 3.2	Application du Gingembre en Milieu acide	65
Tableau 3.3	Application du Gingembre en milieu alcalin	66
Tableau 3.4	Application du Gingembre en milieu neutre	66
Tableau 3.5	Application du Gingembre en milieu sulfurique	66
Tableau 3.6	Application de l'Eucalyptus en milieu acide	68
Tableau 3.7	Application de l'Eucalyptus en milieu alcalin	69
Tableau 3.8	Application de l'Eucalyptus en milieu sulfurique	69

PRINCIPALES NOTATIONS

EAM	L'extraction Par micro-ondes
EAU	L'extraction Par ultrasons
EESC	L'extraction Par eau sous-critique
SC-CO₂	L'extraction Par CO ₂ supercritique
EFP	L'extraction par fluide pressurisé
MPM	Mesures de perte de masse.
SIE	La méthode de la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
PPD	Polarisation potentiodynamique
SSPB	Solution simulant les sores de béton
PL	la polarisation linéaire
EI	EI efficacité inhibitrice
Corr	Corrosion
Ca(OH)₂	Hydroxyde de calcium
CSH	Silicate de Calcium
Fe	Fer
Fe²⁺	Fer ferreux
Fe³⁺	Fer ferrique.
O₂	Dioxygène.
HCl	Acide chlorhydrique.
NaOH	Hydroxyde de calcium
KOH	Hydroxyde de calcium
H₂SO₄	Acide sulfurique
H⁺	Proton
pH	Potentiel hydrogène.
M₀	Masse de l'échantillon avant immersion
M_{fin}	Masse de l'échantillon après immersion
I_{inhib}	Densité de courant de corrosion avec inhibiteur
I_{0inhib}	Densité de courant de corrosion sans inhibiteur
R_p	La résistance à la polarisation
R_{ct}	Résistances de transfert de charge en présence d'inhibiteur

R_{ct0}	Résistances de transfert de charge en absence d'inhibiteur
ΔM	La différence de masse ($m_i - m_f$)
ppm	Partie par million.



Introduction générale

Introduction générale

La corrosion est un phénomène naturel qui entraîne la détérioration des matériaux métalliques sous l'effet des réactions chimiques et électrochimiques avec leur environnement. C'est un problème omniprésent dans diverses industries, y compris l'industrie pétrolière, l'industrie chimique, l'industrie maritime et aussi les structures en béton armé. La lutte contre la corrosion représente donc un enjeu majeur pour la préservation des infrastructures, la sécurité des installations et la durabilité des équipements.

Dans cette optique, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion s'est avérée l'une des méthodes les plus efficaces pour contrôler et minimiser les processus corrosifs. Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques qui, lorsqu'elles sont ajoutées à un milieu corrosif, interfèrent avec les processus de corrosion et ralentissent la détérioration des matériaux métalliques. Traditionnellement, de nombreux inhibiteurs de corrosion commerciaux sont dérivés de composés chimiques synthétiques; cependant, avec l'essor croissant de la recherche en chimie verte et la demande croissante de solutions respectueuses de l'environnement, l'intérêt pour les inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle, notamment les extraits de plantes, a considérablement augmenté.

Parmi les nombreuses plantes étudiées pour leur potentiel en tant qu'inhibiteurs de corrosion, l'eucalyptus et le gingembre ont retenu l'attention en raison de leurs propriétés chimiques uniques et de leurs effets bénéfiques sur la santé humaine. Ces plantes contiennent divers composés bioactifs, tels que les phénols, les flavonoïdes, les terpènes, et les composés soufrés, qui ont démontré des activités inhibitrices de corrosion prometteuses dans diverses études précédentes.

L'objectif de cette étude est d'explorer le comportement à la corrosion de deux inhibiteurs verts d'origine naturelle, à savoir l'eucalyptus et le gingembre, dans différents milieux d'étude, à savoir des milieux acides et alcalins. Nous chercherons à comprendre comment ces inhibiteurs végétaux interagissent avec les environnements corrosifs et comment leur efficacité varie en fonction du pH et de la

composition chimique du milieu. Cette étude vise à fournir des informations précieuses sur le potentiel des inhibiteurs verts pour la protection contre la corrosion dans des conditions environnementales variées, ainsi qu'à ouvrir la voie au développement de nouvelles stratégies de protection anticorrosion durables et respectueuses de l'environnement.

La présente introduction fournira un aperçu des principaux concepts liés à la corrosion métallique, aux inhibiteurs de corrosion et à l'utilisation de composés d'origine naturelle dans ce contexte. Ensuite, nous examinerons les propriétés chimiques et les effets biologiques de l'eucalyptus et du gingembre, ainsi que les études antérieures sur leur activité inhibitrice de corrosion. Enfin, nous décrirons l'approche méthodologique utilisée dans cette étude et les objectifs spécifiques visés.

Ce projet d'étude est divisé en trois chapitres distincts, chacun visant à explorer une facette particulière de la corrosion et des inhibiteurs verts.

- Dans le premier chapitre, nous examinerons la définition de la corrosion ainsi que le rôle des inhibiteurs verts dans sa prévention.
- Le deuxième chapitre se penchera sur les méthodes d'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion et les différentes approches de calcul.
- Le troisième chapitre se concentrera sur l'utilisation spécifique de l'eucalyptus et du gingembre en tant qu'inhibiteurs anticorrosion, en analysant leur efficacité dans divers milieux corrosifs.

On clôturera notre travail par une conclusion générale avec des perspectives d'étude.



Chapitre I : Notions Générales

1 Partie 1 : Notions sur la corrosion des armatures :

1.1 Introduction :

Les structures et ouvrages en béton armé sont exposés dès leur construction à des contraintes extérieures (charges, sollicitations diverses externes ou internes, variations de température, etc.) et environnementales (exposition à l'atmosphère, à l'eau de mer, etc.). Leur durabilité dépend en grande partie du comportement du matériau béton, qui interagit en permanence avec l'environnement, subissant des échanges hydriques, des réactions chimiques et l'action du gaz carbonique (vieillessement naturel). Ces interactions peuvent causer divers désordres, mais la corrosion des armatures est le problème le plus fréquent, entraînant souvent des réparations coûteuses.

Initialement, l'acier est protégé par une couche de passivation grâce à l'alcalinité du béton et à sa qualité d'enrobage. Cependant, la carbonatation et l'introduction des chlorures conduisent à la perte de cette protection, provoquant la formation d'oxydes corrosifs qui dégradent le béton d'enrobage et altèrent les propriétés mécaniques de la structure. La prévention devient donc essentielle, et une bonne compréhension des mécanismes de corrosion est nécessaire pour maintenir, diagnostiquer et réparer efficacement les structures en béton armé affectées par ce phénomène.

1.2 Le béton milieu alcalin:

Le milieu alcalin dans le béton est créé par des composants tels que le KOH, le NaOH et L'hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2) qui est l'un des composants clés du béton responsable du pH élevé. Lorsque le Ca(OH)_2 est en solution, il contribue à maintenir un environnement alcalin dans le béton en augmentant le pH. Cette alcalinité aide à protéger les armatures métalliques contre la corrosion. Cependant, lorsque le Ca(OH)_2 diminue, le milieu devient moins alcalin, ce qui peut déclencher le phénomène de carbonatation.

La carbonatation est un processus par lequel le dioxyde de carbone présent dans l'air réagit avec la chaux libre dans le béton pour former du carbonate de calcium. Ce processus réduit le pH du béton, ce qui peut conduire à la corrosion des armatures métalliques. Cela s'ajoute au risque de corrosion par pénétration des chlorures, qui

est un autre mécanisme courant de dégradation du béton. Les réactions qui se produisent à l'interface du béton, se résument :

1.2.1 Les réactions de Carbonations [1] :

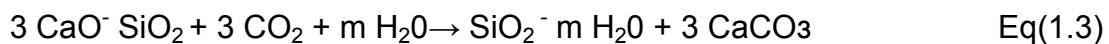
- Réaction de Ca(OH)_2 :



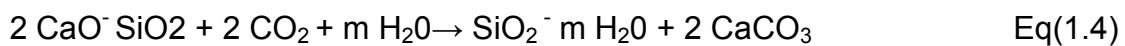
- Réaction d'hydrate de silicate de calcium (CSH):



- Réaction avec silicate tricalcique (C_3S):



- Réaction avec silicate bicalcique (C_2S):

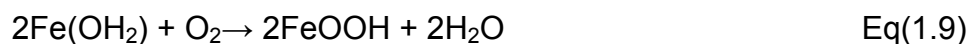
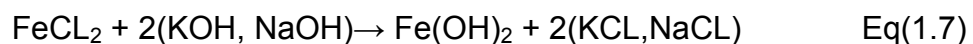


1.2.2 Les réactions suite à la pénétration des ions chlores: [1]

La corrosion représente l'attaque destructive d'un métal par des réactions électrochimiques qui conduisent à un transfert d'ions et d'électrons à l'interface métal-solution, ces réactions sont :

1.2.2.1 Réactions anodiques : (ou d'oxydation, dissolution du métal) :

Formation à partir de l'état métallique, d'ions passant en solution :



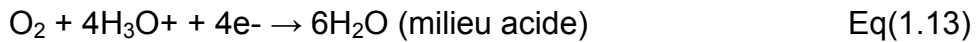
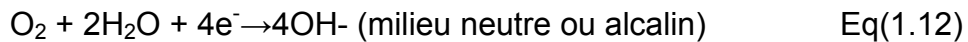
1.2.2.2 Réactions cathodiques:

Elles représentent la réduction d'un oxydant présent dans la solution par capture d'électrons fournis par l'anode:

– **En absence d'oxygène :**



– En présence d'oxygène :



Ainsi, la diminution du pH dans le béton à la suite de la carbonatation ou de la pénétration des chlorures peut conduire à la corrosion des armatures, compromettant la durabilité et la performance à long terme des structures en béton. Il est donc essentiel de surveiller et de gérer ces phénomènes pour maintenir l'intégrité des structures en béton.

1.3 Définition de la corrosion des armatures :

La corrosion des armatures dans le béton est un phénomène chimique d'oxydation qui altère la surface des armatures en acier. Cela peut être dû à une porosité élevée du béton, un enrobage insuffisant ou au milieu environnant.

En conditions normales, les armatures enrobées dans un béton compact et non fissuré sont protégées naturellement de la corrosion par un phénomène de passivation. Ce processus crée une pellicule protectrice ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CaO}$) à la surface de l'acier. Cette pellicule est formée grâce à l'action de la chaux libérée par les silicates de calcium sur l'oxyde de fer. Cependant, cette protection peut être détruite dans certaines conditions, notamment par la carbonatation du béton d'enrobage. Cela se produit lorsque le béton absorbe du dioxyde de carbone de l'environnement, la pellicule qui se forme sur les armatures en acier est causée par la chaux qui réagit avec l'oxyde de fer. La présence de chaux maintient un environnement basique autour des armatures (Fig 1.1).

La vitesse de corrosion dépend de l'humidité, de la porosité du béton et de la présence de fissures. Les dommages aux armatures sont souvent causés par un enrobage trop mince ou un béton poreux.



Figure 1.1 : Armatures en état de passivation dans le béton. [2]

1.4 Protection des armatures contre la corrosion:

Le béton est habituellement associé à l'acier (acier au carbone) pour accroître sa résistance à la traction et à la flexion, formant ainsi du béton armé.

Pour éviter les problèmes de corrosion, il est conseillé d'utiliser des matériaux résistants à la corrosion tels que l'acier galvanisé, l'acier inoxydable ou les matériaux composites.

De plus, il est essentiel de prévenir la pénétration des ions chlore en employant un béton plus imperméable (BHP). Un ensemble de traitements est recommandé pour lutter contre les effets de la corrosion des armatures dans le béton.

Fig1.2 illustre de manière frappante les effets néfastes de la corrosion sur une armature non protégée. Cela souligne l'importance cruciale de la protection adéquate des structures pour assurer leur durabilité et leur sécurité à long terme.



Figure 1.2: Les conséquences de la corrosion sur un ouvrage non protégé [2]

1.4.1 Revêtements des armatures :

Le premier moyen de prévenir la corrosion d'un métal consiste à empêcher le contact entre l'oxygène de l'air, l'eau et le métal. Cela peut être réalisé en utilisant des techniques telles que:

1.4.1.1 Les Revêtements non métalliques:

Les revêtements non métalliques anticorrosion sont largement utilisés pour protéger les métaux contre la corrosion. Ces revêtements agissent comme une barrière physique entre le métal et son environnement, empêchant ainsi le contact direct

entre le métal, l'oxygène de l'air et l'eau - les principaux éléments responsables de la corrosion.

Les revêtements non métalliques anti-corrosion peuvent prendre différentes formes, telles que des peintures spéciales conçues pour résister à la corrosion, des laques qui forment une couche protectrice, des films plastiques appliqués par des procédés tels que l'emballage sous vide ou l'extrusion, et des revêtements céramiques qui offrent une protection thermique et chimique élevée.

L'application de ces revêtements non métalliques se fait généralement par des méthodes telles que la pulvérisation, le trempage, le brossage ou l'application à la main selon la nature du matériau et les préférences du fabricant. Une fois appliqués, ces revêtements agissent comme une barrière protectrice, empêchant l'humidité, les gaz corrosifs et d'autres agents de provoquer la corrosion du métal. En plus de fournir une barrière efficace contre l'humidité et les gaz, certains revêtements non métalliques anti-corrosion sont formulés pour inhiber les réactions chimiques responsables de la corrosion, offrant une protection supplémentaire au métal.[3]

En résumé, les revêtements non métalliques anti-corrosion jouent un rôle essentiel dans la préservation des métaux en empêchant leur exposition directe à l'air et à l'eau, tout en offrant des propriétés protectrices supplémentaires pour prévenir les réactions de corrosion.

Fig1.3 montre un système bi-composant à base de polymères en dispersion aqueuse, de liants hydrauliques et d'inhibiteurs de corrosion spécialement destiné à une application sur les armatures métalliques pour stopper le processus de corrosion [4].



Figure 1.3 : Application d'un revêtement non métallique [4].

1.4.1.2 Les revêtements métalliques:

La protection par revêtement métallique anti-corrosion implique l'application d'une couche de métal sur la surface d'un autre matériau, généralement un métal, pour empêcher la corrosion. Il existe plusieurs méthodes pour appliquer des revêtements métalliques anti-corrosion, notamment la galvanisation, la métallisation par projection thermique et le placage.

- **La galvanisation** est l'un des procédés les plus courants pour appliquer un revêtement métallique anticorrosion. Elle consiste à recouvrir le métal avec une couche de zinc, qui agit comme une barrière protectrice et offre une protection cathodique. La couche de zinc sert de protection sacrificielle en cas de dommages à la surface, empêchant ainsi la corrosion du métal de base.
- **L'application d'une couche de chrome** comme revêtement présente de nombreux avantages. Tout d'abord, le chrome offre une excellente résistance à la corrosion, ce qui est idéal pour protéger les surfaces métalliques de l'oxydation et de la rouille. De plus, le chrome est un revêtement durable qui peut supporter une usure importante, le rendant adapté à de nombreuses applications industrielles et domestiques. Sur le plan esthétique, le chrome a une finition brillante et attrayante, ce qui en fait un choix populaire pour les applications décoratives. En outre, le chrome est facile à nettoyer grâce à sa surface lisse et non poreuse. [5]

Cependant, il y a aussi quelques inconvénients à prendre en compte. Le chrome est un revêtement relativement coûteux à appliquer, et le processus de chromage est complexe, nécessitant une expertise et un équipement spécialisé. De plus, le chromage peut avoir un impact environnemental en générant des déchets toxiques. Il est également important de noter que le chrome qu'il contient une substance cancérigène. Enfin, le chrome peut ne pas adhérer correctement à certains types de surfaces, ce qui peut entraîner des problèmes d'adhérence. [6]

- **Une alternative au chrome est l'application du nickel** qui est moins cher et plus facile à appliquer. Bien qu'il ne soit pas aussi résistant à la corrosion que le chrome, il offre une bonne protection.
- **La métallisation par projection thermique** est un autre procédé dans lequel un revêtement de métal, tel que de l'aluminium ou du zinc, est projeté à haute vitesse sur la surface métallique à l'aide d'un pistolet thermique. Ce revêtement crée une barrière protectrice contre la corrosion en empêchant l'oxygène et l'humidité d'atteindre la surface du métal de base.
- **Le placage**, cette méthode qui consiste à appliquer une couche de métal sur une surface en utilisant des processus électrochimiques. Cela peut impliquer l'immersion de la pièce dans une solution contenant des ions métalliques, suivie d'une réaction électrochimique qui dépose une fine couche de métal sur la surface de la pièce, fournissant ainsi une protection contre la corrosion.

Le Tableau 1.1 résume des travaux de recherche appliquant ces méthodes de traitement des métaux contre la corrosion.

Tableau 1.1 : Les Revêtements métalliques

Méthode	Métal utilisé	Milieu d'étude	Résultat	Référence
Galvanisation	Acier galvanisé	Solution alcaline avec sulfates et ions chlores	Couche d'hydroxyzincate de calcium avec une couverture incomplète de la surface.	[7]
	Acier galvanisé	Béton contaminé par les chlorures	les échantillons en acier galvanisé ont une durée de vie plus longue que l'acier au carbone nu.	[8]
	Acier galvanisé à chaud	Environnements atmosphériques industriels simulés	L'acier galvanisé à chaud a un certain effet protecteur dans des conditions neutres de corrosion au brouillard salin.	[9]
Application du Chrome	Acier P110	Gisement pétrolier salé saturé en CO ₂ .	les revêtements étaient principalement composés de Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃ et (Cr, Fe) ₇ C ₃	[10]
	Acier au carbone	Bétons réfractaires au ciment d'aluminate de calcium	Résistance à la corrosion élevée à haute température mais génère des composés Cr ⁶⁺ toxiques et solubles dans l'eau.	[11]
	Aluminium	Milieu acide	Les approches visant à remplacer le chromate dans les formulations actuelles d'enrobage et d'inhibiteurs devront s'appuyer sur l'utilisation de plusieurs produits chimiques conçus pour jouer le rôle des oxoanions Cr ⁶ .	[12]

Application du Nickel	Acier A333	Milieu d'acide acétique avec CO ₂ saturée	L'ajout de 1 % de fillers de nickel tend à déplacer le potentiel galvanique vers la région cathodique.	[13]
	Acier	Environnement salin	L'ajout de GO-TiO ₂ au nickel améliore la résistance à la corrosion avec une microstructure plus fine, le TiO ₂ favorise la formation d'une couche passive protectrice sur la surface du nickel, empêchant ainsi la corrosion.	[14]
	Alliages métalliques	Milieu HCl	L'ajout approprié de Hafnium peut augmenter le rapport des espèces Cr ₂ O ₃ et O ₂ ⁻ dans le film passif et améliore la résistance à la corrosion par pique.	[15]
Projection thermique	Tubes d'acier	Environnement salin de Na ₂ SO ₄ -60%V ₂ O ₅	l'échantillon qui a subi la projection thermique ne présente aucune dégradation alors que l'échantillon blanc présente des porosités. Par conséquent, le revêtement empêche l'oxygène de se diffuser dans le matériau et aide ainsi à prévenir la corrosion.	[16]
	Acier 316L	Solution à 3,5 % NaCl	L'acier SS316L a été recouvert avec succès d'AlCoCrFeNi via le procédé de projection thermique. les analyses microstructurales des échantillons enduits ont montré que le revêtement est homogène,	[17]
	Aciers faiblement alliés	Sels de nitrate fondus	Sous les paramètres de pulvérisation optimaux, les trois revêtements étaient assez denses mais présentaient	[18]

			diverses morphologies et microstructures de surface.	
placage	Acier 316L	Solution bouillante 20 %H ₂ SO ₄ et bouillants d'acides acétique/ 0,005 mol/L d'ions Br ⁻ ajoutés	Possibilité de préparer des films protecteurs de palladium sur des installations en acier inoxydable de grandes surfaces dans des sites industriels.	[19]
	Joint soudé en acier 16Mn	Eau de mer naturelle	L'efficacité de la protection atteint 98,5 %	[20]
	Acier 316L	Solution bouillante 20 %H ₂ SO ₄	Les effets des paramètres de placage au pinceau sur le comportement à la corrosion des films sont principalement attribués à l'effet de l'hydrogène co-déposé dans les films. Lorsque l'hydrogène est éliminé par traitement thermique, la résistance à la corrosion des films s'améliore.	[21]

Chacune de ces méthodes de revêtement métallique anticorrosion offre une protection efficace en formant une barrière physique qui empêche l'oxygène et l'humidité d'atteindre le métal de base. De plus, ces revêtements métalliques peuvent également offrir une protection cathodique, en agissant comme une anode sacrificielle, protégeant ainsi le métal en cas de dommages en surface et en prolongeant la durée de vie et la fiabilité des structures et des équipements métalliques.

1.4.1.3 Les lasures:

Les lasures anticorrosion sont des produits de finition transparents ou semi-transparentes utilisés pour protéger et embellir les surfaces. Elles sont également utilisées comme revêtements de protection pour les métaux, en particulier pour les surfaces extérieures exposées aux intempéries et à l'humidité.

Les lasures anticorrosion sont généralement formulées avec des agents inhibiteurs de corrosion qui protègent le métal en formant une barrière protectrice ou en neutralisant les réactions chimiques responsables de la corrosion.

Ces agents peuvent inclure des pigments anticorrosion, des inhibiteurs de corrosion tels que les sels de zinc ou de phosphate, ainsi que des résines qui forment un film protecteur sur la surface métallique.

Cependant, il est important de noter que les lasures anticorrosion peuvent ne pas offrir une protection aussi durable que d'autres méthodes de revêtement métallique, notamment dans des environnements industriels ou maritimes extrêmement agressifs. Par conséquent, l'utilisation des lasures anticorrosion doit être adaptée en fonction de l'environnement spécifique et des exigences de durabilité du revêtement [6].

1.4.2 Le prétraitement des armatures :

Le prétraitement des armatures en acier est une étape cruciale dans la protection anticorrosion des structures en béton armé. Cette méthode vise à assurer une adhérence optimale et une protection à long terme contre la corrosion des barres d'armature, qui sont souvent exposées à des environnements agressifs, en particulier, celles réalisées dans des environnements marins, les infrastructures routières ou les bâtiments industriels.

Le processus de prétraitement des armatures comprend généralement plusieurs étapes importantes :

- **Le Nettoyage** : Les barres d'armature en acier doivent être minutieusement nettoyées pour éliminer toute trace de contaminants, de rouille, d'huile ou d'autres substances qui pourraient compromettre l'adhérence du revêtement anticorrosion. Des méthodes de nettoyage telles que le grenaillage, le brossage, le décapage chimique ou le nettoyage à haute pression peuvent être utilisées en fonction de l'état initial des barres d'armature et des spécifications du projet .
- **Décapage et passivation** : Après le nettoyage, il peut être nécessaire de procéder au décapage pour éliminer les couches de rouille et de calamine formées à la surface des barres d'armature. Une fois décapées, les barres peuvent être passivées pour former une fine couche protectrice qui les protège temporairement contre la corrosion avant l'application du revêtement final.
- **Inspection et contrôle de la qualité** : Tout au long du processus de prétraitement, des inspections rigoureuses doivent être menées pour garantir que les étapes de nettoyage, de décapage et d'application de revêtement sont effectuées conformément aux normes spécifiées. Cela permet de s'assurer que les barres d'armature prétraitées offrent une protection anticorrosion fiable et durable.

L'utilisation de techniques de prétraitement des armatures anticorrosion robustes et adaptées à l'environnement spécifique dans lequel les barres seront utilisées est essentielle pour garantir la durabilité et la performance à long terme des structures en béton armé. Des normes et des pratiques bien établies existent pour guider la sélection et la mise en œuvre des méthodes de prétraitement appropriées selon le contexte de construction et les exigences de durabilité.

Le Tableau 1.2 résume des travaux de recherche appliquant le prétraitement du métal comme moyen de protection contre la corrosion des métaux.

Tableau 1.2 : Travaux de recherche sur le prétraitement des métaux

Référence	Métal utilisé	Mode de prétraitement	Résultat
[22]	Acier galvanisé phosphaté	Un prétraitement au silicate de sodium (verre soluble) avant la phosphatation	Prétraitement de l'acier galvanisé à chaud avec des solutions de silicate, donne des revêtements plus denses.
[23]	Acier au carbone	Prétraitement à l'acide phosphorique	Prétraitement au phosphore a favorisé la formation de cristaux d'hématite et de magnétite à la surface de l'acier.
[24]	Acier au carbone	Prétraitement à : ▪ 1M Na_3PO_4 ▪ 1M K_2HPO_4 ▪ 1M MFP	Formation de films protecteurs de différentes formes pour chaque type de prétraitement
[25]	acier à faible teneur en carbone	Prétraitement à l'oxydation électrolytique au plasma (PEO)	Prétraitement PEO présente une résistance à la corrosion améliorée et une durée de vie plus longue
[26]	Acier doux	Prétraitement à la pyridine et au furane	L'adhérence d'un revêtement époxy-polyvinylbutyral (EP-PVB), peint sur des couches de rouille avec le prétraitement à la pyridine et au furane est beaucoup plus puissant.
[27]	Acier allié 8620H	Revêtement au Nickel-Boron après sablage au : ▪ sable de verre ▪ poudres d'émeri	Le revêtement déposé après sablage avec des poudres d'émeri ont la meilleure force d'adhésion.
[28]	Alliage de magnésium	Prétraitement de nucléation	Formation des noyaux dispersés à la surface du substrat, ce qui améliore le revêtement formé.
[29]	Acier au carbone	Double prétraitement du phytate-molybdates	Le double prétraitement compense les défauts causés par les fissures dans le film protecteur

1.5 Conclusion :

En conclusion, le diagnostic et la lutte contre la corrosion des armatures est une phase essentielle pour évaluer les risques, sélectionner les méthodes de protection et assurer la durabilité des structures en béton armé.

En intégrant de manière proactive cette pratique dans la conception et la gestion des infrastructures, il est possible d'optimiser la performance à long terme, de réduire les coûts d'entretien et de garantir la sécurité des ouvrages.

2 Partie 2 : Notions sur les inhibiteurs de corrosion :

2.1 Introduction:

La corrosion, un phénomène naturel et inévitable dans de nombreux domaines industriels et quotidiens, cause des dommages coûteux aux équipements et aux structures métalliques. Pour contrer ce processus destructeur, des scientifiques et des ingénieurs ont développé diverses stratégies de protection, parmi lesquelles les inhibiteurs de corrosion jouent un rôle essentiel.

Ces produits chimiques offrent une solution efficace et abordable pour prévenir ou ralentir la corrosion des métaux. Ils agissent en perturbant les réactions électrochimiques responsables de la corrosion, ce qui retarde la détérioration des surfaces métalliques. Leur mode d'action peut varier, allant de la formation d'une barrière protectrice à la modification des conditions environnementales pour réduire la vitesse des réactions corrosives. Dans cette étude, nous examinerons en détail les aspects principaux des inhibiteurs de corrosion, y compris leur fonctionnement, leurs types, leurs applications et leurs avantages par rapport à d'autres méthodes de protection contre la corrosion.

En comprenant ces concepts fondamentaux, nous pouvons pleinement apprécier l'importance cruciale des inhibiteurs de corrosion dans la préservation à long terme des équipements industriels et des infrastructures, assurant ainsi leur durabilité et leur fiabilité.

2.2 Définition :

Les inhibiteurs, qu'ils soient chimiques ou respectueux de l'environnement, sont des substances utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion. Leur objectif principal est de freiner les réactions électrochimiques responsables de la détérioration des métaux, que ce soit en formant une couche protectrice sur la surface métallique ou en modifiant les conditions environnementales pour réduire les réactions corrosives.

Ces agents protecteurs sont adaptés à une variété d'environnements tels que l'eau, les solutions acides ou alcalines, les produits pétroliers, les liquides de refroidissement, et d'autres contextes industriels. Ils permettent de prolonger la durée de vie des équipements et des infrastructures métalliques, ce qui permet de diminuer les dépenses liées à la maintenance et au remplacement dus à la corrosion.

La (Fig1.4) montre le dépôt des molécules inhibitrices sur la surface métallique.

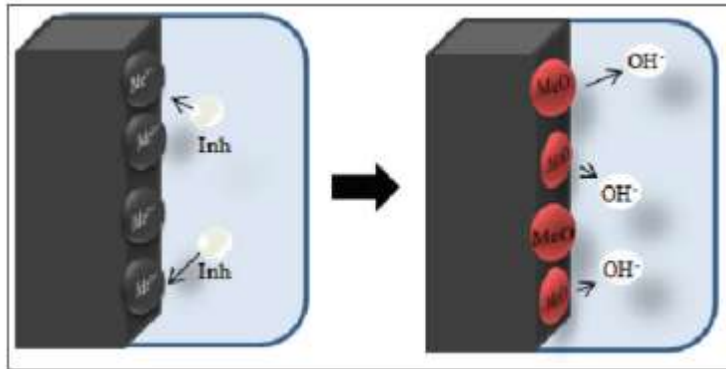


Figure 1.4: Représentation schématisée du processus d'inhibition de la corrosion [30].

2.3 Historique :

Il est difficile de tracer précisément l'origine de l'inhibition, une technologie considérée comme à part entière. Cependant, il y a quelques décennies, une observation clé a émergé : le dépôt de calcaire à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles semblait les protéger contre la corrosion. Au lieu de renforcer directement la résistance à la corrosion des conduites, il est apparu plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des liquides transportés pour favoriser la formation de ces dépôts calcaires protecteurs.

Dans les années 1943 [31], le nombre de publications sur les inhibiteurs était limité, mais cela a rapidement changé. Entre 1945 et 1954, de nombreux articles ont été rédigés, couvrant divers domaines tels que l'aviation, les chaudières, les circuits de refroidissement, les moteurs diesel, les sels de déneigement et les raffineries de pétrole, témoignant ainsi d'un développement technologique significatif dans le domaine de l'inhibition de la corrosion.

Au cours des quatre dernières décennies, le nombre de publications sur ce sujet n'a cessé d'augmenter. En 1970, par exemple, 647 articles sur l'inhibition étaient recensés[32]. Les inhibiteurs de corrosion ont été largement adoptés au cours des deux dernières décennies, notamment le nitrite de sodium ($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$), qui a été utilisé dès 1958 par l'Union Soviétique pour protéger l'acier contre la corrosion dans les produits d'autoclave, contribuant ainsi à réduire la corrosion causée par les sels de déverglaçage. Au Japon et aux États-Unis, le $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ a été utilisé pendant plusieurs

années, et le premier brevet pour un inhibiteur à base de nitrite a été accordé à une société en 1977 pour une application commerciale [33].

2.4 Classes des inhibiteurs de corrosion :

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être catégorisés selon divers critères, comme leur mode d'action, leur composition chimique, l'environnement où ils sont utilisés, ou encore leur méthode de protection. Fig 1.5 présente une classification générale des inhibiteurs de corrosion.

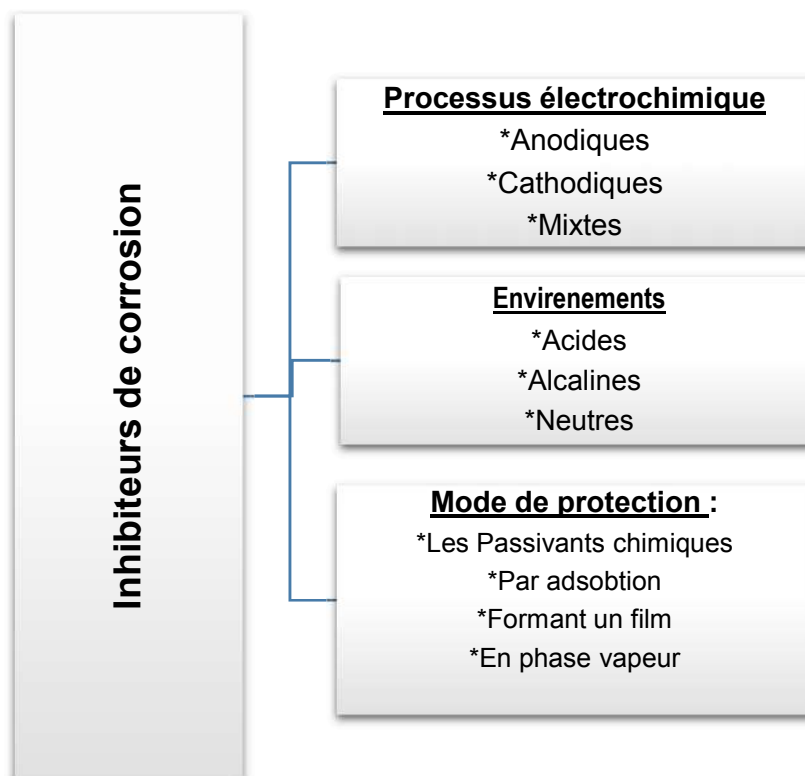


Figure 1.5: Classification des inhibiteurs de corrosion

2.4.1 Basé sur le processus électrochimique:

2.4.1.1 Les Inhibiteurs anodiques :

Les inhibiteurs de corrosion anodiques agissent en augmentant la polarisation anodique, déplaçant ainsi le potentiel de corrosion vers la direction cathodique. Ils sont également désignés comme inhibiteurs passivant.

Des inhibiteurs anodiques tels que les chromates, les phosphates, les tungstates et d'autres ions d'éléments de transition riches en oxygène étouffent la réaction de corrosion au niveau de l'anode en formant un composé peu soluble avec les ions

métalliques nouvellement produits. Ces inhibiteurs sont adsorbés à la surface du métal, formant un film protecteur ou une barrière qui réduit le taux de corrosion. Ils construisent un film protecteur mince le long de l'anode et augmentent leur potentiel, ce qui ralentit la réaction de corrosion [34].

Bien qu'ils sont largement utilisés, certains inhibiteurs anodiques présentent des propriétés indésirables. À des concentrations très faibles, ils peuvent stimuler la corrosion, notamment sous forme de piqûre, ce qui les rend potentiellement dangereux. Il existe deux types d'inhibiteurs passivant :

- Les anions oxydants comme les chromates, les nitrites et les nitrates, qui peuvent passiver l'acier en l'absence d'oxygène.
- Les ions non oxydants tels que les phosphates, les tungstates et les molybdates, qui nécessitent la présence d'oxygène pour passiver l'acier.

En général, les inhibiteurs de passivation peuvent en fait causer la piqûre et accélérer la corrosion lorsque leurs concentrations tombent en dessous des limites minimales. Par conséquent, il est essentiel de surveiller attentivement la concentration de l'inhibiteur.

2.4.1.2 Les Inhibiteurs cathodiques:

Les inhibiteurs cathodiques diminuent la corrosion en ralentissant le taux de réaction de réduction de la cellule de corrosion électrochimique. Cela est réalisé en bloquant les sites cathodiques par précipitation.

Les inhibiteurs cathodiques sont efficaces lorsqu'ils ralentissent la réaction cathodique, et réduisent de manière significative le taux de corrosion en éliminant l'oxygène de l'environnement corrosif. Ceci peut être accompli par :

- L'utilisation de pièges à oxygène tels que le sulfite de sodium et l'hydrazine qui réagissent avec l'oxygène et l'éliminent de la solution
- Désaération sous vide.
- Ébullition pour réduire les concentrations d'oxygène dissous.

Les inhibiteurs cathodiques déplacent le potentiel de corrosion vers la direction anodique. [35,36].

Les cations migrent vers les surfaces cathodiques où ils sont alors précipités de manière chimique ou électrochimique, bloquant ainsi ces surfaces. Trois mécanismes provoquent l'action inhibitrice des inhibiteurs cathodiques.

- Poisons cathodiques : En entravant la recombinaison de l'hydrogène et le mode de décharge protecteur, on supprime le processus de réduction cathodique mais on augmente la tendance du métal à être susceptible à la fissuration induite par l'hydrogène.
- Précipités cathodiques : Le calcium et le magnésium, par exemple, précipiteront sous forme d'oxydes pour créer une couche protectrice qui fait office de barrière sur la surface métallique.
- Piégeur d'oxygène : Ces composés réagissent avec l'oxygène qui est présent dans le système pour former un produit et réduire la corrosion. Par exemple lorsque Fe se dissout dans des acides, As^{3+} et Sb^{3+} sont produits [37].

2.4.1.3 Les Inhibiteurs mixtes:

Ces inhibiteurs jouent un rôle essentiel en retardant à la fois les réactions anodiques et cathodiques impliquées dans le processus de corrosion, et ils sont donc désignés sous le terme d'inhibiteurs mixtes [37]. Généralement, ce sont des composés formant des films qui entraînent la formation de précipités en surface.

Dans la plupart des cas, les inhibiteurs anodiques sont considérés comme dangereux, surtout lorsque leurs concentrations sont trop faibles, tandis que les inhibiteurs cathodiques sont généralement plus fiables. Les inhibiteurs mixtes présentent un risque moindre que les inhibiteurs anodiques purs, et dans de nombreux cas, ils peuvent même ne pas accroître l'intensité de la corrosion. Parmi les inhibiteurs les plus courants de cette catégorie, on trouve les silicates et les phosphates. Ces inhibiteurs offrent l'avantage supplémentaire de contrôler à la fois les réactions de corrosion cathodique et anodique [30].

2.4.2 Basé sur l'environnement :

2.4.2.1 Inhibiteurs pour environnements acides :

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances chimiques utilisées pour protéger les métaux contre la corrosion, un processus destructeur résultant de l'interaction entre le métal, l'eau et divers éléments de l'environnement. Dans les environnements acides, où le pH est bas et les ions hydrogène abondants, la corrosion des métaux peut être particulièrement rapide et agressive. C'est dans ce contexte que les inhibiteurs de corrosion prennent toute leur importance, offrant une protection vitale contre les dommages provoqués par la corrosion dans les milieux acides.

Les inhibiteurs de corrosion conçus pour les environnements acides agissent généralement de plusieurs manières. Tout d'abord, ils peuvent former une couche protectrice à la surface du métal, empêchant ainsi les réactions corrosives de se produire. Cette couche protectrice peut être créée par adsorption physique ou chimique, selon la nature de l'inhibiteur et du métal concerné. De plus, certains inhibiteurs agissent en altérant les conditions chimiques de l'environnement, en neutralisant les acides ou en réduisant leur potentiel corrosif. Par exemple :

- Les acides organiques : tels que l'acide acétique, l'acide citrique et l'acide tartrique
- Les composés organophosphorés : comme l'acide phosphorique et les esters de l'acide phosphorique, sont parmi les inhibiteurs couramment utilisés dans les environnements acides.
- Les dérivés du molybdate : tels que le molybdate de sodium et le molybdate de potassium sont également efficaces pour protéger les métaux de la corrosion.

2.4.2.2 Inhibiteurs pour environnements alcalins:

Les métaux formant des oxydes amphotères sont vulnérables à la corrosion dans les solutions alcalines. Pour contrer ce phénomène, de nombreux composés organiques sont fréquemment utilisés comme inhibiteurs pour les métaux dans ces environnements [38] Des substances telles que la thio-urée, les phénols substitués, le naphthol, le β -

dicétone, et d'autres, ont démontré leur efficacité en tant qu'inhibiteurs dans les solutions basiques en raison de la formation de complexes métalliques [30].

2.4.2.3 Inhibiteurs pour environnements neutres :

Les inhibiteurs efficaces dans les solutions acides ne sont pas nécessairement aussi performants dans les solutions neutres, car les mécanismes de protection diffèrent selon le pH [39,40]. Dans les solutions neutres, les inhibiteurs interagissent avec la surface métallique recouverte d'oxyde et préviennent la réaction de réduction de l'oxygène aux sites cathodiques [41].

Ces inhibiteurs protègent ainsi les couches de surface de l'agressivité. Certains inhibiteurs chélateurs à activité de surface se sont révélés efficaces dans des solutions presque neutres.

Les molybdates sont couramment utilisés comme agents inhibiteurs de corrosion dans des environnements neutres, notamment dans les circuits de refroidissement. Leur fonctionnement repose sur la création d'une couche protectrice de molybdate à la surface du métal, ralentissant ainsi efficacement la corrosion. En ce qui concerne les azoles, tels que le benzotriazole (BTA) et le tolyltriazole (TTA), ils sont largement employés comme inhibiteurs de corrosion dans des environnements neutres, principalement pour préserver les métaux non ferreux comme le cuivre et le laiton.

2.4.3 Basé sur le mode de protection :

2.4.3.1 Les Passivants chimiques :

Les substances ayant généralement un potentiel d'équilibre élevé (potentiel redox ou potentiel d'électrode) et un sur-potentiel faible sont reconnues pour réduire le taux de corrosion lorsqu'elles atteignent la passivation, et sont désignées comme des passivants chimiques [42].

Par exemple, les nitrites sont couramment utilisés comme inhibiteurs dans les eaux de refroidissement des systèmes antigels [30].

2.4.3.2 Inhibiteurs par adsorption :

Ces inhibiteurs sont les plus couramment utilisés. En règle générale, ce sont les composés organiques qui se fixent à la surface du métal et créent un effet de revêtement sur toute la surface, de ce fait, ils inhibent simultanément les réactions

cathodiques et anodiques. Ils sont largement utilisés dans le décapage acide des produits laminés à chaud [34,44].

Exemples : Les composés contenant des paires d'électrons libres tels que les atomes d'azote dans les amines.

2.4.3.3 Inhibiteurs formant un film:

Les inhibiteurs formant un film sont des substances qui créent une barrière protectrice sur la surface métallique. Contrairement aux inhibiteurs par adsorption qui forment un film directement adsorbé de l'espèce inhibitrice, de nombreuses substances, qualifiées d'inhibiteurs formant un film, semblent arrêter la corrosion en érigeant un film de blocage ou de barrière composé d'un matériau autre que l'espèce inhibitrice elle-même.

Ces matériaux sont généralement spécifiques soit à la cathode, soit à l'anode. Les sels de zinc et de calcium sont parmi les exemples les plus courants d'inhibiteurs formant un film cathodique.

Exemples : le benzoate est un inhibiteur formant un film anodique couramment utilisé, qui entrave la corrosion pendant les périodes de fonctionnement [45].

2.4.3.4 Inhibiteurs en phase vapeur :

Les agents de protection en phase vapeur sont largement utilisés pour prévenir la corrosion atmosphérique des métaux, surtout dans des environnements clos tels que les colis pendant le stockage et l'expédition. Ces substances, également connues sous le nom d'inhibiteurs volatils, possèdent une pression de vapeur relativement basse mais significative. Lorsque la vapeur entre en contact avec la surface du métal, elle permet l'adsorption de l'inhibiteur. Par la suite, l'humidité hydrolyse l'inhibiteur, libérant ainsi des ions protecteurs dotés de propriétés anticorrosion. Ce processus des inhibiteurs en phase vapeur est schématiquement illustré dans Fig. 1.6.

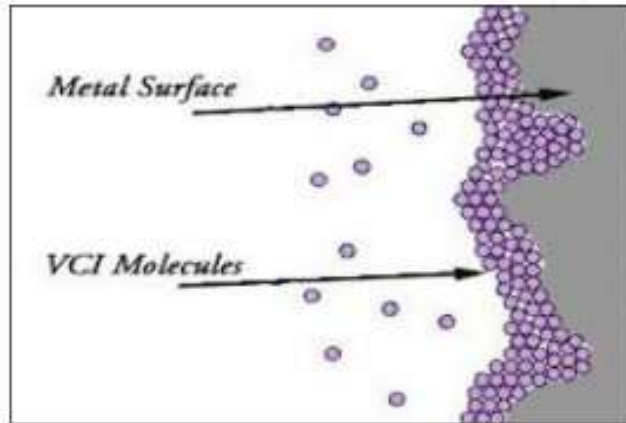


Figure 1.6: Représentation schématique des inhibiteurs en phase vapeur.[30]

Exemples :

- Chromate de dicyclohexylamine et benzotriazole pour protéger le cuivre.
- Thiourée de phényl et chromate de cyclohexylamine pour le laiton.
- Nitrite de dicyclohexylamine pour la partie ferreuse et non ferreuse.

Cette classification offre une meilleure compréhension des divers types d'inhibiteurs de corrosion et de leurs utilisations spécifiques, adaptées aux conditions environnementales et aux besoins particuliers de protection contre la corrosion.

2.5 Les types d'inhibiteurs de corrosion :

2.5.1 Basé sur la composition chimique :

2.5.1.1 Les Inhibiteurs inorganiques :

Les inhibiteurs minéraux sont principalement utilisés dans des milieux neutres ou alcalins, mais leur utilisation est rarement préconisée dans des milieux acides. Dans de tels environnements, ce sont souvent leurs produits de dissociation, qu'ils soient sous forme d'anions ou de cations, qui agissent comme des inhibiteurs de corrosion efficaces. Parmi les anions inhibiteurs les plus courants, on trouve les chromates, les phosphates, les molybdates, les nitrates, les nitrites, les silicates, et bien d'autres. Quant aux cations inhibiteurs, les ions Ca^{2+} et Zn^{2+} sont parmi les plus utilisés.

Cependant, l'utilisation des inhibiteurs minéraux est de plus en plus restreinte en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite désormais à certains systèmes en circuit fermé [46,47,48].

2.5.1.2 Les Inhibiteurs organiques:

Les inhibiteurs organiques constituent un groupe significatif au sein des inhibiteurs de corrosion, caractérisés principalement par la présence d'atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène dans leur structure. Les inhibiteurs contenant du soufre sont généralement plus efficaces que ceux contenant de l'azote, en raison de la capacité supérieure du soufre à donner des électrons. Leur principale caractéristique réside dans leur efficacité élevée, même à des concentrations faibles.

De manière générale, l'effet inhibiteur tend à augmenter avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. Actuellement, l'utilisation d'inhibiteurs organiques est privilégiée par rapport aux inhibiteurs inorganiques en raison de considérations d'écotoxicité.

Parmi les groupes fonctionnels courants facilitant leur fixation sur le métal, on retrouve les radicaux amines (-NH₂), mercapto (-SH), hydroxyle (-OH), et carboxyle (-COOH). Les inhibiteurs organiques les plus couramment utilisés sont des sous-produits de l'industrie pétrolière, ce qui les rend plus économiques [49].

2.5.1.3 Les Inhibiteurs écologiques :

- **Les Inhibiteurs verts :**

Les inhibiteurs de corrosion verts suscitent un vif intérêt, notamment avec la montée de la conscience environnementale et les restrictions réglementaires de plus en plus strictes concernant les inhibiteurs traditionnels en raison de leur toxicité.

Les produits naturels se révèlent être une source prometteuse d'inhibiteurs de corrosion respectueux de l'environnement, avec la plupart de leurs extraits renfermant les éléments essentiels tels que l'oxygène, le carbone, l'azote et le soufre, qui sont des composants actifs dans les composés organiques. Ces éléments facilitent l'adsorption de ces composés sur les métaux ou les alliages, formant ainsi un film protecteur qui préserve la surface métallique et entrave la corrosion.

L'avènement de la chimie verte et des technologies associées ouvre de nouvelles perspectives en matière de développement de substances alternatives. Des méthodes de synthèse innovantes donnent naissance à une gamme variée de produits, comprenant des polymères, des extraits de plantes, des acides aminés, des liquides ioniques, entre autres, qui sont désormais considérés comme de nouveaux inhibiteurs de corrosion (voir Fig. 1.7) [50].

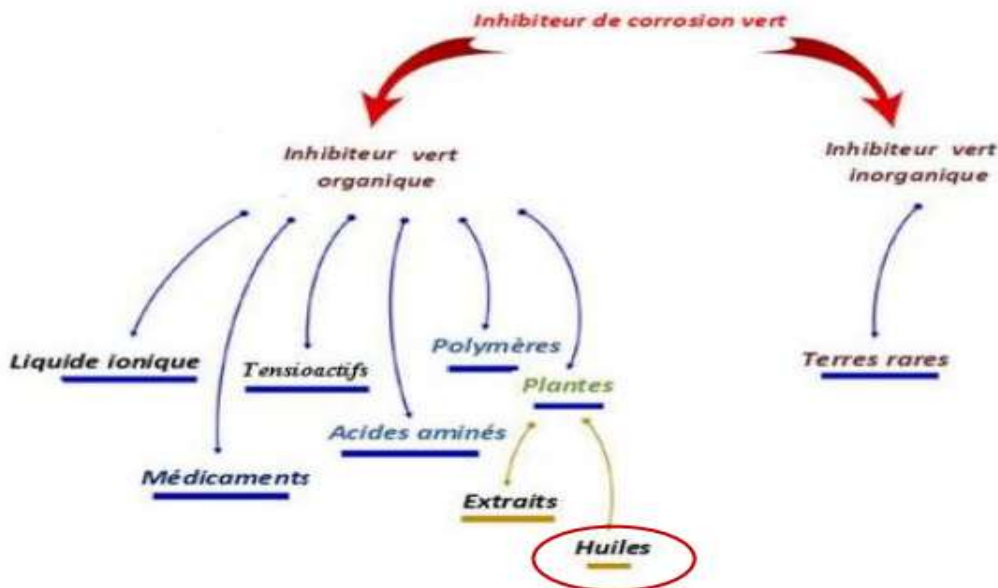


Figure 1.7: Différentes classes des inhibiteurs verts de corrosion[50]

L'inhibiteur vert opère à des concentrations extrêmement faibles, appliqué pour traiter la surface des métaux ou des alliages exposés à des environnements corrosifs. Les extraits de plantes sont reconnus comme des composés chimiques naturels aux propriétés de synthèse riches, capables d'impact sur le taux de corrosion par adsorption d'espèces efficaces sur les surfaces métalliques dans de nombreux contextes industriels [51].

2.6 Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion jouent un rôle crucial dans la préservation des métaux contre les effets corrosifs. Leur utilisation prolonge la durée de vie des structures et équipements, réduit les coûts de maintenance et prévient les défaillances prématurées. Ils agissent selon divers mécanismes, tels que la réduction des réactions anodiques, cathodiques ou la création de films protecteurs.

Ces inhibiteurs sont classés en plusieurs types en fonction de leur mode d'action, de leur composition chimique et de leur environnement d'application. Leur sélection doit être adaptée aux conditions spécifiques de chaque situation, avec une surveillance régulière pour assurer une protection efficace contre la corrosion.

En résumé, les inhibiteurs de corrosion représentent une solution rentable et efficace pour préserver l'intégrité des structures dans divers secteurs de bâtiments.

Chapitre II:

Les inhibiteurs verts : Moyen de lutte contre la corrosion.

1 Introduction :

Les substances respectueuses de l'environnement appelées inhibiteurs verts sont utilisées pour protéger les matériaux de la corrosion. Ils proviennent de sources naturelles telles que les plantes, les légumes et les fruits.

Ces inhibiteurs fonctionnent en créant une couche de protection à la surface des matériaux pour empêcher les réactions chimiques responsables de la corrosion. Leur utilisation s'est répandue dans divers domaines tels que l'industrie pétrolière, l'automobile et la construction.

Ces inhibiteurs verts offrent une alternative écologique aux produits chimiques traditionnels, tout en assurant une protection efficace contre la corrosion. Ce chapitre présentera les méthodes d'extraction de ces inhibiteurs ainsi que leur efficacité inhibitrice.

2 Modes d'extraction des inhibiteurs verts :

On extrait les inhibiteurs des sources naturelles comme les plantes, les fruits, les légumes et les huiles essentielles. Ils proposent une alternative plus respectueuse de l'environnement aux inhibiteurs de corrosion synthétiques.

L'extraction de ces inhibiteurs naturels peut être réalisée à l'aide de différentes méthodes, l'organigramme suivant résume les différents modes d'extraction :

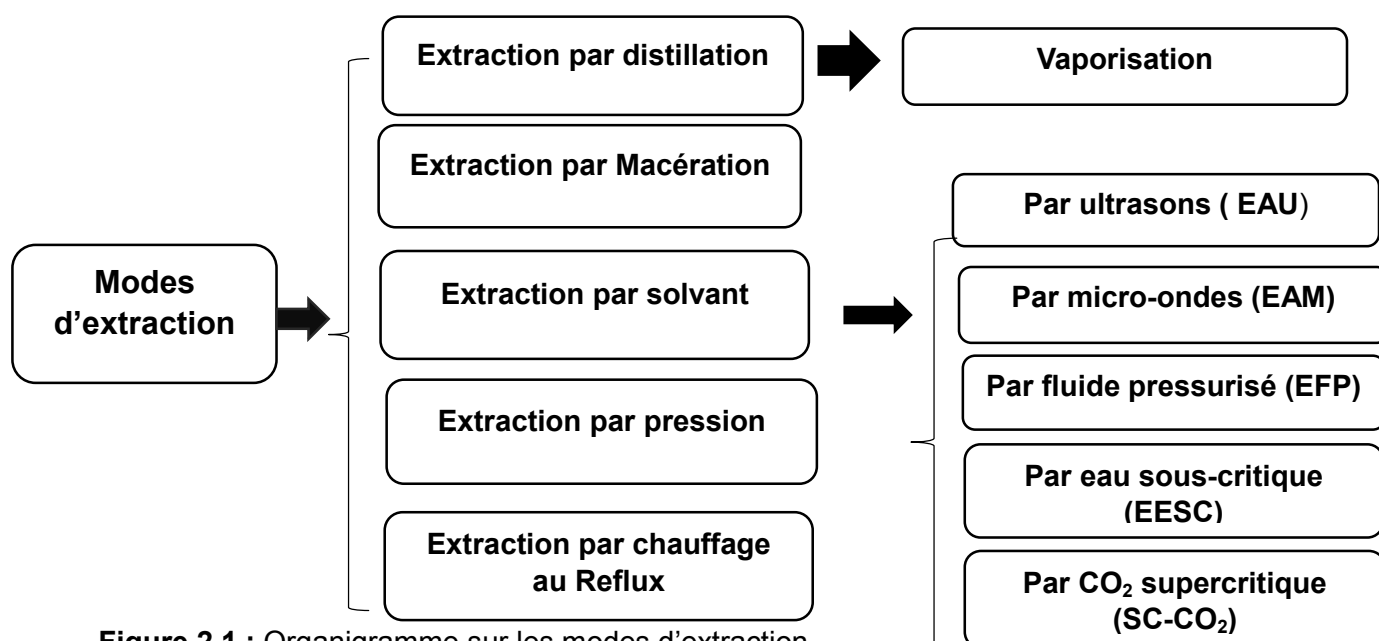


Figure 2.1 : Organigramme sur les modes d'extraction

2.1 Extraction par distillation :

Pour séparer les composés, on utilise dans cette méthode la différence de volatilité et un alambic (ballon) rempli d'eau bouillante. On chauffe les inhibiteurs naturels pour les vaporiser, ensuite on condense et collecte les vapeurs. Il permet d'obtenir des huiles essentielles ou bien des inhibiteurs naturels purs (Fig 2. 2).

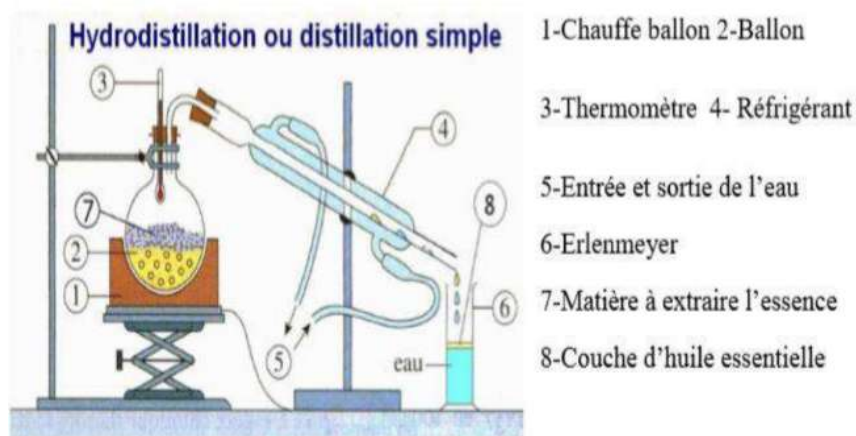


Figure 2.2: Schéma du principe de la technique d'hydro-distillation [52]

Le Tableau 2.1 résume quelques recherches appliquant la distillation comme mode d'extraction des inhibiteurs verts.

Tableau 2.1: Extraction des inhibiteurs verts par distillation

Référence	Produit inhibiteur	Milieu d'étude	Pouvoir protecteur	Résultat final
[53]	Huile naturelle de Romarin	2 M H_3PO_4	73%	l'huile était riche en 1,8-cinéole.
[54]	Thym, origan, et basilic	Les extraits et résiduels caractérisés phytochimiquement et biologiquement	L'analyse des extraits a montré : 58 composés du thym 44 composés dans l'origan 67 composés dans le basilic	Huiles essentielles de chaque produit avec les groupes fonctionnels
[55]	Zizyphus lotus	HCl 0.5M	58.18% pour 4h 83.76% pour 4 jours à 4.5ml	Extrait et huile de Zizyphus lotus

2.2 Extraction par Macération :

Cette méthode consiste à immerger les inhibiteurs naturels dans un solvant pendant une période prolongée. Le solvant extrait les composés actifs des inhibiteurs naturels au fil du temps. Après la macération, le mélange est filtré pour obtenir l'extrait d'inhibiteur naturel.

Tableau 2.2 Extraction des inhibiteurs verts par macération

Référence	Produit inhibiteur	Milieu d'étude	Pouvoir protecteur	Résultat final
[56]	Feuilles de Henné	1 M HCl	92,5 %	Fixation des constituants du Henné (Lawsone, acide gallique et tannin) sur l'acier
[57]	Arbres PunicaGranatum (PG), Eucalyptus Globulus (EG), et Olea Europaea (OE).	Solution Simulant Les Pores du Béton : 0,1 M NaOH +0,5 M NaCl	PG : 87,6 % EG : 92,6 % OE : 92,0 %	Formation d'une couche passive sur la surface métallique par les extraits riches en composés phénoliques
[58]	MyrmecodiaPendans	un milieu neutre avec NaCl 3,5 %.	80%	Formation d'une fine couche sur la surface métallique.
[59]	Tristaniopsismerguensis	0.1 M HCl	85,27% à 1000 mg/L	L'extrait contenant des composés phénoliques.peut être utilisé comme inhibiteur vert.
[60]	Turjenialatifolia(apiaceae).	1 M HCl	81,04% à 50mg L	L'extrait n-but EBTL

2.3 Extraction par solvant :

La méthode la plus couramment utilisée pour extraire les composés phénoliques est l'extraction conventionnelle par solvant. De nombreux paramètres d'extraction doivent être pris en compte pour l'optimisation de cette méthode : Les facteurs de l'extraction incluent le type et la concentration du solvant organique, la température, la durée d'extraction et le nombre de cycles d'extraction. [52]

On utilise principalement un mélange éthanol/eau à un pourcentage variant de 70 à 85% comme solvant pour l'extraction conventionnelle par solvant des composés phénoliques des écorces d'agrumes. On peut réaliser cette extraction en laissant agir à

une température comprise entre 25 et 100°C pendant 30 minutes à 24 heures. Les travaux rapportés varient beaucoup, donc il est difficile de généraliser le processus. [61]

- Ce mode d'extraction peut être utilisé par plusieurs méthodes :

2.3.1 Extraction assistée par ultrasons (EAU)

On utilise l'extraction assistée par ultrasons comme technologie émergente pour extraire les composés naturels. La méthode conventionnelle est souvent utilisée pour extraire ces composés, ce qui prend de nombreuses heures.

Le recours aux ultrasons permet de réaliser des extractions en seulement quelques minutes, avec une haute reproductibilité, simplifiant ainsi l'opération et garantissant une plus grande pureté du produit final [62].

Il est possible d'appliquer l'extraction par ultrasons aux écorces d'agrumes à des températures basses (30-40°C) pendant une durée courte de 30 à 60 minutes, en utilisant soit le méthanol ou l'éthanol comme solvant et en appliquant des puissances allant de 30 W à 150 W. [61]

2.3.2 Extraction assistée par micro-ondes (EAM)

L'extraction assistée par micro-ondes est un processus où l'énergie des micro-ondes accélère l'extraction (Fig 2. 3). Ce traitement favorise la rupture rapide des cellules en générant une augmentation soudaine de la température et de la pression interne dans les parois cellulaires végétales [63]

On utilise du méthanol ou de l'éthanol à haute température (135-140°C) pendant une courte durée (49s-8 min) pour réaliser l'extraction assistée par micro-ondes. Il est possible d'éviter la dégradation des composés phénoliques en utilisant une puissance microondes de moins de 400W. [61]

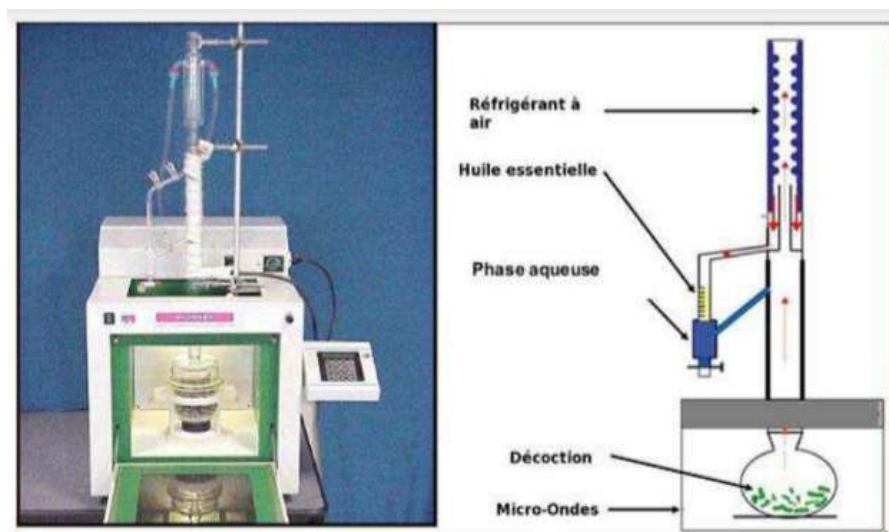


Figure 2.3: Dispositif de l'extraction assistée par micro-ondes [64]

2.3.3 Extraction par CO₂ supercritique (SC-CO₂)

L'utilisation de l'extraction par CO₂ supercritique permet d'éviter la dégradation thermique et la décomposition des composés fragiles du fait que l'opération est effectuée à une basse température, tandis que l'absence de la lumière et de l'oxygène empêche les réactions d'oxydation [65].

L'efficacité de la technique d'extraction SC-CO₂ est associée à plusieurs paramètres, notamment la température, la pression, le flux de CO₂ supercritique, la présence de co-solvant et le temps d'extraction [65].

Cette méthode ne nécessite pas de chauffage ni de solvants chimiques. Lorsque la température du CO₂ est maintenue aux alentours de 31°C, sous pression, il agit comme un fluide, dissolvant la partie soluble de la plante dans le CO₂, puis la chargeant du composé à extraire, ensuite le composé entre en phase gazeuse et enfin les composés extraits sont isolés (Fig.2.4) [64].

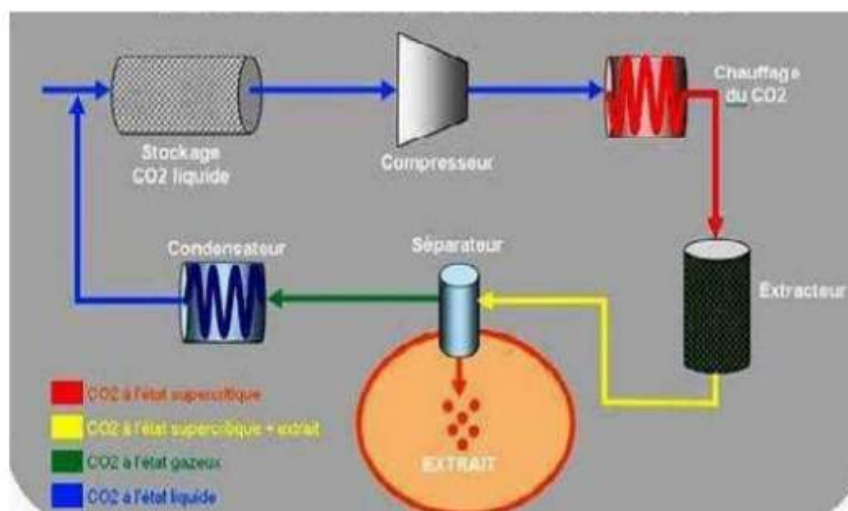


Figure 2.4: Technique d'extraction par CO₂ supercritique [64].

2.3.4 L'extraction par eau sous-critique (EESC)

L'extraction par eau sous-critique est une technique réalisée en utilisant de l'eau chaude à une température comprise entre 100 et 374°C sous haute pression pour maintenir l'état liquide (point critique de l'eau : 22,4 MPa et 374°C). A de telles températures, l'eau perd sa polarité, ce qui lui permet d'agir comme solvant pour les composés à la fois polaires et non polaires [66].

2.3.5 L'extraction par fluide pressurisé (EFP) :

L'extraction par fluide pressurisé implique une moindre utilisation du solvant par rapport à l'extraction conventionnelle par solvant et il en résulte une faible dégradation oxydative des flavonoïdes car le processus se déroule en absence d'oxygène et à l'abri de la lumière [67]. Par contre, l'utilisation de températures d'extraction élevées peut entraîner la dégradation des composés thermolabiles [68].

Tableau 2.3 montre le temps d'extraction et le nombre de cycles d'extraction pour chaque méthode d'extraction par solvant.

:

Tableau 2.3 : Paramètres d'extraction par solvant

Méthodes extractions	Types et concentration de solvant	Températures et temps	Auteurs
Par ultrasons	80% de méthanol avec l'éthanol	(30 – 40°) Pendant 30 à 60 min	[69]
Par micro ondes	70% d'éthanol	135° pendant 3 min	[70]
Par fluide pressurisé	40% d'éthanol	80° à 160° Pendant 30min	[71]
Par CO ₂ supercritique	9,1% d'éthanol	58,6° pendant 45 min	[72]
Par eau sou-critique	Eau chaude	100 à 374°pendant 10 min	[73]

Tableau 2.4 présente quelques recherches utilisant le mode d'extraction par solvant des inhibiteurs verts.

Tableau 2.4 : Exemples de mode d'extraction par solvant des inhibiteurs verts

Référence	Produit inhibiteur	Milieu d'étude	Pouvoir protecteur	Produit final
[74]	Extrait d'Ocimumgratis simum	0.1 M H ₂ SO ₄	82,67% à 0,5 g/l	L'action inhibitrice de l'extrait est due à l'effet synergique de ses constituants photochimiques et acides aminés
[75]	Extrait d'Uncariagambir	1 M HCl.	96,78% à 5000ppm	l'adsorption de la catéchine sur la surface de l'acier doux suit le Langmuir
[76]	Extrait de RhazyaStrictaDecne	1M HCl	90% pour 2g/l	Inhibiteur destiné aux applications industrielles

Référence	Produit inhibiteur	Milieu d'étude	Pouvoir protecteur	Produit final
[77]	L'extrait d'herbe à éléphant (Pennisetum purpureum)	1 M HCl	95%	Les extraits (par l'intermédiaire des groupes fonctionnels) interagissent avec la surface de l'acier doux en formant un complexe protecteur.
[78]	L'extrait des écorces d'orange	1M. HCl	L'extraction : Par solvant : 75,37 % Par ultrason : 85,86 %	L'extrait contient des composés phénoliques et des flavonoïdes
[79]	Extrait de feuilles d'olivier	Milieu très alcalin pH= 13 -Solution alcaline avec chlorure	91,9% obtenue par solvant méthanol.	Les feuilles d'olivier ont une teneur élevée en phénols et en flavonoïdes.
[80]	Extrait des Feuilles de <i>Platanus acerifolia</i>	Solution simulant les pores du béton avec NaCl	99,56% à 0,1 g/l	L'existence de plus de dix types de flavonoïdes ou d'oligopeptides dans l'extrait PAL
[81]	Extrait de <i>Glycyrrhiza glabra</i>	1M HCl	L'extraction : Par reflux : 96.7% Micro-ondes : 86.5% Par ultrason : 74.7%.	Les trois extraits ont des teneurs élevées en polyphénols.

2.4 Extraction par Pression :

Cette méthode utilise la pression pour extraire les composés actifs des inhibiteurs naturels. Les inhibiteurs naturels sont placés dans une chambre de pression et une pression élevée est appliquée. Cela permet d'extraire les composés actifs des inhibiteurs naturels de manière plus efficace.

Chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients en termes d'efficacité d'extraction et de pureté des inhibiteurs naturels obtenus.

Tableau 2.5: Extraction des inhibiteurs verts par pression

Référence	Produit inhibiteur	Milieu d'étude	Pouvoir protecteur	Produit final
[82]	Feuille d' <i>Artemisia argyi</i> (AAL).	Les conditions optimales : (Rapport solide:liquide: 33mL/g, temps d'extraction de 34 min, Pression hydrostatique élevée de 301 MPa	l'AALP a révélé une activité inhibitrice très élevée	Le polyphénol de feuille (AALP) contient cinq acides phénoliques : 1.acide néochlorogénique, 2.acide chlorogénique, 3.acide cryptochlorogénique, 4.acide isochlorogénique B, et 5. acide isochlorogénique C.
[83]	Graines de <i>Camptotheca acuminata</i>	pression d'extraction de 110 MPa, rapport solide-liquide 1/25, concentration en tensioactif de 60 mg/mL et temps de maintien de 3,9 min.	une efficacité plus élevée et une consommation d'énergie inférieure	Extraction de deux alcaloïdes insolubles : la camptothécine (CPT) et l'hydroxycamptothécine (HCPT),
[84]	Fruits de Murier (<i>Fructus mori</i>)	les conditions optimales étaient de pression=430 MPa concentration d'éthanol de 75 %	A 0,5mg/ml d'anthocyane : l' α -glucosidase :65,5 1 % et l' α -amylase :81,72 %	L'anthocyanes pour l'hypoglycémie
[85]	la curcumine	conditions optimales de pression 100MPa pendant 10 cycles	La teneur phénolique totale a augmenté d'environ 65,5 %	La teneur phénolique a augmentée d'environ 65,5 % lors d'un traitement par pression

2.5 Extraction par Chauffage au Reflux :

Le mode d'extraction au chauffage au reflux exige l'utilisation d'un solvant qui peut s'évaporer et se condenser de manière reproductible pendant une période spécifique, sans aucune perte. En raison de son efficacité, de sa facilité d'utilisation et de son prix abordable, cette méthode est souvent utilisée dans le domaine des plantes médicinales.

L'extraction à reflux est moins nocive pour l'environnement et utilise beaucoup moins de solvant par rapport à la percolation ou macération. Le chauffage à reflux permet de chauffer sans perte de composants jusqu'à l'ébullition dans un montage expérimental. On utilise cette technique pour extraire les produits essentiels d'un inhibiteur vert (Figure 2. 5).

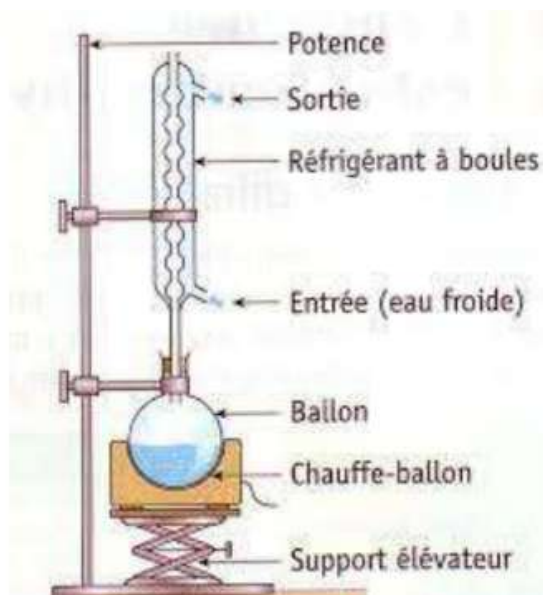


Figure 2.5: Montage du chauffage au reflux [86]

Le Tableau 2.6 résume quelques travaux utilisant le chauffage au reflux comme mode d'extraction des inhibiteurs verts

Tableau 2.6: Extraction des inhibiteurs verts par chauffage au Reflux

Référence	Produit inhibiteur	Milieu d'étude	Pouvoir protecteur	Produit final
[87]	Crataegus (Aubepine)	-Eau à 3%NaCl -Eau de pluie -Pluies acides simulées	Eau à 3%NaCl : 91,48% à 2g/l Eau de pluie:92.79% à 1,5 g/l Pluies acides simulés : 87,89%à 1,5 g/l	Formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier.
[88]	Feuilles De Thym	2MHCl	84 % à 0,6 g/l	Les composés phénoliquessont: thymol, isothymol, linolol, borneol,
[89]	Feuilles de Figuier	2MHCl	87% à 200ppm	Adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier doux
[90]	Plante Saraca Ashoka	0.5 M H ₂ SO ₄	93% à 100mg/l	l'extrait contient: de l'Epicatechine molécule responsable de l'inhibition.
[91]	feuilles du rosier de Damas	Solution simulant poreuse du béton :0,1 M NaOH +0,6 M KOH+Ca(OH) ₂ à saturation +0,5 M NaCl	82% à 0,1g/l	La formation d'une couche protectrice sur l'acier par l'effet des hétéroatomes tels que O, N, des cycles aromatiques
[92]	Feuille de neem(Azadirachta indica)	HCl 0,5 M etH ₂ SO ₄ 0,5 M	24,08%à 0,5g/l H ₂ SO ₄ 27,42% à 0,25g/l HCl	La performance de l'extrait dans les deux milieux étaitfaible après environ 10 jours; car l'efficacité de l'inhibiteur étaitégalement faible.

3 Mesure de l'efficacité inhibitrice:

On mesure l'efficacité de l'inhibiteur en fonction de sa capacité à protéger contre la corrosion. En règle générale, plus l'inhibiteur est concentré, plus il est efficace. Sauf lorsque l'efficacité maximale est atteinte à de très faibles concentrations.

Au fur et à mesure des années, on a mis au point de nouvelles méthodes d'essais avancées pour améliorer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion en respectant les conditions d'utilisation afin d'atteindre les résultats souhaités. Il est donc crucial de maintenir une concentration adéquate de l'inhibiteur afin qu'il puisse fonctionner efficacement. En outre, l'efficacité de l'inhibiteur peut aussi être influencée par la température et le pH de l'environnement. Il est également crucial de considérer les caractéristiques particulières de l'inhibiteur lui-même, comme sa concentration optimale et la durée de contact requise pour atteindre les meilleurs résultats.

En raison de leurs performances confirmées, de nouveaux inhibiteurs de corrosion de meilleure qualité ont été développés. Il reste un défi aujourd'hui de transférer la performance de l'inhibiteur du laboratoire au chantier. Toutefois, la corrélation entre les performances en laboratoire et sur le terrain pourrait être réalisable une fois que l'on tient compte des facteurs clés impliqués dans la chimie des inhibiteurs et la théorie de la corrosion [93].

Au cours des dernières décennies, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion sur les structures réelles existantes a également commencé afin de prévenir ou de réparer les dommages causés par la corrosion.

La méthode d'évaluation utilisée détermine la valeur de l'efficacité inhibitrice [93]. Parmi ces méthodes de mesure, on cite :

3.1.1 La Méthode gravimétrique :

Les essais de perte de masse d'un échantillon dans un milieu spécifique, avec des conditions de température, d'humidité et une durée d'essai définies sont à la base de la méthode gravimétrique.

L'annexe (1) expliquera les étapes de calcul des vitesses de corrosion, des efficacités inhibitrices et le matériel nécessaire.

L'efficacité inhibitrice est exprimée par la formule suivante :

$$EI_G(\%) = \frac{V_0 - V_{inhib}}{V_0} \cdot 100 \quad \text{Eq (2.1)}$$

Où, V_0 et V_{inhib} représentent respectivement les vitesses de corrosion sans inhibiteur et en présence de l'inhibiteur.

Avec :

$$V = \frac{\Delta M}{S \cdot t} \quad (\text{mg/h.cm}^2) \quad \text{Eq (2.2)}$$

Où :

" ΔM " représente la différence entre la masse initiale M_0 et la masse finale M_{fin} après un temps " t " égal à 24h.

" S " est la surface du métal exposée à la solution d'étude [94]

3.2 Les Méthodes électrochimiques:

Les mesures électrochimiques sont complémentaires aux mesures gravimétriques car elles visent à expliquer en profondeur l'évolution des paramètres de corrosion, et donc l'inhibition de cette corrosion.

Le Potentiostat/Galvanostat est l'appareil utilisé pour ces mesures électrochimiques. Il donne des informations sur l'évolution du potentiel et du courant de corrosion tout au long du processus. Cet appareil est connecté à une cellule électrochimique munie de trois électrodes qui comprend une électrode de référence, une électrode de travail et une contre-électrode.

L'efficacité inhibitrice est donnée par :

3.2.1 La méthode de Polarisation linéaire :

La méthode de polarisation linéaire est une technique couramment utilisée pour évaluer la corrosion et l'efficacité des inhibiteurs. Elle implique la mesure des courants de corrosion dans des conditions spécifiques pour déterminer les performances du produit inhibiteur.

Le taux de l'efficacité inhibitrice est tiré par l'estimation du courant de corrosion circulant dans le milieu électrolytique en absence et en présence de l'inhibiteur testé.[95]

$$EI(\%) = \frac{I_{0\ inhib} - I_{inhib}}{I_{0\ inhib}} . 100 \quad \text{Eq (2.3)}$$

Où I_{inhib} et I_{0inhib} désignent respectivement les densités de courants de corrosion en présence et en absence de l'inhibiteur exprimées en ($\mu\text{Amp}/\text{cm}^2$)[95].

3.2.2 La méthode de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique SIE:

Une autre technique pour évaluer la corrosion et l'efficacité des inhibiteurs est la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Mesurer la réponse électrique d'un système en fonction de la fréquence pour obtenir des informations sur les processus de corrosion est ce qu'on appelle.

Caractériser les propriétés électrochimiques des matériaux de manière très précise et sensible..

L'efficacité inhibitrice du produit protecteur est estimée à l'aide de l'extrapolation des diagrammes de Niquist, la résistance de transfert de charge représente ainsi le paramètre clé qui permet la détermination de cette efficacité.

Où : R_{ct} et R_{ct0} représentent respectivement les résistances de transfert de charge

$$EI(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct0}}{R_{ct}} . 100 \quad \text{Eq (2.4)}$$

en présence et en absence de l'inhibiteur [96].

3.2.3 La méthode de Polarisation potentiodynamique :

On utilise la technique de polarisation potentiodynamique pour examiner la corrosion des matériaux dans un électrolyte spécifique. Elle est rapide, précise et reproductible. On applique un potentiel à l'électrode de travail et on le balaye sur une plage de potentiel définie avec cette technique. Il existe deux méthodes pour déterminer la vitesse de corrosion: Mesurer la résistance de polarisation et extrapoler les droites de Tafel, ou bien, mesurer le courant de corrosion qui est donné par l'extrapolation des droites de Tafel vers le potentiel de corrosion. [97]

La Figure 2.6 affiche un graphique représentatif après avoir terminé le balayage, tracez les pentes des deux parties linéaires de la courbe. Le point d'intersection de ces deux courbes est lié à deux valeurs importantes : le potentiel de corrosion, et le courant de corrosion. [97]

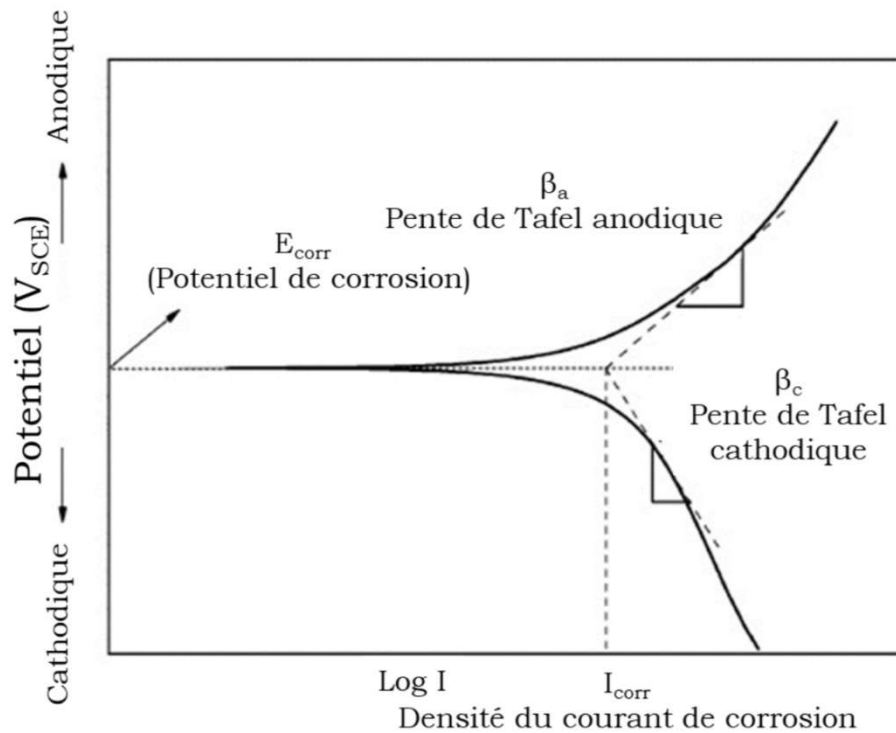


Figure 2.6: Extrapolation des droites de Tafel [97]

3.2.4 La mesure de la résistance de polarisation : " R_p "

La mesure de la résistance de polarisation est une méthode utilisée pour déterminer la vitesse de corrosion d'un matériau. Elle consiste à effectuer un balayage de ± 20 mV par rapport au potentiel de corrosion. Pendant ce balayage, on mesure la résistance de polarisation, qui est la pente de la courbe obtenue.

Cette résistance de polarisation nous donne des informations précieuses sur l'évolution de la corrosion du matériau dans l'électrolyte spécifique. C'est une méthode couramment utilisée car elle est rapide et précise.

La résistance à la polarisation " R_p " est inversement proportionnelle au courant de corrosion " I_{corr} ", comme le montre l'équation de Stern-Geary :

$$R_p = \Delta E / \Delta I. \quad \text{Eq (2.5)}$$

À partir de cette mesure, on peut également déterminer la valeur du courant de corrosion " I_{corr} " en utilisant l'équation suivante :

$$I_{corr} = B/R_p. \quad \text{Eq (2.6)}$$

L'équation de Stern-Gery", est couramment utilisée par les chercheurs tant que la constante B varie de 13 à 52 mV en fonction de l'état de l'armature dans le béton ou dans la solution électrolytique. Par exemple, elle est de 26 mV pour un état de corrosion actif et de 52 mV pour de l'acier passif [98].

4 Etat de l'art sur l'application des inhibiteurs verts dans le béton:

Il y a actuellement un intérêt croissant pour la recherche sur l'application des inhibiteurs verts pour prévenir la corrosion dans le béton. Il vise à relever les défis de durabilité et protéger les structures en béton contre la corrosion des armatures métalliques. Les inhibiteurs verts, aussi connus sous le nom d'inhibiteurs de corrosion écologiques, constituent une option respectueuse de l'environnement aux inhibiteurs classiques en offrant une protection efficace tout en réduisant au minimum les effets néfastes.

Les inhibiteurs de corrosion fonctionnent en se basant sur l'adsorption directe ou indirecte de molécules d'inhibiteurs sur la surface métallique, réduisant ainsi le contact entre la surface métallique et les milieux agressifs. La plupart des matériaux métalliques sont naturellement instables, ce qui les rend enclins à réagir chimiquement ou électrochimiquement avec des agents agressifs présents dans l'environnement (tels que H^+ , Cl^- , etc.) pour produire des substances plus stables sous forme de corrosion.[99]

La figure 2.7 montre une fine pellicule de l'inhibiteur chimiquement adsorbée sur la surface de l'acier, ainsi que l'interaction des ions dissous avec la surface [100].

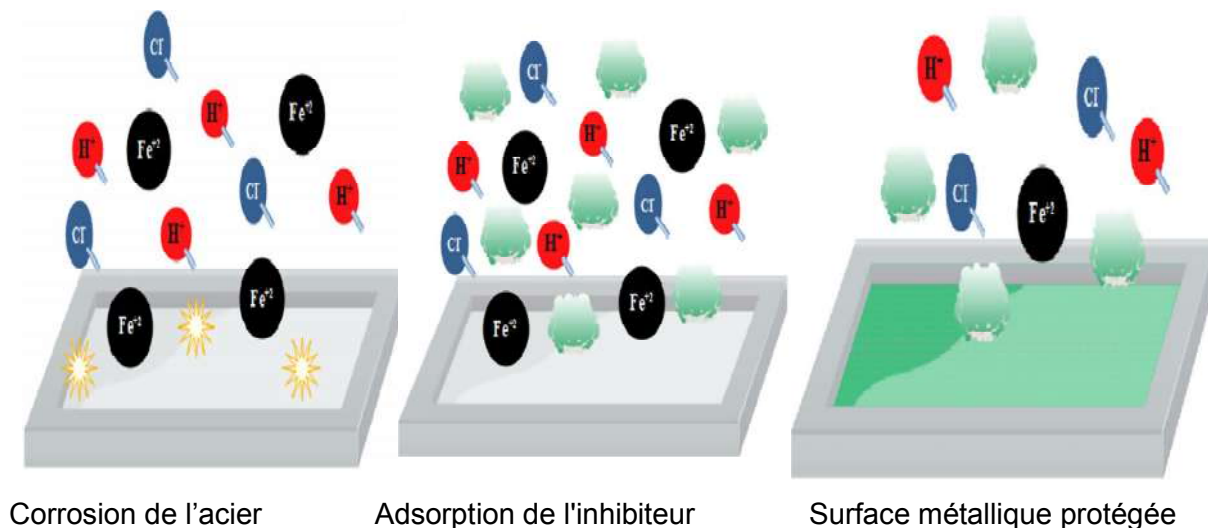


Figure 2.7: Mécanisme de l'inhibition de la corrosion [100]

La recherche dans le domaine des inhibiteurs de corrosion se concentre sur la découverte et l'évaluation de nouveaux inhibiteurs écologiques, ainsi que sur l'amélioration de leurs caractéristiques et leur adaptation aux matériaux de construction en béton. Des études sont menées pour évaluer l'efficacité à long terme de ces inhibiteurs dans diverses conditions environnementales et d'exposition, ainsi que leur impact sur les propriétés physiques et mécaniques du béton.

Les applications des inhibiteurs verts contre la corrosion dans le béton sont variées, couvrant des structures telles que les ponts, les bâtiments, les barrages, les tunnels et les ouvrages maritimes. Leur utilisation vise à prolonger la durée de vie des structures, réduire les coûts de maintenance et de réparation, renforcer la durabilité et la résilience des infrastructures civiles face aux environnements corrosifs.

Ce progrès vers des pratiques de construction plus durables et respectueuses de l'environnement assure une protection efficace à long terme contre les effets néfastes de la corrosion des armatures métalliques.

4.1 Les principes méthodes d'application des inhibiteurs verts dans le béton :

Voici un résumé des principales approches et techniques pour appliquer les inhibiteurs verts dans le béton :

4.1.1 Sélection de l'inhibiteur

- Choisir l'inhibiteur vert adapté en fonction du métal à protéger, des conditions environnementales (pH, humidité, température, etc.) et des caractéristiques du béton.

4.1.2 Méthodes d'application :

- Incorporation dans le mélange de béton
 - Intégrer l'inhibiteur directement lors de la préparation du béton pour une répartition uniforme et une protection homogène.
- Traitement de surface
 - Appliquer l'inhibiteur sous forme de revêtement ou de traitement protecteur sur la surface du béton après durcissement, idéal pour les structures existantes.
- Injection dans le béton
 - Injecter certains inhibiteurs verts directement dans le béton après son installation pour une protection ciblée des armatures métalliques.
- Revêtements et additifs
 - Utiliser des revêtements et des additifs contenant des inhibiteurs verts pour renforcer la durabilité et la résistance à la corrosion.
- Entretien et réplication
 - Surveiller régulièrement l'état de la protection anticorrosion et réappliquer si nécessaire, surtout dans des environnements agressifs.
- Intégration dans les pratiques de construction
 - Intégrer l'utilisation des inhibiteurs verts dès la phase de conception et de construction pour une protection efficace.

Le choix de l'inhibiteur de corrosion dépend de plusieurs facteurs tels que le type de métal, l'environnement, la température, la concentration d'ions agressifs, etc. Il est également important de s'assurer de la compatibilité avec les autres produits chimiques présents.

4.2 Les travaux de recherche sur les inhibiteurs écologiques dans le béton

Les recherches sur les inhibiteurs écologiques dans le béton évoluent constamment pour développer des solutions durables protégeant les structures contre la corrosion des armatures métalliques. Avec la montée de la conscience environnementale et la demande croissante de pratiques de construction respectueuses de l'environnement, l'intérêt pour les inhibiteurs verts a considérablement augmenté. Ces produits, issus de sources naturelles ou dotés de

propriétés écologiques, offrent une alternative prometteuse aux inhibiteurs traditionnels souvent associés à des impacts négatifs sur l'environnement.

Les recherches visent à comprendre comment ces inhibiteurs agissent dans le béton, à découvrir de nouveaux matériaux et formulations, et à évaluer leur efficacité à long terme dans divers environnements et conditions. Elles examinent également les méthodes d'application, la compatibilité avec les matériaux de construction en béton et l'impact sur les propriétés physiques et mécaniques du matériau.

Le tableau 2.7 synthétise quelques travaux de recherche dans ce domaine.

Tableau 2.7: Travaux de recherche sur les inhibiteurs verts dans le milieu du béton

Référence	Produit inhibiteur	Milieu d'étude	Efficacité inhibitrice
[101]	l'acide ascorbique	Solution poreuse du béton contaminé par des chlorures	88,96% à 0,1g/l
[102]	Extrait de Chamaerops humilis	Solution simulant les pores du béton carbonaté	60% à 0,75g/l
[103]	Déchets de Feuilles Platanusacerifolia	Eau de chaux saturée simulant le béton avec NaCl	99,56% à 0,1 g/l
[104]	Vernonia Amygdalina	Béton exposé à l'eau de mer simulée	75% à 6% vv
[105]	Vernonia d'Amygdalina	Dans le béton exposé à 3,5 % de NaCl	92% à 4% vv
[106]	L'extrait d'écorce de grenade	une solution poreuse et un mortier de béton simulé avec NaCl 0,5 M et dans un mortier exposé aux chlorures.	97,39% à 0,5g/l
[107]	l'extrait de feuilles de henné	solution de pores de béton simulé contenant 0,5 MNaCl	93% à 0,2g/l
[108]	déchets de feuilles Platanusacerifolia	solution de pores de béton simulé avec NaCl	87% à 1,5%

Malgré les défis persistants, les recherches sur les inhibiteurs verts dans le béton ouvrent la voie à un avenir prometteur où la durabilité et la préservation de l'environnement occuperont une place primordiale dans l'industrie de la construction..

5 Conclusion

Ce chapitre a exploré l'extraction des inhibiteurs verts de la corrosion et les différentes méthodes utilisées, ainsi que leur efficacité dans la protection contre la corrosion des armatures métalliques dans le béton. En mettant en évidence les principaux domaines de recherche, nous avons examiné les résultats obtenus et les méthodes d'extraction utilisées.

De plus, une meilleure compréhension des interactions entre les inhibiteurs verts et les composants du béton pourrait entraîner des progrès significatifs dans la protection contre la corrosion des armatures métalliques, ouvrant ainsi la voie à une construction plus durable et respectueuse à l'environnement.

Chapitre III : Application de l'Eucalyptus et Gingembre comme inhibiteurs verts dans différents milieux.

1 Introduction :

Nous avons exploré dans cette étude l'utilisation de l'extrait de gingembre et d'eucalyptus comme des inhibiteurs respectueux de l'environnement pour renforcer la résistance à la corrosion causée par les chlorures sur l'acier d'armature. A ce titre, on a collecté les travaux de recherches antérieures utilisant ces deux produits dans différents milieux.

2 Description des deux inhibiteurs verts

2.1 Le Gingembre :

Le Gingembre, qui est également connu sous le nom de Gingembre officinal, appartient à la famille des Zingibéracées et provient de plantes originaires des régions chaudes. Ses rhizomes sont utilisés, ils poussent sous le sol et contiennent une huile volatile. Leur odeur et leur goût sont piquants. Leur couleur est soit écureuil, soit blanc jaunâtre avec des fleurs jaunes. Le gingembre est extrait uniquement lorsque ses feuilles se fanent. Il ne peut pas être broyé avant d'être séché. Sa répartition principale se trouve dans les pays tropicaux et subtropicaux.

Le gingembre (Fig 3.1) est peu coûteux, non toxique, facilement disponible et largement utilisé comme arôme alimentaire et en médecine traditionnelle dans les pays d'Asie du Sud-est [109,110], ce qui lui confère un avantage.



Figure 3.1:la Plante de gingembre

Classification :

La classification du Gingembre est donnée dans le Tableau 3.1

Tableau 3. I : Classification de la plante [111]

Règne	Végétal	Ordre	Zingiberales
Sous- Règne	Trachéophytes	Famille	Zingiberaceae
Classe	Liliopside	Genre	Zingiber
Sous- Classe	Zingiberidae	Espèce	<i>Zingiber officinale</i>

2.2 L'Eucalyptus :

L'Eucalyptus conserve ses feuilles toute l'année en tant qu'arbre. Originaire d'Australie, il appartient à la famille des Myrtaceae (Fig 3. 2). Ses propriétés hypoglycémiantes et antiseptiques sont bien connues. On utilise toujours ses feuilles en pharmacie (extrait liquide, teinture, essence). [112]



Figure 3.2: Feuilles d'Eucalyptus [112]

3 Modes d'extraction des deux produits verts

3.1 Extraction du gingembre :

Selon les études menées sur l'extraction du gingembre. L'extrait de gingembre en tant qu'inhibiteur de corrosion implique généralement plusieurs méthodes:

L'organigramme ci-dessous illustre les différents modes d'extraction du gingembre (Fig 3.3):

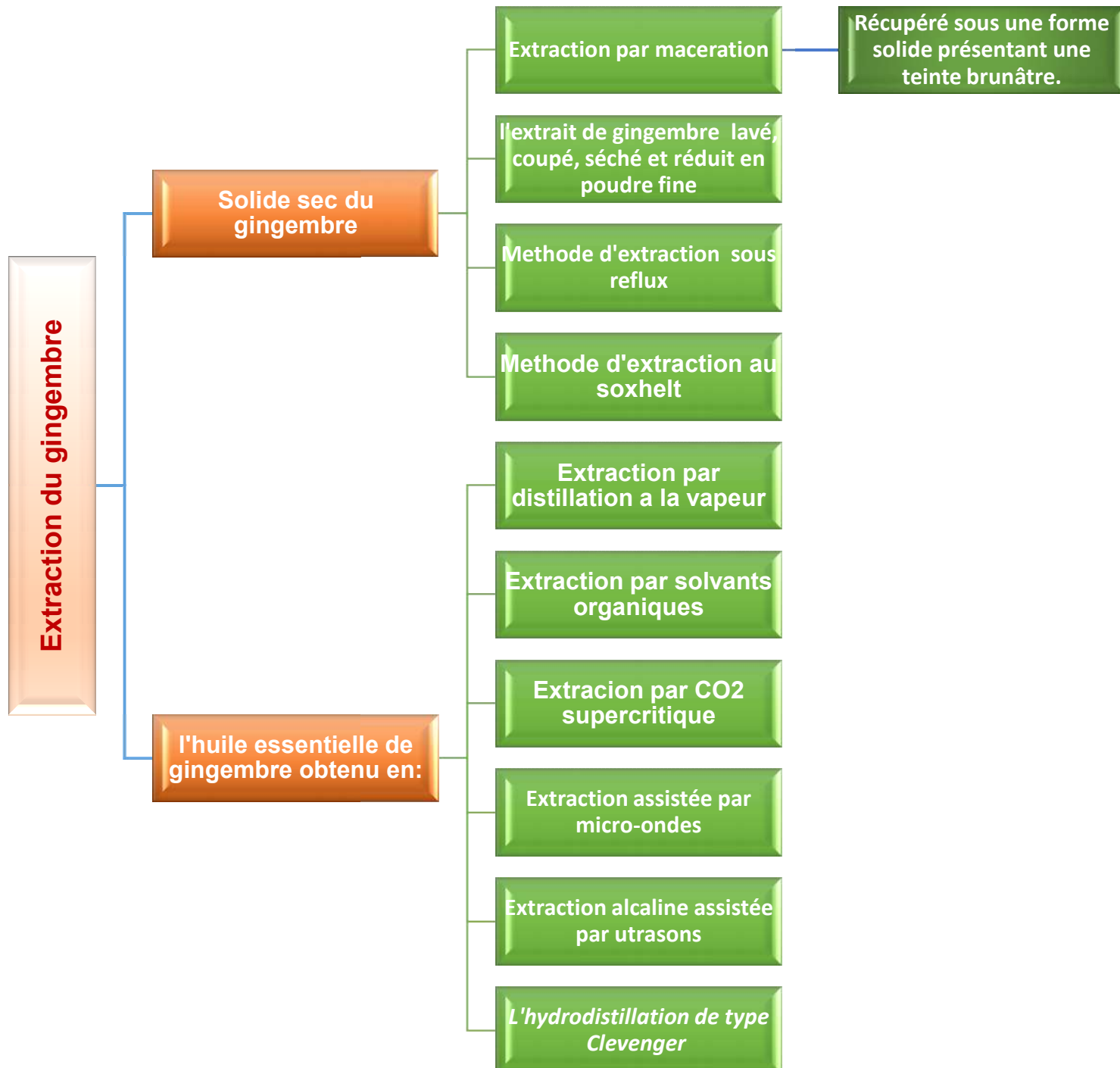


Figure 3.3 : Les modes d'extraction du gingembre

- **La méthode d'extraction alcaline assistée par ultrasons**

Pour rendre l'extrait de gingembre applicable dans les solutions de pores de béton simulées [113]. On peut obtenir l'huile essentielle de gingembre en distillant à la vapeur d'eau les rhizomes. Pour obtenir 1 kg d'huile essentielle, environ 50 kg de rhizomes secs sont nécessaires.

- **La méthode d'extraction par distillation**

- On peut également préparer du gingembre en poudre acheté au supermarché par un autre mode d'extraction. Il est trempé dans de l'eau distillée puis filtré. [114].
- D'autre part, pour produire l'extrait de gingembre, on peut utiliser du gingembre frais, il est lavé, coupé, séché et réduit en poudre fine. Ensuite, la poudre est immergée dans 8 ml d'eau distillée par gramme de poudre pendant 20 heures à température ambiante. On filtre ensuite l'extrait, puis on le fait évaporer dans un four à une température de 40°C pendant environ 24 heures pour obtenir finalement l'extrait de gingembre [114]

- **Extraction par micro-onde:**

Le gingembre est extrait en utilisant des micro-ondes afin d'extraire les composés aromatiques volatils. Cette technique est connue pour son efficacité accrue et son respect plus important de l'environnement par rapport aux méthodes traditionnelles d'extraction telles que la distillation à la vapeur ou l'extraction par solvant.[115]

- **L'extraction des composés aromatiques volatils du gingembre par CO₂ supercritique :**

C'est une méthode respectueuse de l'environnement et efficace, offrant des avantages économiques et sanitaires [116]. (Voir Chapitre II section 2.3.3).

- **L'hydrodistillation de type Clevenger:**

On utilise largement la méthode traditionnelle et simple de l'hydrodistillation de type Clevenger. On implique l'immersion de la matière végétale (comme le gingembre) dans un ballon rempli d'eau, qui est ensuite chauffé sur une source de chaleur pour atteindre l'ébullition. Lorsque la chaleur agit, les cellules végétales se cassent et libèrent les molécules odorantes qu'elles renferment. Un azéotrope se forme lorsque ces molécules aromatiques se mélangent avec la vapeur d'eau.

Après, les vapeurs sont refroidies dans un réfrigérant, ce qui provoque la séparation des huiles essentielles de l'eau en raison de leur densité différente [117]

- **Méthode d'extraction au Soxhlet**

C'est une technique traditionnelle d'extraction solide-liquide en continu, souvent désignée sous le nom de méthode Soxhlet en l'honneur de son inventeur, Franz Von Soxhlet.

Dans cette méthode, on place 20g de rhizomes de gingembre sous forme sèche (poudre) ou fraîche (homogénat) dans 250 mL de méthanol et on les porte à ébullition. Ensuite, le mélange est condensé à l'aide d'un condenseur et collecté dans un réservoir à siphon contenant le solide à extraire, enfermé dans une cartouche de papier épais. Lorsque le méthanol s'accumule dans le réservoir, il entre en contact avec le solide et une fois que le niveau du réservoir atteint un certain point, le siphon se met en marche et ramène les liquides dissous dans la bouteille. L'extrait est récupéré après 6 cycles pendant une période de deux heures et demie au cours du processus d'extraction.

Après avoir extrait avec le Soxhlet, il est nécessaire de traiter davantage le mélange obtenu. Afin de le réaliser, on utilise un évaporateur rotatif pour enlever le solvant d'extraction. On évapore l'extrait à sec et sous vide en utilisant un évaporateur rotatif de marque BUCHI R-205 à une température de 40°C. Ensuite, on récupère et conserve à température ambiante les résidus obtenus.[118]

- **Méthode d'extraction par macération**

La macération du gingembre dans un solvant pour une période prolongée à température ambiante permet d'extraire les composés aromatiques volatils [118].

- **Méthode d'extraction par chauffage aux reflux**

C'est une méthode qui consiste à chauffer le gingembre dans un solvant, généralement un liquide organique, pour extraire les composés aromatiques. Le solvant est ensuite évaporé, laissant derrière lui les composés volatils extraits.

3.2 Extraction de l'Eucalyptus :

L'extraction de l'huile essentielle d'Eucalyptus peut être réalisée par différentes méthodes, notamment : La distillation par vapeur d'eau.

L'organigramme ci-dessous illustre les différents modes d'extraction du gingembre (Fig 3.4).

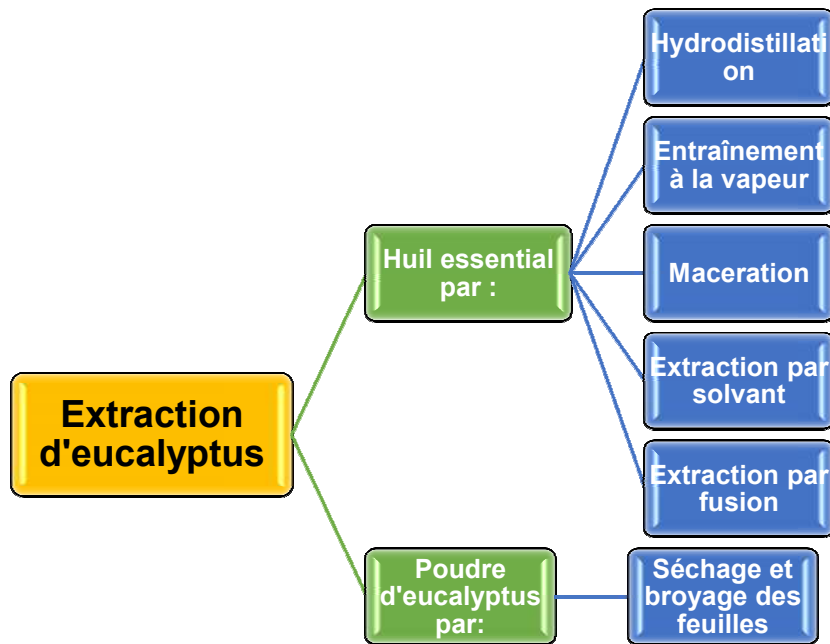


Figure 3.4 : Les modes d'extraction de l'Eucalyptus

- **L'hydrodistillation :**

Pour obtenir l'huile essentielle, on distille les feuilles d'eucalyptus avec de l'eau. Chauffer le mélange de feuilles et d'eau dans un ballon permet l'évaporation des composés volatils contenus dans les feuilles.

Ensuite, ces composés sont transportés par la vapeur d'eau et condensent pour produire l'huile essentielle.

- **L'entraînement à la vapeur d'eau :**

Chauffer les feuilles d'eucalyptus est une méthode courante pour libérer les composés volatils, qui sont ensuite entraînés par la vapeur d'eau. Ensuite, on condense ces composés pour obtenir l'huile essentielle. Environ deux kilos d'huile essentielle sont obtenus à partir de cent kilos de plante lorsqu'on distille les feuilles

d'eucalyptus par entraînement à la vapeur d'eau, ce qui représente un rendement d'environ 2%.

L'huile essentielle d'eucalyptus radiata contient des oxydes tels que le 1,8-cinéole et un monoterpénol comme l'alpha-terpinéol parmi ses principes actifs. [119]

4 Les Groupes fonctionnels et composés phytochimiques:

Les composés phytochimiques sont des composés présents naturellement dans les aliments d'origine végétale comme les caroténoïdes ou les flavonoïdes.

Certaines sont responsables de la couleur et d'autres de l'odeur. Un groupe fonctionnel est un groupe d'atomes contenant au moins un atome autre que le carbone et l'hydrogène lié à une chaîne carbonée qui réagit de façon similaire dans les molécules associées.

4.1 Le Gingembre :

Les constituants de l'extrait de gingembre peuvent être divisés en deux types : les non volatils et les constituants volatils :

4.1.1 Les composants volatils:

L'huile essentielle est le principal représentant des composants volatils du gingembre, avec plus de 50 composants. Les principaux composants de l'huile essentielle du gingembre sont principalement :

1) Les monoterpènes :

Elles comprennent le b-phellandène, le (+)-camphène, le cinéole, le géraniol, le curcumène, le citral, le terpinéol et le bornéol.

2) Les composants sesquiterpéniques :

Ils comprennent l'a-zingibérène (30-70%), le b-sesquiphellandène (15-20%), le b-bisabolène (10-15%), l'a-farnésène et l'arcucomar. (Fig 3.5)

Le gingembre doit son arôme et sa saveur à ces composants volatils. Lors du processus de séchage, certains des composants de l'huile subissent une conversion en composés moins odorants. [120]

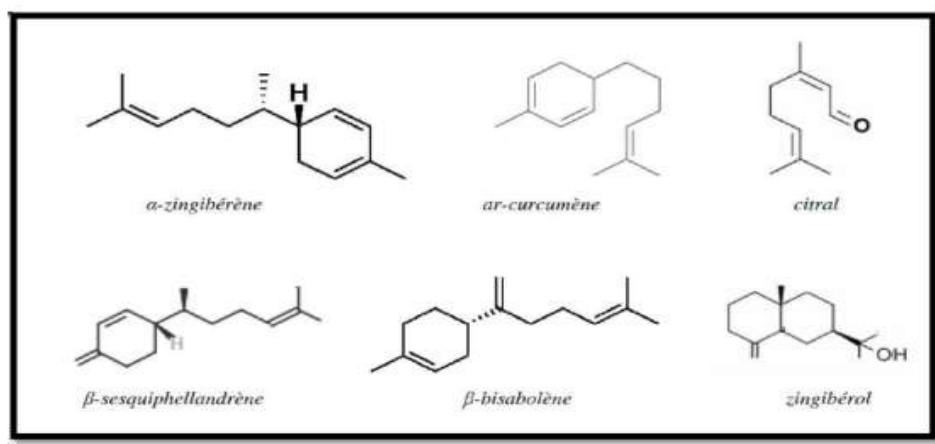


Figure 3.5: Des structures de l'huile essentielle du gingembre [121].

4.1.2 Les constituants non volatils :

Ils contiennent une forte teneur en composés phénoliques, comme le 6-gingérol, les shogaols, les paradols et les zingérones qui sont aussi responsables de la sensation brûlante et piquante dans la bouche (Fig 3.6).

Il est probable que l'adsorption des constituants phénoliques sur la surface de l'acier soit responsable de l'inhibition de la corrosion. Les groupes fonctionnels du cycle aromatique massif présents dans l'extrait de gingembre renforcent également les propriétés inhibitrices grâce à la présence d'électrons π et de l'atome d'oxygène [122,123].

- Le gingembre contient aussi certains flavonoïdes tels que la quercétine, la rutine, fisétine, moraine, acide gallique, acide férulique et acide vinylique [124].

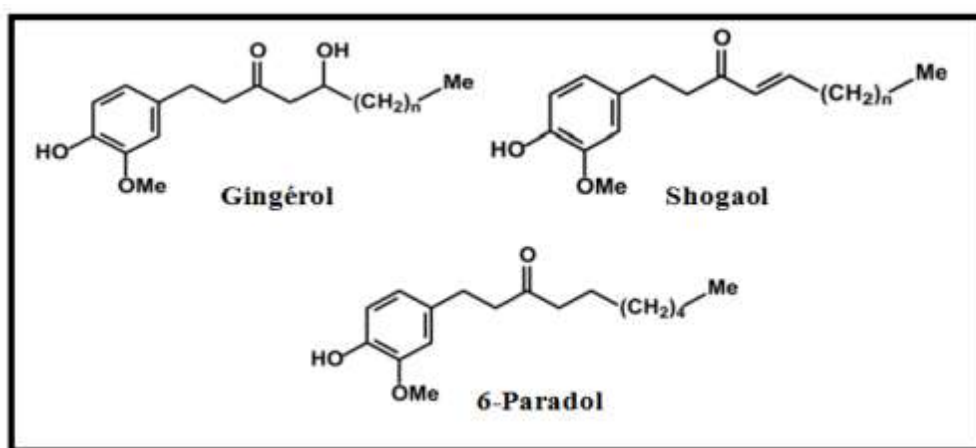


Figure 3.6 : Des composants bioactifs de gingembre [125].

La formule moléculaire générale du gingembre est $C_{17}H_{26}O_4$, Tandis que sa masse molaire est d'environ 250 à 350 (g/mol).

Cette formule représente une structure chimique simplifiée des principaux composés actifs présents dans le gingembre, tels que les gingérols et les shogaols (Fig 3. 7) [126].

Cependant, il est important de noter que la composition chimique précise du gingembre peut varier en fonction de divers facteurs, notamment la variété de la plante, les conditions de croissance et les méthodes de traitement.

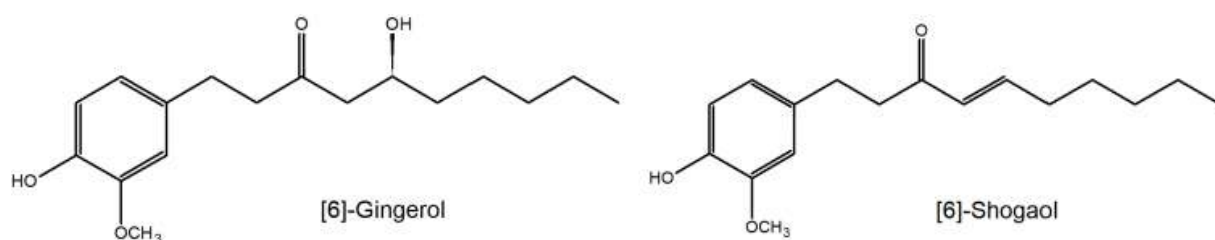


Figure 3.7: Structure chimique du Gingembre [126].

4.2 L'Eucalyptus :

L'Eucalyptol est un composé naturel monoterpénique qui porte également d'autres noms équivalents: Cinéole 1,8.

On trouve de l'eucalyptol dans l'huile essentielle de certains eucalyptus (jusqu'à 90 %, par exemple chez l'Eucalyptus polybractea) .

Après plusieurs distillations, l'huile peut atteindre une pureté de 99,8 % et on la retrouve dans d'autres plantes telles que le romarin, l'armoise, l'absinthe, le laurier, la sauge et le basilic. [127]

Parmi les composants essentiels responsables de l'inhibition de la corrosion qui se trouvent dans l'Eucalyptus.

4.2.1 Les Flavonoïdes :

Les composés phénoliques, également appelés polyphénols, sont des composés chimiques largement répandus dans le règne végétal. Ils sont presque toujours hydrosolubles et sont responsables de la coloration des fleurs, des fruits et parfois des feuilles.

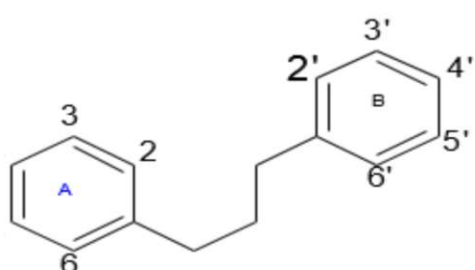
La plupart des flavonoïdes, une sous-classe de composés phénoliques, ont une structure de base relativement simple, composée de deux cycles aromatiques de type phényle (A et B) liés par une chaîne de trois atomes de carbone généralement cyclique, formant un système C6-C3-C6.

Les flavonoïdes sont présents dans une grande variété de plantes et ont des propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires. Ils peuvent être extraits de plantes telles que l'Eucalyptus radié, qui est utilisé pour ses propriétés médicinales.

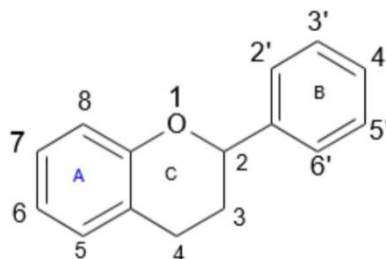
L'huile essentielle d'eucalyptus radié est obtenue par distillation à la vapeur d'eau des feuilles de la plante et a une teneur élevée en oxydes, tels que le 1,8-cinéole, et en monoterpénols, tels que l'alpha-terpinéol.

Les composés phénoliques ont des applications dans divers domaines, tels que la médecine, l'alimentation et la cosmétique, en raison de leurs propriétés antioxydantes, antimicrobiennes et anti-inflammatoires.[128]

La structure chimique des flavonides est donnée dans la figure 3.8



Squelette de base des flavonoïdes



Structure des flavonoïdes après oxydation

Figure 3.8 : Structure chimique des flavonoïdes.

Il existe d'autres composés responsables de l'inhibition de la corrosion tel que :

4.2.2 Les Monoterpènes :

Les composés monoterpéniques présents dans l'Eucalyptus, se composent de deux unités d'isoprène, avec une formule chimique brute de $C_{10}H_{16}$. Ces composés peuvent se présenter sous forme de monoterpènes acycliques, de monoterpènes monocycliques et de monoterpènes bicycliques. La diversité des fonctions chimiques observées, telles que

les alcools, les cétones, les esters, les aldéhydes, les éthers, les peroxydes et les phénols, est justifiée par la réactivité des cations intermédiaires (Fig 3.9).[129]

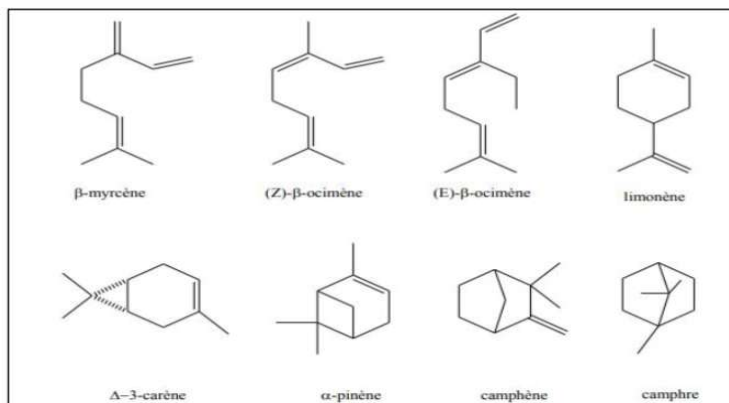


Figure3.9: Structure des quelques monoterpènes [129].

4.2.3 Les sesquiterpènes :

Il existe plus de 3000 molécules différentes dans la classe des sesquiterpènes, ce qui en fait la classe la plus diversifiée des terpènes. Leur composition comprend trois unités d'isoprène, avec une formule chimique de $C_{15}H_{24}$, ce qui les rend une fois et demie plus grandes que les molécules de terpènes. L'identification de leurs structures est rendue complexe par la grande variété des structures, ce qui entraîne un nombre considérable de possibilités.

Les sesquiterpènes peuvent être acycliques, monocycliques ou polycycliques comme les monoterpènes, et ils peuvent contenir des fonctions telles que les alcools, les cétones, les aldéhydes et les esters (Fig 3.10) [129]

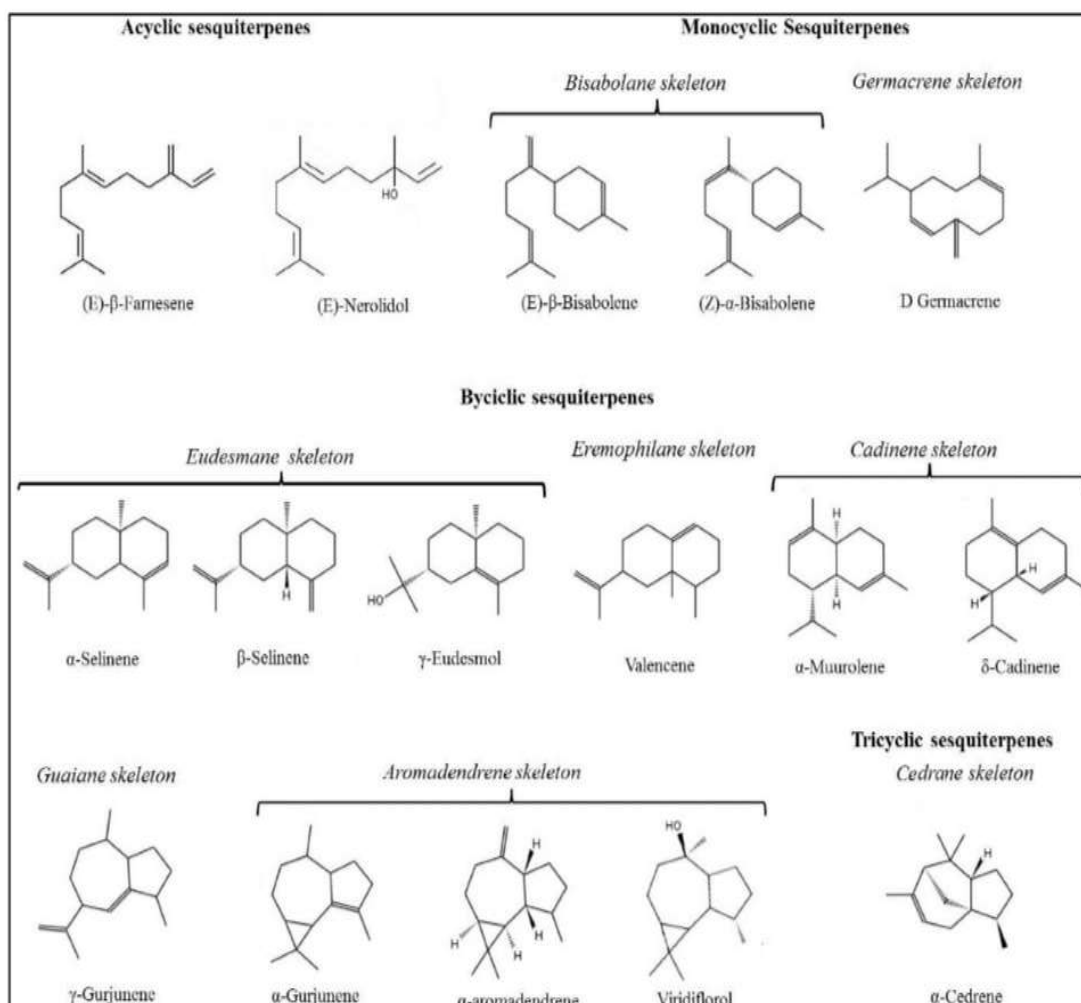


Figure 3.10: Structure de quelques sesquiterpènes [130]

4.2.4 Les Tanins :

Ils représentent un groupe hétérogène assez difficile à définir de façon rigoureuse car il n'y a pas de structure chimique de base. Ils sont des molécules de haut poids moléculaire, fortement hydroxylés et peuvent former des complexes insolubles lorsqu'ils sont associés aux glucides, aux protéines et aux enzymes digestives.

Les tanins sont divisés en deux groupes principaux d'après leurs structures et leurs propriétés, les tanins hydrolysables et les tanins condensés (Fig 3.11) [131].

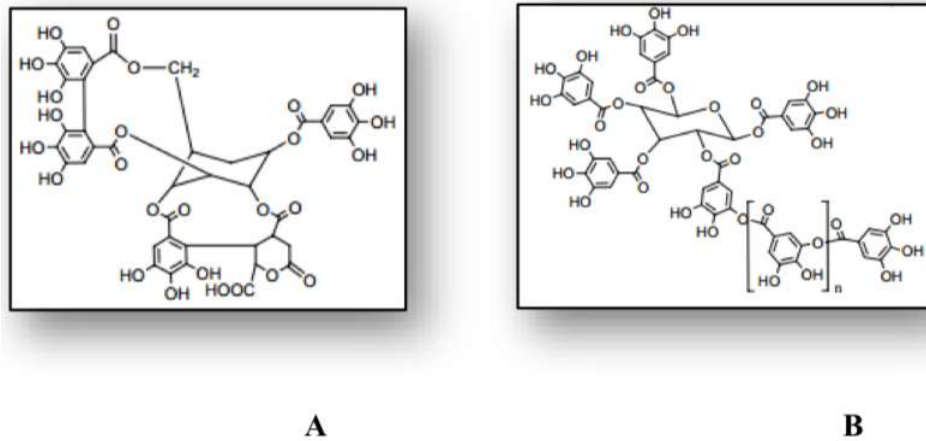


Figure 3.11: Structure des tanins hydrolysables A: tanin gallique, B: tanin éllagique [132].

- **Les Tanins hydrolysables :**

Les tanins hydrolysables se composent de molécules phénoliques simples qui sont des esters d'acide gallique et de ses dérivés, tels que l'acide digallique et l'acide ellagique, liés à des sucres simples, principalement le glucose. Ces tanins peuvent être les plantes à fleurs à deux cotylédons sont typiquement présentent dans les parois et l'intérieur des cellules [133].

- **Les Tanins condensés :**

Les tanins condensés ou proanthocyanidine, forment le groupe le plus important. Ils ne possèdent pas de sucre dans leurs molécules et leur structure est voisine de celle des flavonoïdes (Fig 3.12) [134].

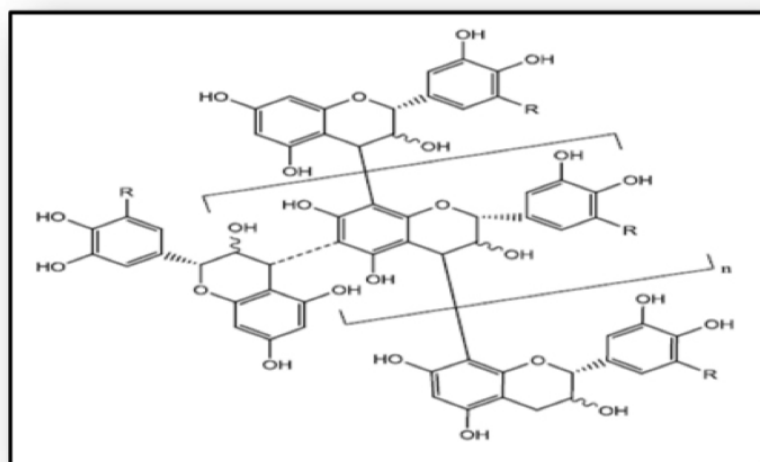


Figure 3.12: Structure de base des tanins.[135]

4.2.5 Les alcaloïdes :

Un alcaloïde est une substance organique azotée d'origine végétale à caractère alcalin et présentant une structure moléculaire hétérocyclique complexe [136].

Généralement, les alcaloïdes sont produits dans les tissus en croissance : jeunes feuilles, jeunes racines. Puis, ils gagnent ensuite des lieux différents et, lors de ces transferts, ils peuvent subir des modifications. Ainsi, la nicotine, produite dans les racines, migre vers les feuilles où elle est diméthylée. Chez de nombreuses plantes, les alcaloïdes se localisent dans les pièces florales, les fruits ou les graines, ces substances sont trouvées concentrées dans les vacuoles. Ce sont des composés relativement stables qui sont stockés dans les plantes tant que produits de différentes voies biosynthétiques.[137]

Le plus souvent, la synthèse de ces alcaloïdes s'effectue au niveau de site précis (racine en croissance, cellules spécialisées de laticifères, chloroplastes) ; ils sont ensuite transportés dans leur site de stockage.[138]

4.2.6 L'Acide gallique :

L'acide gallique est un acide phénolique présent dans de nombreuses plantes médicinales, notamment l'Eucalyptus. Il appartient à la famille des molécules de tanins hydrolysables il est célèbre pour ses propriétés anti-oxydantes.

4.2.7 La Catéchine :

Les catéchines présentes dans la plante d'eucalyptus possèdent diverses propriétés thérapeutiques et offrent des avantages antioxydants.

Le kaempférol, l'isorhamnétine, la lutéoline, la phlorétine et la quercétine sont des catéchines qui ont un rôle dans la protection contre les dommages oxydatifs et les radicaux libres. En profitant des propriétés antioxydantes, on peut boire du thé aux feuilles d'eucalyptus riches en catéchines [139].

4.2.8 L'Acide protocatéchique :

Le composé phénolique acide protocatéchique a été identifié dans l'écorce, le bois et les feuilles d'eucalyptus. Il s'agit d'un acide phénolique parmi un groupe de molécules qui sont cruciales pour protéger les plantes contre le stress environnemental et les agents pathogènes.

D'autres plantes médicinales contiennent également des acides phénoliques, tels que l'acide protocatéchique, qui sont présents dans le thym et l'origan.[140]

4.2.9 L'Acide 4-hydroxybenzoïque :

L'acide hydroxybenzoïque, en particulier l'acide p-hydroxybenzoïque, est un composé phénolique important présent dans les feuilles d'eucalyptus et contribue aux propriétés pharmacologiques de cette plante

4.2.10 L'Acide éllagique :

L'eucalyptus contient un composé appelé acide éllagique, qui agit comme un antioxydant et possède des propriétés anticancéreuses, antimutagènes et anti-inflammatoires. Des études ont prouvé que l'acide éllagique, présent dans des fruits exotiques de la famille botanique Myrtaceae, telle que certaines variétés d'eucalyptus, est réputé pour ses effets positifs sur la santé. [140]

5 Pouvoir protecteur contre la corrosion dans différents milieux :

L'efficacité des deux produits étudiés le Gingembre et l'Eucalyptus a été collecté à travers plusieurs recherches antérieures.

5.1 Le Gingembre

En milieu acide :

Tableau 3.2 : Application du Gingembre en Milieu acide

Référence	Milieu d'étude	Mode d'extraction	Pouvoir inhibiteur
[141]	1 M HCl.	Par distillation	91% à 10 g/L de gingembre
[142]	1 M HCl	l'extraction par solvant : méthanol	94 % avec 200 ppm à 25 °C.
[143]	1 M HCl	Macération	91% et 86%
[144]	1 M HCl	Macération	89% pour 5g% de concentration

En milieu alcalin :

Tableau 3.3 : Application du Gingembre en Milieu alcalin

Référence	Milieu d'étude	Mode d'extraction	Pouvoir inhibiteur
[145]	Solution simulant les pores du béton avec 0,07 mol/L NaCl polluée par le sulfure	l'extraction alcaline assistée par ultrasons	76,9% à 200 ppm d'extrait de gingembre
[146]	Solution NaCl pollué par les sulfures	Extraction de Broyat dans le méthanol	83,9 % en utilisant 250 ppm de gingembre

En milieu neutre:

Tableau 3.4: Application du Gingembre en Milieu neutre

Référence	Milieu d'étude	Mode d'extraction	Pouvoir inhibiteur
[147]	un milieu de bouillon nutritif (NB) pH=7,2	Extraction par distillation	80 % en utilisant 20 ppm

En Milieu sulfurique :

Tableau 3.5: Application du Gingembre en Milieu Sulfurique

Référence	Milieu d'étude	Mode d'extraction	Pouvoir inhibiteur
[148]	0,5 M H_2AINSi_4	Ajout direct dans le milieu en concentrés volumétriques	99,56 % à 2,5 % d'extraits d'huile de gingembre
[149]	0,5 M H_2SO_4	Ajout direct dans le milieu	95.16% dans 1% d'huile essentiel de gingembre (GPP) et 96.61% à 3.5% de GPP

5.1.1 Analyse des résultats .:

1. En Milieu acide (1 M HCl) :

- Les recherches effectuées en milieu acide [141], [142], [143] et [144] montrent des résultats prometteurs en termes de pouvoir inhibiteur de l'extrait de gingembre dans un

milieu acide. Les méthodes d'extraction utilisées varient, mais elles ont démontré une efficacité significative contre la corrosion.

- La distillation, l'extraction par solvant et la macération ont toutes donné des résultats satisfaisants, avec des pouvoirs inhibiteurs allant jusqu'à 94% dans le cas de l'extraction par solvant avec du méthanol [142].

- La concentration de l'extrait de gingembre semble également jouer un rôle dans son efficacité, comme le montre la recherche effectuée [144] où une concentration de 5% a donné un pouvoir inhibiteur de 89%.

2.En Milieu alcalin et neutre:

- Les résultats dans un milieu alcalin présentent des variations par rapport au milieu acide. Bien que le pouvoir inhibiteur soit toujours significatif, il est généralement légèrement inférieur à celui observé dans un milieu acide.

- Dans le cas de la recherche [145] dont le milieu simule les pores du béton, l'efficacité était de l'ordre de 74%.

- Par ailleurs, dans le cas de la recherche [147], où l'extraction a été réalisée dans un milieu de bouillon nutritif avec un pH de 7,2, le pouvoir inhibiteur était de 80% avec une concentration de 20 ppm.

- Cependant, dans certaines conditions, comme dans la recherche [146] où l'extraction a été assistée par ultrasons dans une solution de NaCl polluée par le sulfure, le pouvoir inhibiteur était également élevé, bien qu'il ne soit pas directement comparable aux autres études en raison des différences dans les conditions expérimentales.

3. Milieu sulfurique :

- Dans un milieu sulfurique, les résultats montrent généralement un pouvoir inhibiteur très élevé, atteignant jusqu'à 99,56% dans le cas de la recherche [148].

- L'ajout direct d'extrait d'huile de gingembre dans le milieu sulfurique semble être une méthode efficace pour inhiber la corrosion, comme le montrent les études antérieures [148] et [149].

Les extraits de gingembre sont plus efficaces dans des environnements acides et sulfuriques que dans des environnements alcalins. Cela est dû à la solubilité accrue des

composés du gingembre dans ces milieux, ce qui facilite leur libération et leur interaction avec les agents corrosifs.

La distillation et l'ajout direct sont les méthodes les plus efficaces pour obtenir des extraits de gingembre avec de forts pouvoirs inhibiteurs. Elles permettent d'obtenir des extraits concentrés et de réduire la présence de substances interférentes, améliorant ainsi l'inhibition de la corrosion.

En général, plus la concentration des extraits de gingembre est élevée, plus leur pouvoir inhibiteur est fort. Une concentration plus élevée fournit davantage de sites actifs pour lutter contre la corrosion. En résumé, les extraits de gingembre sont des inhibiteurs de corrosion prometteurs, surtout dans des environnements acides et sulfuriques, et à des concentrations plus élevées. Le choix de la méthode d'extraction peut également influencer l'efficacité des extraits.

5.2 L'Eucalyptus

L'application de l'Eucalyptus dans divers milieux a été étudié en se basant sur des recherches antérieures

En milieu acide :

Tableau 3.6: Application de l'Eucalyptus en Milieu acide

Référence	Milieu d'étude	Mode d'extraction	Pouvoir inhibiteur
[150]	3M Hcl	Ebullition (fusion)	85% pour 10 g/L
[151]	1M Hcl	Distillation	77,52% pour 4 g/l
[152]	0.5 M HCl	Solvant	95%pour 0,5% ELE (Eucalyptus leaves-extract)
[153]	1M Hcl	Distillation	78,7%pour 4 gL ⁻¹

En milieu alcalin :

Tableau 3.7: Application de l'Eucalyptus en Milieu alcalin

Référence	Milieu d'étude	Mode d'extraction	Pouvoir inhibiteur
[154]	Solution d'eau / ciment (0.5) plus Nacl(3%)	Macération	80% pour 2 g L-1
[155]	Solution Nacl+ Zn(NO3)2	Macération	90% pour 3,5% Nacl

En Milieu sulfurique :

Tableau 3.8: Application de l'Eucalyptus en Milieu sulfurique

Référence	Milieu d'étude	Mode d'extraction	Pouvoir inhibiteur
[156]	0,5 M H ₂ SO ₄	Solvant 100 g de poudre +500 ml de solvant	93.09% à 600 mg/L
[157]	0,5 M H ₂ SO ₄	Au méthanol	93% à 250 mg/L

5.2.1 Analyse des résultats :

1. En Milieu Acide :

- Les recherches [150], [151], [152] et [153] montrent des résultats encourageants en terme de pouvoir inhibiteur de divers extraits d'Eucalyptus dans des milieux acides.
- La macération et la distillation sont les méthodes d'extraction les plus couramment utilisées dans ces études.
- Les pouvoirs inhibiteurs varient selon les conditions d'études, mais ils sont généralement élevés, atteignant jusqu'à 95% dans le cas de l'extrait de feuilles d'eucalyptus [152].
- Les concentrations d'extrait utilisées varient également, allant de 0,5% à 10 g/L.

2. En Milieu Alcalin :

- Les résultats dans un milieu alcalin sont également prometteurs, bien que légèrement inférieurs à ceux observés dans un milieu acide.
- La macération est la méthode d'extraction principalement utilisée dans ces études.
- Les pouvoirs inhibiteurs varient entre environ 84% et 90% dans les conditions étudiées.
- Les milieux alcalins étudiés comprennent une solution d'eau/ciment avec NaCl et une solution contenant du NaCl et du $Zn(NO_3)_2$.

3. En Milieu Sulfurique :

- Dans un milieu sulfurique, les résultats montrent des pouvoirs inhibiteurs élevés, similaires à ceux observés dans des milieux acides.
- La méthode d'extraction par solvant est utilisée dans l'étude référencée [157].
- Le pouvoir inhibiteur observé est d'environ 93%.

Lorsqu'on compare l'efficacité de l'Eucalyptus comme un inhibiteur de corrosion dans ces différents milieux, on peut observer des tendances intéressantes. Par exemple, dans le milieu acide la pouvoir inhibiteur est élevée lors de l'extraction par solvant (jusqu'à 95% pour une concentration de 0,5% ELE) et 85% dans une concentration de 10 g/L pour une extraction par macération et faible pour une extraction par distillation (77,52% pour 4 g/L selon la recherche [151] et 78,7% pour la même concentration [153].

Bien que, le milieu sulfurique pourrait révéler un rendement plus élevé d'efficacité par rapport aux autres milieux, Ces variations peuvent s'expliquer par la nature chimique du produit, les réactions qu'il subit dans chaque milieu, ou encore les propriétés physiques qui entrent en jeu.

Une analyse approfondie des données permettra de mieux comprendre les facteurs clés qui influencent l'efficacité dans ces différents contextes à citer, le mode d'extraction, les conditions hygrométriques : température d'étude, humidité, pH du milieu et d'en tirer des conclusions pertinentes pour une utilisation optimale du produit ou du processus.

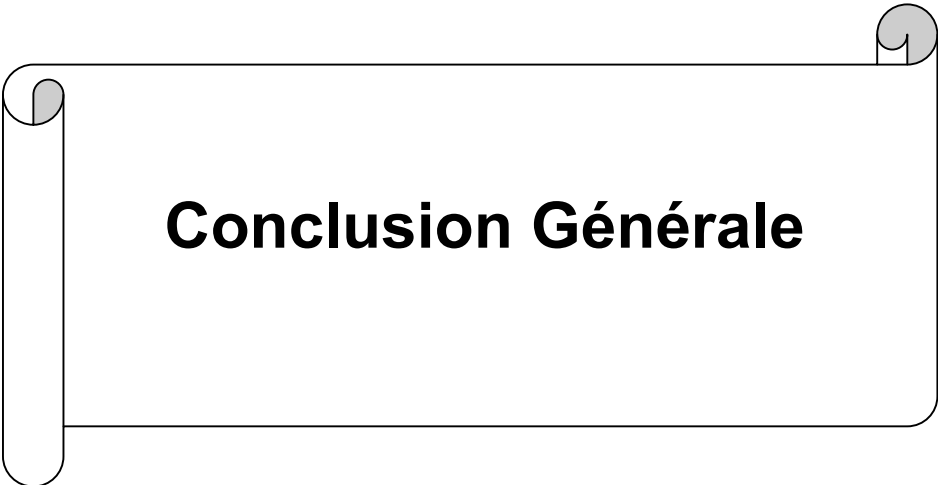
6 Conclusion :

Après l'analyse des résultats expérimentaux sur l'efficacité des extraits de Gingembre et d'Eucalyptus en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans différents milieux, nous pouvons faire plusieurs observations.

Pour le gingembre, dans des conditions acides, les études ont révélé des résultats prometteurs, avec un pouvoir inhibiteur pouvant atteindre 94% dans des solutions d'acide chlorhydrique à différentes concentrations et méthodes d'extraction. Bien que les performances soient légèrement moindres dans des milieux alcalins, l'extrait de gingembre a néanmoins montré une capacité significative à réduire la corrosion, atteignant jusqu'à 83,9% dans certaines circonstances. Dans des environnements sulfuriques, l'efficacité de l'extrait de gingembre était remarquable, avec des taux d'inhibition souvent supérieurs à 95%.

Concernant l'Eucalyptus, les résultats étaient tout aussi encourageants. En milieu acide, les extraits d'Eucalyptus ont affiché une capacité d'inhibition pouvant aller jusqu'à 95%, selon les méthodes d'extraction et les concentrations utilisées. Dans des environnements alcalins, l'eucalyptus a également démontré une efficacité notable, atteignant jusqu'à 90% d'inhibition dans certaines conditions. Dans des milieux sulfuriques, les extraits d'eucalyptus ont montré une forte capacité d'inhibition, dépassant souvent les 90%.

En résumé, tant le Gingembre que l'Eucalyptus ont présenté des performances encourageantes en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans une variété de milieux. Leurs propriétés inhibitrices élevées, combinées à leur origine naturelle, en font des candidats prometteurs pour la protection contre la corrosion de l'acier.



Conclusion Générale

Conclusion Générale

Cette étude a approfondi l'analyse du comportement à la corrosion de deux inhibiteurs verts, l'Eucalyptus et le Gingembre, dans des environnements acides, alcalins et sulfuriques. Par le biais d'une analyse méticuleuse de la littérature scientifique et des données expérimentales disponibles, les performances de ces extraits dans des conditions environnementales variées ont été examinées, mettant ainsi en évidence leur potentiel en tant qu'inhibiteurs de corrosion efficaces et durables.

Les bases théoriques ont été établies en définissant la corrosion et les inhibiteurs verts. L'accent a été mis sur l'importance cruciale de la lutte contre la corrosion dans divers secteurs, ainsi que sur les avantages des inhibiteurs de corrosion d'origine naturelle par rapport à leurs homologues conventionnels. De plus, les mécanismes d'action des inhibiteurs verts ont été discutés, soulignant leur capacité à former une couche protectrice sur la surface métallique et à ralentir le processus de corrosion.

L'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion a été présentée, en explorant les différentes méthodes de calcul et les paramètres influençant leur performance. Les techniques expérimentales telles que la polarisation électrochimique, la perte de poids et la spectroscopie ont été examinées en détail, étant des méthodes couramment utilisées pour mesurer l'efficacité inhibitrice des substances. De plus, l'importance des facteurs externes tels que la concentration de l'inhibiteur, le mode d'extraction et les conditions environnementales ont été analysés et démontrés par les recherches antérieures.

Concernant les modes d'extraction des inhibiteurs verts, diverses méthodes ont été utilisées dans les études examinées. Parmi celles-ci, la distillation, l'extraction par solvant (comme le méthanol) et la macération étaient les plus répandues. Chaque méthode présente ses propres avantages et inconvénients en termes d'efficacité d'extraction et de qualité de l'extrait obtenu. Par exemple, la distillation peut permettre d'obtenir des extraits plus concentrés, tandis que la macération peut être plus simple et moins coûteuse.

Enfin, les résultats spécifiques de l'Eucalyptus et du Gingembre en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans des milieux acides, alcalins et sulfuriques ont été présentés. Les données expérimentales ont montré des performances variables en fonction du milieu d'étude et des conditions expérimentales. Dans les milieux acides, l'extrait de gingembre a démontré un pouvoir inhibiteur allant jusqu'à 94%, tandis que des taux d'inhibition de l'ordre de 83,9% ont été observés dans les milieux alcalins. Dans les milieux sulfuriques, l'efficacité des extraits d'Eucalyptus et de Gingembre a été remarquable, avec des taux d'inhibition dépassant souvent 95%.

En conclusion, cette étude fournit des informations essentielles sur l'utilisation potentielle de l'Eucalyptus et du Gingembre en tant qu'inhibiteurs de corrosion verts dans divers environnements industriels. Les résultats soulignent l'importance de prendre en compte les conditions spécifiques du milieu et les paramètres expérimentaux lors de l'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour optimiser les méthodes d'extraction et les conditions d'application des inhibiteurs verts, afin de les rendre plus compétitifs par rapport aux inhibiteurs conventionnels sur le marché industriel.

En résumé, cette étude contribue à l'avancement des connaissances dans le domaine de la protection contre la corrosion et ouvre de nouvelles perspectives pour le développement de solutions durables et efficaces dans ce domaine crucial de l'ingénierie des matériaux

Références Bibliographiques

- [1] H. Kurt Hunkeler, Fritz, (1999). Karbonisierung von Betonen , Bulletin du ciment 67 Site web, <https://doi.org/10.5169/seals-153855>) consulté le 13 Février 2024.
- [2] Conséquence de la corrosion sur un ouvrage non protégé, site web : www.corrohm.com, consulté le 02 Mars 2024.
- [3] P. R. Roberge, Eng, P (2008). "Corrosion Engineering NEW York ,NY, USA:: Mc Graw-Hill". p.708
- [4] M. Cauchetier, (2017). "Amélioration de la résistance à la corrosion par recouvrements non métalliques". la pratique des industries Mécaniques ,40 (3) ,72-71.
- [5] A. Defrance, (1998). "Applications Métallurgie du chrome", Technique de l'ingénieur, Élaboration et recyclage des métaux, Revue documentaire, France
- [6] A. Zairi, (2013). "Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive: propriétés mécaniques et tribologiques". Paris, ENSAM.
- [7] P. Samanbar, L. Kingsley,. (2024), "Identification of carbonation-induced corrosion of steel in concrete by electrochemical testing", online Library, <https://doi.org/10.1002/maco.202414272>
- [8] M. S. Dewi, P. Sancharoen, P. Klomjit, & S. Tangtermsirikul, (2023). "Effects of Zinc alloy layer on corrosion and service life of galvanized reinforcing steels in chloride-contaminated concrete". *Journal of Building Engineering*, 68 (2), 146-153.
- [9] H. ZLi, H Zhu, L. Rao, M Huang, Y Qian, L Wang, Y Liu, JZhang, YLai, R Che,(2024). "Wrinkle Structure Regulating Electromagnetic Parameters in Constructed Core-shell ZnFe₂O₄ @PPy Microspheres as Absorption Materials", *Small* 20 (16), 163-174
- [10] Y. Liu, T Ruan, Y Lin, A Liu, M Yu, R Liu, M Meng, Y Wang, J Liu, GJiang (2010). "Chlorinated poly fluoro alkyl ether sulfonic acids in marine organisms from Bohai Sea, China: occurrence, temporal variations, and trophic transfer behavior", *Environmental Science &Technology* 51 (8), 92-112
- [11] Y. Wu, (2024). "Inhibition of Cr⁶⁺ in calcium aluminate cement bonded refractory cas tables using chrome-hibonite, Ca(Al, Cr) 12019 raw materials", *Ceramics International* 50(9), 123-134
- [12] M. W Kendig, & R. G Buchheit,. (2003). "Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings". *Corrosion*, 59(5), 379-400.
- [13] N. M. R Daud,. N. M.Eng, K. K., Jumbri, K., Nor, A. M., Suhor, M. F., Borhan, M.F. Muhammad, (2023). "Benchmarking the impact of nickel filler addition, weld hardness,

environmental pH, and corrosion inhibitors on A333 carbon steel pipe weld corrosion". *Results in Engineering*, 20, 101633.

- [14] Pandey, U., & Sharma, C. (2024). "Comparative study of graphene oxide-multifunctional oxide doping on corrosion resistance of electrodeposited nickel coatings in saline environments". *International Journal of Hydrogen Energy*, 60, 165-179.
- [15] Pan, Z., Luo, H., Zhao, Q., Cheng, H., & Li, X. (2023). "Effect of Hf addition on microstructural evolution and corrosion behavior of nickel-based alloys in hydrochloric acid". *Corrosion Science*, 224, 111507.
- [16] Singh, S., Goyal, K., & Bhatia, R. (2022). "A review on protection of boiler tube steels with thermal spray coatings from hot corrosion". *Materials Today: Proceedings*, 56, 379-383.
- [17] Li, N., Che, Y., Liu, S., Wang, J., Cui, X., & Xiong, T. (2023). "Corrosion-resistant thermal spray coatings for low-alloy steel in contact with molten nitrate salts in solar power plants". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 259, 112432.
- [18] Noble, N., Radhika, N., Sathishkumar, M., & Saleh, B. (2023). "Characterisation and property evaluation of high entropy alloy coating on 316L steel via thermal spray synthesis". *Tribology International*, 185, 108525.
- [19] TANG, J. L., Yu, Z. U. O., TANG, Y. M., & XIONG, J. P. (2012). "Composition and corrosion resistance of palladium film on 316L stainless steel by brush plating". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(1), 97-103.
- [20] Fu, C., Sun, J., Guo, R., Jiang, L., & Xu, S. (2022). "Electroless plating of Ni-P/Ni-Mo-P duplex coating on 16Mn steel weld joint and its corrosion resistance in natural seawater". *International Journal of Electrochemical Science*, 17(7), 22078.
- [21] Tang, J., Zuo, Y., Tang, Y., & Xiong, J. (2010). "The preparation of corrosion resistant palladium films on 316L stainless steel by brush plating". *Surface and Coatings Technology*, 204(9-10), 1637-1645.
- [22] Xu, Y. Y., & Lin, B. L. (2007). "Effect of silicate pretreatment, post-sealing and additives on corrosion resistance of phosphated galvanized steel". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(6), 1248-1253.
- [23] Santana, I., Pepe, A., Jimenez-Pique, E., Pellice, S., & Ceré, S. (2013). "Silica-based hybrid coatings for corrosion protection of carbon steel. Part I: Effect of pretreatment with phosphoric acid". *Surface and Coatings Technology*, 236, 476-484.
- [24] L. Sail, F Ghomari, A. Khelidj, A. Bezzar, (2014). "Analytic study based on electrical parameters. of Corrosion inhibition of steel pretreated by phosphate molar solutions in concrete exposed to aggressive environments", *Open Journal of Chemical Engineering and Science*. 1(1), 36-49

- [25] Yang, W., Li, Q., Xiao, Q., & Liang, J. (2015). "Improvement of corrosion protective performance of organic coating on low carbon steel by PEO pretreatment". *Progress in Organic Coatings*, 89 (5), 260-266.
- [26] Zuo, Y., Chen, L., Wang, Y., Guo, Y., Shi, X., & Gao, Y. (2017). "Effects of pyridine and furan pretreatment on the corrosion resistance of rust coating on mild steel". *International Journal of Electrochemical Science*, 12(10), 9418-9431.
- [27] Cheng, A. Y., Sheu, H. H., Liu, Y. M., Hou, K. H., Hsieh, P. Y., & Ger, M. D. (2020). "Effect of pretreatment process on the adhesion and corrosion resistance of nickel-boron coatings deposited on 8620H alloy steel". *International Journal of Electrochemical Science*, 15(1), 68-79.
- [28] Zhang, C., Chen, Y., Yu, B., Zhou, P., Zhai, Y., Chen, Y. & Wang, F. (2023). "Effects of nucleation pretreatment on corrosion resistance of conversion coating on magnesium alloy Mg-10Gd-3Y-0.4 Zr". *Corrosion Communications*, 10, 69-79.
- [29] Yang, H., Xu, N., Liu, X., Zhang, D., Jiang, P., Qin, Y., ... & Ding, R. (2023). "The dual pretreatment of phytate-molybdate for corrosion resistance of carbon steel in simulated concrete pore solution". *Journal of Building Engineering*, 78, 107643.
- [30] P. Geethamani, (2019). "corrosion inhibitors", Selection of our books indexed in th EBook Citation Index in Web of Science Core Collection (BKCI) .p 121.
- [31] Norman, E. H. (1973). "Scope and importance of inhibitor technology". By CC Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA: Nations Association of Corrosion Engineers, 28-41.
- [32] Lekmine, F. (2012). "*Etude de la corrosion sous contraintes dans les pipelines*", Thèse de Doctoral, Université de Biskra.
- [33] Soylev T.A, Richardson M.G, (2008). "Corrosion inhibitors for steel in concrete, State-of-the report", Constuction and Building Materials, 22 (2008), 609-622
- [34] Sail L., Ghomari F., Bezzar A., Khelidj A., "Properties Evolution of phosphate film inhibitor as function of immersion time", (2014), *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, Vol. 18 (6), 699-720.
- [35] Touham, F., Aouniti, A., Abed, Y., Hammouti, B., Kertit, S., & Ramdani, A. (2000). "New pyrazolic compounds as corrosion inhibitors for Iron Armco in HCl media". *Bulletin of Electrochemistry*, 16(6), 245-249.
- [36] El-Rehim SS, Ibrahim AM,Khaled KF,(1999). "4-Aminoantipyrine as an inhibitor of mild steel corrosion in HCl solution". *Journal of AppliedElectrochemistry*.29 (5), 593-599
- [37] Bastidas JM, Polo JL, Cano E, Torres CL,(2002). "Influence of molybdenum on passivation of polarised stainless steels in a chloride environment". *Corrosion Science* 44 (3), 625-633

- [38] Saviour A., Umoren SA, Obot IB, Odewunmi NA, (2014). "Experimental and Theoretical Studies of Red Apple Fruit Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Solution". *Journal of Dispersion Science and Technology*. 36(6). 789-802
- [39] Mistry, B. M., Patel, N. S., Sahoo, S., & Jauhari, S. (2012). "Experimental and quantum chemical studies on corrosion inhibition performance of quinoline derivatives for MS in 1N HCl". *Bulletin of Materials Science*, 35, 459-469.
- [40] Umoren, S. A. (2016). "Biomaterials for corrosion protection: evaluation of mustard seed extract as eco-friendly corrosion inhibitor for X60 steel in acid media". *Journal of Adhesion Science and Technology*, 30(17), 1858-1879.
- [41] Aejiitha S, Kasthuri PK, Geethamani P, (2014). "Inhibition effect of Antigonon Leptopus Extract on mild steel in sulphuric acid medium". *Indian Journal of Applied Research*.2014; 4(12). 218-220
- [42] Ebenso E.E, Arslan T, Kandemirli F, Love I, (2010). "Quantum Chemical Studies of Some Rhodamine Azosulpha Drugs as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Medium". *International Journal of Quantum Chemistry*. 110(10), 2614-2636
- [43] Sorensen PA, Weinell CE, Dam-Johansen K, Kiil S,(2010). "Anticorrosive coatings: a review". *Journal of Coating Technology and Research*. 6 (2) (2009) 135-176
- [44] Aejiitha S, Kasthuri PK, Geethamani P., (2015). "Comparative Study of Corrosion Inhibition of Commiphora Caudata and Digera Muricata for Mild Steel in 1 M HCl Solution". *Asian Journal of Chemistry* 28 (2):307-11.
- [45] Abdallah M, AL JahdalyBA,(2015). "Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution using Non- Ionic Surfactants Derived from Phenol Compounds", *International Journal of Electrochemical Science*. 10 (2015). 2740-2754
- [46] Rahmouni K., (2005). "Corrosion et protection des bronzes recouverts de patine: Etude électrochimique et spectroscopique de la surface d'objet archéologiques et synthèse d'une patine équivalente sur un bronze du commerce", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, France
- [47] Dieter, L. (1993). "Corrosion et chimie de surface des métaux". *Presses polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne*.
- [48] TrabANELLI, G., & Carassiti, V. (1970). "Mechanism and phenomenology of organic inhibitors". *Advances in Corrosion Science and Technology, Volume 1*, 147-228). Boston, MA: Springer US.
- [49] Vololonirina, O. M. (2011). "Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé", Thèse de Doctoral, Université de Toulouse, France.

- [50] Beltas M., (2022). "L'inhibition de la corrosion de fer blanc par l'huile d'olive en milieu acide", Mémoire de Fin d'étude, Université de Jijel.
- [51] Hamadi L., (2020). "Application des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers en milieux agressifs", Thèse de Doctorant Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd.
- [52] Aliane L., Amazouz. A-K. (2017), "Evaluation de l'activité anti microbienne des huiles essentielles de *Mentha x piperita* L. et *Cupressus sempervirens* L". Mémoire de Master. Université de Tizi-Ouzou.
- [53] Bendahou, M., Benabdellah, M., & Hammouti, B. (2006). "A study of rosemary oil as a green corrosion inhibitor for steel in 2 M H₃PO₄". *Pigment & resin technology*, 35(2), 95-100.
- [54] Djoudi A., TRAD O., (2020). "Etude de la composition chimique et évaluation des activités biologiques des huiles essentielles et d'extraits de quatre plantes médicinales", Mémoire de Master, Université de Canstantine.
- [55] Zouaghi, F., (2023). "La protection de l'acier X60 contre la corrosion dans un milieu acide par l'emploi d'un inhibiteur vert », *Thèse de Doctoral*, Université de Jijel.
- [56] Ostovari A., S. M. Hoseinie, M. Peikary Peikari, Javad H., (2009), "Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, alpha-D-Glucose and Tannic acid". *Corrosion Science*, 51(9): 1935,1949.
- [57] 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.
- [58] A. Pradityana, S Sulistijono , AShabab , L Noerochim , DSusanti , (2016). "Inhibition of Corrosion of Carbon Steel in 3.5% NaCl Solution by Myrmecodia Pendans Extract", *Journal international de corrosion*. Volume 2016, 1-6
- [59] O Roanisca , RG Mahardika et Y Setiawan ,(2019). "Tristaniopsismerguensis Griff. Extrait comme inhibiteur de corrosion de l'acier inoxydable", *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 353 (2019) 012020
- [60] MANSAR, A., (2020). "Approche verte et durable pour la protection d'un acier au carbone contre la corrosion en milieu acide". Thèse de Doctoral, Université de Tebessa.
- [61] M'HIRI N., (2015), "Étude comparative de l'effet des méthodes d'extraction sur les phénols et l'activité antioxydante des extraits des écorces de l'orange", Thèse de Doctorat, Université de Lorraine.

- [62] Chemat, F., Huma, Z., Khan, M.K., (2011). "Applications of ultrasound in food Technology: Processing, preservation and extraction". *Ultrasonincs Sonochemistry*. 18, 813-835
- [63] Inoue T., Tsubaki S., Ogawa B., Onishi K., Azuma J.I., (2010). "Isolation of hesperidin from peels of thinned Citrus unshiu fruits by microwave-assisted extraction". *Food Chemistry*. 123, 542-547.
- [64] M.A. Bouyahiaoui, (2017). "Contribution à la valorisation des substances naturelles : Etude des huiles essentielles des cupressacées de la région de l'Atlas algérien". Thèse de Doctorat. Université de Mostaganem (Algérie).
- [65] D-Reinoso, B., Moure, S., Domianguéz, H., Parajoa, J.C., (2006). "Supercritical CO₂ extraction and purification of compounds with antioxidant activity". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 54, 2441-2469.
- [66] Prasad dK. N., Hao J., Shi J., Liu T., Li J., Wei X.Y., 2010. "Antioxidant and anticancer activities of high pressure-assisted extract of longan (*Dimocarpus longan* Lour.) fruit pericarp". *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 10 (4), 413-419.
- [67] Wang, L., Weller, C.L., (2006). "Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants", *Trend in Food Science & Technology*, 17(6) , 200-312.
- [68] Chemat, F., Huma, Z., Khan, M.K., (2011). "Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction". *Ultrasonincs Sonochemistry*. 18, 813-835
- [69] Londoño-Londoño, J., de Lima, V. R., Lara, O., Gil, A., Pasa, T. B. C., Arango, G. J., & Pineda, J. R. R. (2010). "Clean recovery of antioxidant flavonoids from citrus peel: Optimizing an aqueous ultrasound-assisted extraction method". *Food Chemistry*, 119(1), 81-87.
- [70] Jawad A., TAG L., (2012) , "Optimisation of total phenolic acids extraction from mandarin peels using microwave energy: The importance of the Maillard reaction", *Journal of Food Engineering*. 109 (1), 162-174
- [71] Wang, A.Y., Zhou, M.Y., Lin, W.C., (2011). "Antioxidative and anti-inflammatory properties of *Citrus sulcata* extracts". *Food Chemistry*. 124 (5), 958-963.
- [72] T-Guillén, A.R., H-Ciapara, G-Navarrete, (2010). "Extraction of bioactive flavonoid compounds from orange (*Citrus sinensis*) peel using supercritical CO₂". *Journal of Biotechnology*, 150 (4), 567-576
- [73] Prasad, dK. N., Hao, J., Shi, J., Liu, T., Li, J., Wei, X.Y., (2010). "Antioxidant and anticancer activities of high pressure-assisted extract of longan (*Dimocarpus longan* Lour.) fruit pericarp". *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 10 (4), 413-419.

- [74] Eddy, N. O., Odoemelam, S. A., & Ama, I. N. (2010). "Ethanol extract of *Ocimum gratissimum* as a green corrosion inhibitor for the corrosion of mild steel in H₂SO₄". *Green Chemistry Letters and Reviews*, 3(3), 165-172.
- [75] M.H. Hussin,, M. J. Kassim, (2011). "The corrosion inhibition and adsorption behavior of *Uncaria gambir* extract on mildsteel in 1 M HCl". *Mater. Chem. Phys.* 125 .461
- [76] Nahlé A., Almaidoor I., & Abdel- Rahman, I. (2014). "UAE *Rhazya Stricta* Decne extract as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution". *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 61(4), 261-266.
- [77] Kennet K E, S J. Olusegun ,(2015). "Corrosion inhibition and adsorption mechanism studies of *Hunteria umbellata* seed husk extracts on mild steel immersed in acidic solutions", *Alexandria Engineering Journal* , 55(1). 673-681
- [78] Brins I, (2018). "Etude de l'activité anticorrosive des extraits des écorces de l'orange", Mémoire de Master, Université de Guelma.
- [79] Harb, M. B., 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(3), 4846-4856.
- [80] Q Liu, C Zijian ,H Han ,S Donkor ,L Jiang ,W Wang ,H Chu,(2020). "A New Green Reinforcement Corrosion Inhibitor Extracted from *Platanusacerifolia* Leaf Waste", *Construction and Building Materials*, Volume (260), 119695.
- [81] Salem R., Felouat K., (2023). "Inhibition de la corrosion d'un acier en milieu acide par les extraits d'une plante médicinale", Mémoire de Master, Université de Jijel.
- [82] Wu W., FXiang, F He., (2021), "Polyphenols from *Artemisia argyi* leaves: environmentally friendly extraction under high hydrostatic pressure and biological activities", *Industrial Crops & Products*, 171 (11), 395-408.
- [83] Wang, S., Wang, L., Sun, C., Xie, L., Jia, W., Zhao, D., & Zhao, X. (2023). "Ultra-high pressure-assisted micelles for simultaneous and efficient extraction of two insoluble alkaloids from *Camptotheca acuminata* seeds". *Industrial Crops and Products*, 200, part 1, 116851.
- [84] Chen, Z., Ma, J., Li, P., Wen, B., Wang, Y., Ma, Y., & Huang, W. (2023). "Preparation of hypoglycemic anthocyanins from mulberry (*Fructus mori*) fruits by ultrahigh pressure extraction". *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 84, 103255.
- [85] Gawala ,ADilukshi ,Vkshana , S Foo , W Choo,(2023), "Impact of high-pressure homogenization pretreatment on recovery of curcumin from turmeric by different combinations of extraction and drying methods", *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. volume (83), 103249
- [86] Science physique, consulté le (12 Avril 2024). SITE WEB: [clemspcreims.free.fr]

- [87] ElShami, A. A., Bonnet, S., Makhoulf, M. H., Khelidj, A., & Leklou, N. (2020). "Novel green plants extract as corrosion inhibiting coating for steel embedded in concrete". *Pigment & Resin Technology*, 49(6), 501-514.
- [88] T H Ibrahim . (2012), "The Effect of Thyme Leaves Extract on Corrosion of Mild Steel in HCl", *Progress in Organic Coatings*, 75(4), 456-462.
- [89] Ibrahim, T. H., & Abou Zour, M. (2011). "Corrosion inhibition of mild steel using fig leaves extract in hydrochloric acid solution". *International Journal of Electrochemical Science*, 6(12), 6442-6455.
- [90] A Saxena, D Prasad, R Haldhar, G Singh, A Kumar , (2018) , "Use of Saraca ashoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄", *Journal of Molecular Liquids*, Volume 258. 89-97
- [91] 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.
- [92] C. A. Loto, R. T. Loto and A. P. I. Popoola, (2011). "Effect of neem leaf (*Azadirachita indica*) extract on the corrosion inhibition of mild steel in dilute acids", *International Journal of the Physical Sciences*, Vol. 6(9), 2249-2257.
- [93] W Harzallah,. (2006). "Préparation et caractérisation de dépôts composites électrodéposés en présence d'inhibiteurs organique". Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie.
- [94] 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, Tlemcen, Algérie.
- [95] Abedli, F ; Abedli, H .(2020). "Méthodes d'évaluation de la corrosion : Analyse chronologique". Mémoire de Master, Université Aboubekr Belkaïd, Tlemcen.
- [96] Ouksel-Lahmidi, L. (2018). "Synthèse, Propriétés spectrales, Efficacité inhibitrice de corrosion et Activité biologique d'une série d' α -Hydroxyphosphonates: étude expérimentale et théorique". Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas Setif-1, Algérie.
- [97] Electrochimie et corrosion site web: Consulté le :18 AVRIL 2024, <https://www.mcours.net/cours/pdf/leilcllic3/leilcllic885.pdf>
- [98] C. Andrade, JA González , (1978). "Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements". *Materials and corrosion*, 29 (8), 515-519.

- [99] Wei, H., Heidarshenas, B., Zhou, L., Hussain, G., Li, Q., & Ostrikov, K. K. (2020). "Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art". *Materials Today Sustainability*, 10 (2), 100044.
- [100] Al Shibli, F. S. Z. S., Bose, S., Kumar, P. S., Rajasimman, M., Rajamohan, N., & Vo, D. V. N. (2022). "Green technology for sustainable surface protection of steel from corrosion: a review". *Environmental Chemistry Letters*, 1-19.
- [101] Brix, 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(11), 1176-1199.
- [102] Benmessaoud D, Zertoubi M, Khoudali S, Azzi M (2018), "New application of *Chamaerops humilis* L. Extract as a green corrosion inhibitor for reinforcement steel in a simulated carbonated concrete pore solution". *Port Electrochim Acta*. 36:249–257
- [103] 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 (12), 119695.
- [104] Gaius, E. D., Hamzah, E., & Ismail, M. (2013). "Effect of inhibitors on the corrosion behavior of carbon steel reinforced in concrete". *Jurnal Mekanikal*. Vol (36), 42-49
- [105] EYU, G., HAMZAH, E., CHUKWUEKEZIE, C., IDRIS, J. & ISMAIL, M., (2013). "Effect of green inhibitor on the corrosion behaviour of reinforced carbonsteel in concrete". *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*, Vol (8), 326-332.
- [106] Harouat, A., Bezzar, A., & Sail, L. (2024). "Pomegranate peel extract as a sustainable corrosion inhibitor on steel in a simulated concrete pore solution and mortar: Experimental and theoretical studies". *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 28(3), 684-717.
- [107] Brix, N. K., Cherif, R., Bezzar, A., Sail, L., & Aït-Mokhtar, A. (2022). "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*, 26(12), 5912-5930.
- [108] Song, Z., Cai, H., Liu, Q., Jiang, L., & Chu, H. (2022). "Performance of corrosion inhibitor extracted from enzymatic hydrolysate of waste *Platanus acerifolia* leaves". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol (111), 464-479.
- [109] Ruslay, S., Abas, F., Shaari, K., & Zainal, Z. (2007). Maulidiani; Sirat, H.; Israf, DA; Lajis, NH, "Characterization of the components present in the active fractions of health gingers (*Curcuma xanthorrhiza* and *Zingiber zerumbet*) by HPLC-DAD"-ESIMS. *Food Chemistry*, Vol (104), 1183-1191.

- [110] Chan, E. W. C., Lim, Y. Y., Wong, L. F., Lianto, F. S., Wong, S. K., Lim, K. K., Lim, T. Y. (2008). "Antioxidant and tyrosinase inhibition properties of leaves and rhizomes of ginger species". *Food chemistry*, 109(3), 477-483.
- [111] Jolad, S. D., Lantz, R. C., Chen, G. J., Bates, R. B., & Timmermann, B. N. (2005). "Commercially processed dry ginger (*Zingiber officinale*): composition and effects on LPS-stimulated PGE2 production". *Phytochemistry*, 66(13), 1614-1635.
- [112] Eucalyptus globuleux , site web : <https://www.fleurancenature.fr/eucalyptus.html> . consulté le 20 avril 2024.
- [113] Liu, Y., Song, Z., Wang, W., Jiang, L., Zhang, Y., Guo, M., ... & 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*, Vol (214), 298-307.
- [114] Fidrusli, A., Suryanto, & Mahmood, M. (2018). "Ginger extract as green corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution". *IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 290). IOP Publishing.
- [115] Kenniche R., et Rahmouni H, (2018) . "Etude comparative du séchage par micro-onde et l'étuve du Gingembre. Etude de cas : Infusion des poudres séchées du Gingembre". Mémoire de Master, Université de Bejaia.
- [116] Extraction au CO2 supercritique et Metabarcoding . SITE Web : <https://cosmeticobs.com/fr/articles/publications-46/extraction-au-co2-supercritique-et-metabarcoding-3524> Consulté Le 22 avril 2024.
- [117] Boumalha M., et Rebahi N., (2016). "Evaluation de quelque activités biologique de l'huile essentielle de Gingembre *Zingiber officinale*", Mémoire de Master, Université de Blida.
- [118] Zahri S., (2020), "Influence des différentes méthodes d'extraction sur le rendement et l'activité antioxydante des extraits de gingembre « *Zingiber officinale*». Mémoire de Master, Université d'Ain-Temouchent.
- [119] Reghaissia I., (2020). "Extraction et caractérisation de l'huile essentielle de l'Eucalyptus Globulus: Application comme insecticide", Mémoire de Master, Université de Guelma.
- [120] Langner, E., Greifenberg, S., & Gruenwald, J. (1998). "Ginger: history and use". *Advances in therapy*, 15(1), 25-44.
- [121] Braga, M. E., Moreschi, S. R., & Meireles, M. A. A. (2006). "Effects of supercritical fluid extraction on *Curcuma longa* L. and *Zingiber officinale* R. starches". *Carbohydrate polymers*, 63(3), 340-346.
- [122] Nasibi, M., Mohammady, M., Ashrafi, A., Khalaji, A. A. D., Moshrefifar, M., & Rafiee, E. (2014). "Nanosized scale roughness and corrosion protection of mild steel in

- hydrochloric acid solution and in the presence of Turmeric (*Curcuma Longa*) Extract as a green corrosion inhibitor: FTIR, polarization, EIS, SEM, EDS, AFM studies, and neural network modeling". *Journal of Adhesion Science and Technology*, 28(20), 2001-2015.
- [123] Subramanian, A. K., Arumugam, S., Mallaiya, K., & Subramaniam, R. (2013). "Synergistic effect on corrosion inhibition efficiency of ginger affinale extract in controlling corrosion of mild steel in acid medium". *Journal of the Korean Chemical Society*, 57(6), 672-676.
- [124] Ghasemzadeh, A., Jaafar, H. Z., & Rahmat, A. (2010). "Elevated carbon dioxide increases contents of flavonoids and phenolic compounds, and antioxidant activities in Malaysian young ginger (*Zingiber officinale* Roscoe.) varieties". *Molecules*, 15(11), 7907-7922.
- [125] Banerjee, S., Mullick, H. I., Banerjee, J., & Ghosh, A. (2011). "Zingiber officinale: 'a natural gold". *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 2 (1), 283-294.
- [126] Profils d'huiles : le gingembre (7 décembre 2017) [Profils d'huiles : Le gingembre | Phytochemia](#) . Site web, consulté le : 28 Avril 2024
- [127] Bouzabata, A., (2015). "Contribution à l'étude d'une plante médicinale et aromatique *Myrtus Communis*", Thèse de Doctoral, Université de Badji-Mokhtar, Annaba, Algérie.
- [128] Rabiai, M. (2014). "Étude physicochimique et évaluation de l'activité biologique d'une huile essentielle et l'extrait aqueux d'Eucalyptus globulus de la région. M'SILA". Mémoire de Master, Université de Msila.
- [129] Azzedine N., .Nadji T., (2017). "Evaluation de l'activité antibactérienne des huiles essentielles d'une plante médicinale de la famille des Euphorbiaceas". Mémoire de Master. Université de Boumerdes (Algérie).
- [130] Cincotta, F., Verzera, A., Tripodi, G., & Condurso, C. (2015). "Determination of Sesquiterpenes in Wines by HS-SPME Coupled with GC-MS". *Chromatography*, 2(3), 410-421.
- [131] Khihel R., Khelifa S., (2023). "Effet des extraits successifs de déférentes concentrations méthanoliques sur les activités biologiques d'Eucalyptus globulus labil". Mémoire de Master, Université de Mila
- [132] Bendjamaa I., Krabsi M., (2019). "Contribution à l'étude de l'activité antioxydante, antimicrobienneet anti-enzymatique des extraits foliaires de l'espèce: Eucalyptus globulus labill" , Mémoire de Master, Université de Constantine.
- [133] Rira, M. (2019). "Les tanins hydrolysables et condensés: une piste pour la réduction de la production du méthane entérique par les ruminants en milieu tropical", Thèse de Doctoral, Université Clermont Auvergne, France.

- [134] Paris M., Hurabielle M., (1981), "Abrégé de matière médicale. Pharmacognosie". Tome 1 Ed. Masson, Paris. France. 339 p.
- [135] Muanda, F. N. (2010). "Identification de polyphénols, évaluation de leur activité antioxydante et étude de leurs propriétés biologiques". Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, France.
- [136] Badiaga, M. (2011). "Etude ethnobotanique, phytochimique et activités biologiques de *Nauclea Latifolia* Smith une plante médicinale africaine récoltée au Mali", Thèse de Doctorat, Université de Bamako.
- [137] Mauro, N. M. (2006). "Synthèse d'alcaloïdes biologiquement actifs : la (+)-anatoxine-a et la -camptothécine", Thèse de Doctorat, Université Grenoble, France.
- [138] Fettah A., (2019). "Étude phytochimique et évaluation de l'activité biologique (antioxydante - antibactérienne) des extraits de la plante *Teucrium polium* L. sous espèce *Thymoides* de la région Beni Souik, Biskra", Thèse de Doctorat, Université de Biskra.
- [139] Shuichi O., Yoko K., Yoshihisa A., (2004), " Biotransformation of (-)-catechin by plant cultured cells of *Eucalyptus perriniana*", *Plant Biotechnology* 21(5), 407-409.
- [140]. Moreau, P. (2012). "Etude des interactions entre Eu (III) et des particules d'alumine en présence d'acides phénoliques", Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, France.
- [141] Al-Fakih, A. M., Aziz, M., & Sirat, H. M. (2015). "Turmeric and ginger as green inhibitors of mild steel corrosion in acidic medium". *Journal of Materials and Environmental Science*, 6(5), 1480-1487.
- [142] Gadow, H. S., & Motawea, M. M. (2017). "Investigation of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by using ginger roots extract". *RSC advances*, 7(40), 24576-24588.
- [143] Fidrusli, A., Suryanto, & Mahmood, M. (2018, January). "Ginger extract as green corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution". In *IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 290, p. 012087). IOP Publishing.
- [144] El-Sabbah, M. M. B., Khalil, H. F. Y., Mahross, M. H., Mahran, B. N. A., & Gomaa, A. Z. (2015). "Aqueous extract of ginger as green corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution". *molecules*, 6 (6), 1502-1508.
- [145] Liu, Y., Song, Z., Wang, W., Jiang, L., Zhang, Y., Guo, M., ... & 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.
- [146] Fouda, A. E. A. S., Nazeer, A. A., Ibrahim, M., & Fakih, M. (2013). "Ginger extract as green corrosion inhibitor for steel in sulfide polluted salt water". *Journal of the Korean Chemical Society*, 57(2), 272-278.

- [147] Narenkumar, J., Parthipan, P., Usha Raja Nanthini, A., Benelli, G., Murugan, K., & Rajasekar, A. (2017). "Ginger extract as green biocide to control microbial corrosion of mild steel". *3 Biotech*, 7 (133), 1-11.
- [148] Loto, R. T., Alagbe, E., & Busari, A. (2023). "Data analysis of the corrosion protection behavior of ginger, tea tree and grapefruit essential oil extracts on low carbon steel in H₂SO₄ solution". *Materials Today: Proceedings*, 80, 1408-1412.
- [149] Loto, R. T., & Solomon, M. M. (2023). "Application of ginger and grapefruit essential oil extracts on the corrosion inhibition of mild steel in dilute 0.5 M H₂SO₄ electrolyte". *Scientific African*, 19, e01489.
- [150] Abdulkhaleq, L. G. (2013). "The inhibitive effect of eucalyptus camaldulenis leaves extract on the corrosion of low carbon steel in hydrochloric acid". *Journal of engineering and sustainable development*, 17(3), 169-185.
- [151] Gassama, D., Diagne, A. A., Yade, I., Fall, M., & Faty, S. (2015). "Investigations on the corrosion of constructional steels in different aqueous and simulated atmospheric environments". *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 29(2), 299-310.
- [152] Desai, P. S., Desai, F., Patel, A., & Parmar, B. (2023). "Anticorrosive properties of Eucalyptus (Nilgiris) leaves extract on 2S grade aluminium in acid solutions". *Applied Surface Science Advances*, 16, 100414.
- [153] Cisse, K., Gassama, D., Thiam, A., Ndiaye, E. B., Gueye, M. T., & Fall, M. (2021). "Comparative study of S235 steel corrosion inhibition by Eucalyptus camaldulensis and Cyperus rotundus essential oils in hydrochloric acid solution". *American Journal of Physical Chemistry*, 10(1), 6-15.
- [154] Trimeche, M., Etteyeb, N., Romane, A., & Romdhane, M. (2019). "Total phenolic content, antioxidant and anticorrosive activities of Olea europaea L. and Eucalyptus globulus cultivated in Tunisian arid zones on steel rebar's in alkaline chloride solution". *International Journal of Electrochemical Science*, 14(8), 7529-7547.
- [155] Tabatabaeiajd M., Bahlakeh G., A. Dehghani A., Ramezanzadeh B., M Ramezanzadeh M., (2019). " Combined molecular simulation, DFT calculation and electrochemical studies of corrosion protection of mild steel against NaCl solution using aqueous molecules of eucalyptus leaf extract linked to zinc ions", *Journal of Molecular Liquids*, 294:111550
- [156] Haldhar, R., & Prasad, D. (2020). "Corrosion resistance and surface protective performance of waste material of Eucalyptus globulus for low carbon steel". *Journal of Bio-and Tribo-Corrosion*, 6(2), 48-61.
- [157] Abdel-Gaber, A. M., Rahal, H. T., & Beqai, F. T. (2020). "Eucalyptus leaf extract as a eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric and phosphoric acid solutions". *International Journal of Industrial Chemistry*, 11, 123-132.