

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة أبي بكر بلقايد - تلمسان

Université Aboubakr Belkaïd – Tlemcen –

Faculté de TECHNOLOGIE



THESE

Présentée pour l'obtention du **grade de DOCTORAT 3^{ème} Cycle**

En : Génie Civil

Spécialité : Eau et ouvrages dans leur environnement

Option : Matériaux

Par : BRIXI Nezha Khedoudja

Sujet

**LES INHIBITEURS DE CORROSION VERTS APPLIQUES AUX OUVRAGES EN
BETON ARME SOUMIS AU MILIEU MARIN AGRESSIF**

Soutenue publiquement, le 06/07/2022, devant le jury composé de

M ^f GHOMARI Fouad	Professeur	Univ. Tlemcen	Président
M ^f BEZZAR Abdelillah	Professeur	Univ. Tlemcen	Directeur de thèse
M ^{me} SAIL Latefa	Professeur	Univ. Tlemcen	Co- Directeur de thèse
M ^f MOULI Mohamed	Professeur	ENPO Oran	Examineur
M ^{me} DAHOU Zohra	Professeur	Univ. BECHAR	Examineur

Année universitaire 2021-2022

REMERCIEMENTS

C'est avec grand respect et gratitude que je transmets mes vifs remerciements à tous ceux qui m'ont aidé à avoir l'opportunité de réaliser ma thèse dans de si bonnes conditions particulièrement dans le laboratoire Eau et Ouvrages dans leur Environnement de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Je tiens à remercier particulièrement mon directeur de thèse, Monsieur BEZZAR Abdelillah, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de m'encadrer, de m'avoir fait confiance et de m'avoir donné la chance de bénéficier de ses connaissances scientifiques et ses conseils. Je lui adresse également mes remerciements distingués de m'avoir consacré son temps précieux, son soutien, et son enthousiasme. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je suis particulièrement reconnaissante à Madame SAIL Latefa, Professeur à l'Université de Tlemcen, mon co-directeur de thèse, pour sa compétence scientifique, son aide continue, ses précieux conseils, sa gentillesse et sa générosité. Je tiens à lui exprimer mon respect et mes vifs remerciements.

Mes sincères remerciements à Monsieur AÏT-MOKHTAR Abdelkarim, Professeur à l'Université de la Rochelle, qui m'a permis d'effectuer un stage au sein de son laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) pour réaliser les essais d'analyse de surface. Je tiens aussi à le remercier infiniment pour sa collaboration dans la rédaction de l'article de publication. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour ses qualités scientifiques et humaines.

Je remercie énormément Monsieur CHERIF Rachid, Docteur à l'Université de la Rochelle, pour son aide si précieuse, pour sa collaboration et pour ses remarques constructives qui ont permis d'améliorer mes connaissances et de faire progresser la rédaction de la publication. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Que Monsieur GHOMARI Fouad, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait le grand honneur d'accepter la présidence de Jury, trouve ici l'expression de mes remerciements distingués.

Mes sincères remerciements à Monsieur MOULI Mohamed, Professeur à l'Ecole nationale polytechnique d'Oran et à Madame DAHOU Zohra, Professeur à l'Université de Béchar, d'avoir aimablement accepté d'analyser et examiner cette thèse.

Enfin je présente mes remerciements les plus distingués à tous les techniciens du laboratoire Génie Civil de la Faculté de Technologie et à mes collègues de l'Université de Tlemcen avec qui j'ai passé des moments agréables.

DÉDICACES

À mes très chers parents

À mon mari

À mes enfants Malik & Lilya

À mes frères & sœurs

À mon neveu Selim

RÉSUMÉ

L'extrait de feuilles de henné (EFH) et ses principaux dérivés, la lawsone et l'acide gallique ainsi que l'acide ascorbique ont été examinés dans ce travail comme inhibiteurs de corrosion verts. La première étape consiste à déterminer l'efficacité de l'extrait de feuilles de henné, de la lawsone, de l'acide gallique et de l'acide ascorbique sur l'inhibition de la corrosion de l'acier dans une solution simulant les pores de béton contenant 0,5 M en NaCl. Pour ce faire, des méthodes de mesures gravimétriques et électrochimiques comme le potentiel de circuit ouvert (PCO), la polarisation potentiodynamique (PPD), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la résistance à la polarisation ont été appliquées. En outre, la microscopie électronique à balayage (MEB) environnemental, couplée à la microanalyse par rayons X à dispersion d'énergie, a été réalisée pour étudier la morphologie de la surface de l'acier immergé dans la solution simulant les pores de béton contenant les différents inhibiteurs verts testés.

Les résultats trouvés mettent en évidence un effet synergique de la lawsone et de l'acide gallique dans l'extrait de feuille de henné résultant d'une formation d'une couche protectrice à la surface de l'acier par la formation de complexes inhibiteur-métal. L'extrait de feuille de henné (EFH) et l'acide gallique agissent comme des inhibiteurs de corrosion anodiques et la Lawsone se comporte comme un inhibiteur de type mixte. Ces inhibiteurs sont adsorbés sur la surface de l'acier par chimisorption selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'efficacité maximale d'inhibition est d'environ 93% obtenue à 0,2 g/L en EFH, ce qui représente une efficacité supérieure à celle de la Lawsone et de l'acide gallique. Par ailleurs, l'acide ascorbique a présenté une efficacité inhibitrice maximale de 88,96 % à une concentration optimale de 0,1 g/L. Il convient de noter que l'acide ascorbique présente une inhibition de type anodique; son adsorption sur la surface de l'acier se produit par chimisorption, selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir par la formation de composés chélatés avec l'ion Fe^{2+} .

Dans un second temps, l'effet préventif et réparateur de l'extrait de feuilles de henné et de l'acide ascorbique sur la corrosion des barres d'armature en acier immergées dans la solution simulant les pores de béton exposées à différentes concentrations en chlorures a été étudié au moyen de mesures par des méthodes électrochimiques telles que le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p). Les résultats obtenus mettent en évidence que l'effet préventif de l'inhibiteur de l'extrait de feuille de henné et de l'acide ascorbique ajouté à leur concentration optimale a été confirmé par le déplacement du seuil de l'initiation de la corrosion de 0,05M à 0,2M en NaCl. L'effet réparateur d'extrait de feuille de henné et d'acide ascorbique dans la solution simulant les pores de béton contenant des chlorures a été confirmé par le déplacement des valeurs de E_{corr} et R_p d'un état de corrosion très élevé à un état de corrosion intermédiaire.

Finalement, l'ajout de l'extrait de feuille de henné et de l'acide ascorbique à l'eau de gâchage du mortier a retardé l'initiation de la corrosion des barres d'acier noyées dans le mortier exposé à 0,5 M en NaCl par rapport à l'échantillon de mortier de référence. L'influence de ces deux inhibiteurs testés sur les performances mécaniques mortier a été évaluée.

Mots clés : Inhibiteur de corrosion vert, Extrait de feuille de henné, Lawsone, Acide gallique, Acide ascorbique, Armature, Béton, NaCl

ABSTRACT

Henna leaves extract (HLE) and its main derivatives, Lawsone and gallic acid as well as ascorbic acid were examined in this work as green corrosion inhibitors. The first step is to determine the effectiveness of henna leaves extract, Lawsone, gallic acid and ascorbic acid on the corrosion inhibition of steel samples in the simulated concrete pore solution containing 0.5 M NaCl. For this purpose, gravimetric and electrochemical measurement methods such as open circuit potential (OCP), potentiodynamic polarization (PDP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization resistance were carried out. In addition, environmental scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray microanalysis was performed to study the surface morphology of steel immersed in simulated concrete pore solution containing the tested green inhibitors.

The results highlight a synergistic effect of lawsone and gallic acid in henna leaves extract that results the formation of a protective layer on the steel surface through the development of inhibitor-metal complexes. Henna leaves extract (HLE) and gallic acid acts as anodic corrosion inhibitors and Lawsone behaves as a mixed type. These inhibitors are adsorbed onto the steel surface by chemisorption according to the Langmuir adsorption isotherm. The maximum inhibition efficiency is about 93% obtained at 0.2 g/L of HLE, which is higher than Lawsone and gallic acid. On the other hand, ascorbic acid exhibited a maximum inhibition efficiency of 88.96% at the optimum concentration of 0.1 g/L. It should be noted that ascorbic acid exhibits anodic type inhibition; its adsorption on the steel surface occurs by chemisorption, according to the Langmuir adsorption isotherm by the formation of chelated compounds with Fe^{2+} ion.

In a second step, the preventive and reparative effect of henna leaves extract and ascorbic acid on the corrosion of steel reinforcing bars immersed in simulated concrete pore solution exposed to different chloride concentrations was studied by electrochemical measurements such as corrosion potential (E_{corr}) and polarization resistance (R_p). The results obtained show that the preventive effect of henna leaves extract and ascorbic acid at their optimal concentration was confirmed by the threshold shift of the corrosion initiation from 0.05M to 0.2M of NaCl. The reparative effect of henna leaves extract and ascorbic acid in simulated concrete pore solution containing chlorides was demonstrated by increasing E_{corr} and R_p from very high corrosion state to intermediate one.

Finally, it was concluded that the addition of henna leaves extract and ascorbic acid to the mortar mixing water delayed the initiation of corrosion steel bars embedded in mortar exposed to 0.5 M NaCl compared to the reference mortar sample. The influence of these two tested inhibitors on the mortar was evaluated.

Keywords: Green Corrosion Inhibitor, Henna Leaves Extract, Lawsone, Gallic Acid, Ascorbic Acid, Steel reinforcement, Concrete, NaCl

ملخص

تمت دراسة مستخلص أوراق الحناء (EFH) ومشتقاته الرئيسية لآسوسون وحمض الغاليك وكذلك حمض الأسكوربيك كمثبطات خضراء للتآكل في البحث الحالي. تتمثل الخطوة الأولى في تحديد فاعلية مستخلص أوراق الحناء ولآسوسون وحمض الغاليك وحمض الأسكوربيك في تثبيط تآكل الحديد في محلول مشابه لمسام الخرسانة التي تحتوي على 0.5 مول كلوريد الصوديوم. للقيام بذلك ، تم تطبيق طرق قياس الجاذبية وقياسات كهروكيميائية مثل قدرة الدائرة المفتوحة (OPC) ، الاستقطاب الديناميكي الفعال (PPD) ، التحليل الطيفي الكهروكيميائي (EIS) ومقاومة الاستقطاب. بالإضافة إلى ذلك ، تم إجراء الفحص المجهر الإلكتروني للمسح البيئي (SEM) ، إلى جانب التحليل المجهر للأشعة السينية للطاقة ، لدراسة التشكل السطحي للفولاذ المغمور في المحلول الذي يحاكي مسام الخرسانة التي تحتوي على مثبطات خضراء مختلفة تم اختبارها. أظهرت النتائج تأثيرًا مشتركًا للآسوسون وحمض الغاليك في مستخلص أوراق الحناء مما أدى إلى تكوين طبقة واقية على سطح الفولاذ عن طريق تكوين مادة مثبطة - معدن. يعمل مستخلص أوراق الحناء (EFH) وحمض الغاليك كمثبطات تآكل أنوديكية ويعمل للآسوسون كمثبط من نوع مشترك. يتم امتصاص هذه المثبطات على سطح الفولاذ عن طريق الامتصاص الكيميائي وفقًا لميزان امتصاص لانجموير. تبلغ كفاءة التثبيط القصوى حوالي 93 ٪. تم الحصول عليها عند 0.2 جم / لتر من EFH ، مما يمثل كفاءة أعلى من كفاءة الآسوسون وحمض الغاليك. من ناحية أخرى ، أظهر حمض الأسكوربيك كفاءة مثبطة قصوى قدرها 88.96 ٪ بتركيز 0.1 جم / لتر. وتجدر الإشارة إلى أن حمض الأسكوربيك يظهر تثبيطًا شبيهًا بأنوديكية ؛ يحدث امتزازه على سطح الفولاذ عن طريق الامتصاص الكيميائي ، وفقًا لميزان امتصاص لانجموير عن طريق تكوين مركبات مع أيون Fe^{2+} ، تمت دراسة التأثير الوقائي والترميمي لمستخلص أوراق الحناء وحمض الأسكوربيك على تآكل قضبان التسليح الفولاذية المغمورة في المحلول الذي يحاكي مسام الخرسانة المعرضة لتركيزات مختلفة من الكلوريد من خلال القياسات بالطرق الكهروكيميائية مثل إمكانية التآكل (Ecorr) والاستقطاب المقاومة (Rp). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن التأثير الوقائي لمستخلص أوراق الحناء وحمض الأسكوربيك المضاف بتركيزهما الأمثل قد تم تأكيده من خلال إزاحة عتبة بدء التآكل من 0.05 M إلى 0.2 M من NaCl . تم تأكيد التأثير الترميمي لمستخلص أوراق الحناء وحمض الأسكوربيك في المحلول الذي يحاكي مسام الخرسانة المحتوية على الكلوريدات من خلال تحويل قيم Ecorr و Rp من حالة تآكل عالية جدًا إلى حالة تآكل وسيطة .

أخيرًا ، أدت إضافة مستخلص أوراق الحناء وحمض الأسكوربيك إلى ماء خلط الملاط إلى تأخير بدء تآكل القضبان الفولاذية المغمورة في الملاط المعرضة لـ 0.5 مول كلوريد الصوديوم مقارنة بعينة الملاط المرجعية. تم تقييم تأثير هذين المثبتين المختبرين على القياسات الميكانيكية للملاط.

الكلمات المفنحية: مثبط التآكل الأخضر ، مستخلص أوراق الحناء ، لآسوسون ، حمض الجاليك ، حمض الأسكوربيك ، الحديد ، الخرسانة ، كلوريد الصوديوم.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE 1 : CORROSION DES ARMATURES DU BÉTON SOUMIS AUX MILIEUX MARINS : TRAITEMENT AUX INHIBITEURS VERTS.....	6
1.1 Introduction.....	6
1.2 Généralités sur la corrosion.....	6
1.2.1 Les causes de la corrosion.....	6
1.2.2 Corrosion des aciers dans les milieux marins.....	8
1.2.3 Solutions contre la corrosion.....	10
1.3 Inhibiteurs de corrosion.....	12
1.3.1 Inhibiteurs de corrosion organiques verts.....	14
1.3.2 Mécanisme d'action des inhibiteurs de corrosion organiques verts sur l'armature d'acier..	14
1.3.3 Les groupes fonctionnels actifs des inhibiteurs de corrosion organiques verts.....	15
1.3.4 Les Classes des inhibiteurs de corrosion verts.....	17
1.4 Inhibiteurs de corrosion verts à base d'extraits de plantes.....	18
1.4.1 Préparation d'extraits de plantes.....	18
1.4.2 Synthèse des travaux effectués sur les inhibiteurs verts.....	20
1.5 Conclusion.....	32
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES D'ÉVALUATION DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DES ARMATURES DU BÉTON.....	34
2.1 Introduction.....	34
2.2 Evaluation de l'efficacité d'inhibiteur par mesure gravimétrique (Perte en masse).....	34
2.3 Evaluation de l'efficacité d'inhibiteur par mesures électrochimiques.....	35
2.3.1 Potentiel à Circuit Ouvert (PCO).....	35
2.3.2 Les mesures de polarisation potentiodynamique (PPD).....	38
2.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	40
2.3.4 Résistance de polarisation linéaire (RPL).....	44
2.4 Isothermes d'adsorption des inhibiteurs de corrosion verts.....	46
2.5 Analyse de surface.....	48
2.6 Conclusion.....	54
CHAPITRE 3 : MATÉRIAUX ET MÉTHODES.....	56
3.1 Introduction.....	56
3.2 Matériaux utilisés et milieux d'étude.....	56
3.2.1 L'acier.....	56
3.2.2 Les inhibiteurs testés.....	56
3.2.3 Milieux d'étude.....	58
3.2.3.1 Solution employée.....	58

3.2.3.2 Mortiers utilisés	58
3.2.3.3 Formulation des différents mortiers étudiés	59
3.3 Evaluation de l'inhibition de la corrosion dans la solution simulant les pores de béton.....	60
3.3.1 Détermination de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs testés	60
3.3.1.1 Etude gravimétrique (mesure de perte en masse).....	60
3.3.1.2 Mesures électrochimiques	62
i. L'acier immergé dans la solution d'étude	62
ii. Les méthodes de mesure	63
3.3.1.3 Analyse de surface par microscopie électronique à balayage environnemental.....	64
3.4 Etude préventive et réparatrice contre la corrosion des barres d'acier immergées dans la solution d'essai contenant l'inhibiteur	64
3.5 Evaluation de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le mortier	65
3.5.1 L'électrode de travail.....	65
3.5.2 Mesures électrochimiques dans le mortier : Potentiel de corrosion et résistance de polarisation	65
3.5.3 Effets des inhibiteurs testés sur les propriétés du mortier	66
3.5.3.1 Caractérisation du mortier à l'état frais à l'œil nu.....	66
3.5.3.2 Caractérisation du mortier à l'état durci.....	67
3.5.3.3 Porosité accessible à l'eau.....	67
3.5.3.4 Absorption capillaire	67
3.5.3.5 Résistance à la compression	68
3.6 Conclusion.....	69
CHAPITRE 4 : ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER DANS UN MILIEU SIMULANT LES PORES DE BETON CONTAMINE PAR LES CHLORURES	71
4.1 Introduction	71
4.2 Etude des efficacités inhibitrices des produits testés.....	71
4.2.1 Mesures gravimétriques : Perte de masse.....	71
4.2.2 Mesures électrochimiques	73
4.2.2.1 La polarisation potentiodynamique (PPD)	73
4.2.2.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	77
4.3 Isothermes d'adsorption	83
4.4 Analyses de surface	86
4.5 Mécanisme d'inhibition.....	88
4.6 Etude comparative.....	90
4.7 Conclusion.....	93
CHAPITRE 5 : EFFET PREVENTIF ET/OU REPARATEUR DES INHIBITEURS ÉTUDIÉS DANS LES MILIEUX CIMENTAIRES CONTAMINÉS PAR LES CHLORURES	96
5.1 Introduction	96
5.2 Effet préventif des inhibiteurs dans une solution simulant les pores du béton.....	96
5.3 Effet réparateur des inhibiteurs dans une solution simulant les pores du béton.....	100

5.4 Traitement de la corrosion des barres d'armatures d'acier noyées dans le mortier contenant l'inhibiteur	103
5.4.1 Effet sur les propriétés mécaniques et de durabilité	103
5.4.1.1 Résistance à la compression et porosité accessible à l'eau	103
5.4.1.2 Absorption capillaire de l'extrait de feuille de henné et de l'acide ascorbique	106
5.4.2 Effet préventif de l'EFH et l'acide ascorbique dans les échantillons de mortier	109
5.5 Récapitulatif et constat	112
5.6 Conclusion.....	113
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	115
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	118

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Causes de la corrosion des métaux et alliages(Raja et al., 2016).....	7
Figure 1.2 : Les coûts de la corrosion (Goni and Mazumder, 2019b).....	7
Figure 1.3 : Représentation schématique du processus de corrosion	9
Figure 1.4 : Représentation schématiques des différentes méthodes de protection contre la corrosion des armatures dans le béton	11
Figure 1.5 : Classifications des inhibiteurs de corrosion souvent utilisés dans le béton armé	13
Figure 1.6 : Schéma représentatif des groupes fonctionnels actifs des inhibiteurs verts les plus fréquemment trouvés dans la littérature	16
Figure 1.7 : Diagramme du processus d'extraction des plantes à l'aide du solvant	19
Figure 1.8 : Différents types de substances phytochimiques extraites à partir des solvants aqueux, éthanol et méthanol (Cowan, 1999).....	20
Figure 2.1 : Variation du potentiel du circuit ouvert (OCP) en présence de NaCl avec différents extraits d'arbre comme l'inhibiteur (Etteyeb and Nóvoa, 2016).....	36
Figure 2.2 : les courbes de polarisation (droite de Tafel)(Hassoune, 2018).....	38
Figure 2.3 : Courbe de polarisation potentiodynamique d'un acier immergé dans une solution simulant les pores contaminée en NaCl avec et sans Extrait de farine de gluten (Zhang et al., 2019b)	40
Figure 2.4 : (a) Diagrammes Nyquist obtenus par (EIS) avec et sans extrait de Feuilles du rosier de Damas à différentes concentrations (b) circuit électrique équivalent (Anitha et al., 2019)	41
Figure 2.5 : Evolution de la densité de courant mesuré par (LPR) dans une SSPB à concentration croissante de chlorures, (A sans inhibiteur), (B1, B2 et B3 avec 1, 2 et 3 % Extrait de Gingembre), (C1, et C2 1 et 2% Extrait d'Algue) et (D1, et D2 1 et 2 % Nitrite de Calcium) (Liu et al., 2019)	45
Figure 2.6 : Évolution de la résistance de polarisation de l'armature dans les bétons testés, en fonction de la durée d'exposition aux chlorures (Hassoune, 2018).....	45
Figure 3.1 : Structure chimique (a)Lawsonne , (b) Acide gallique (Kumar et al., 2018) et (c) Acide ascorbique....	57
Figure 3.2 :(a) Pièce utilisé, (b) Polisseuse électrique	61
Figure 3.3 : Dispositif expérimental des mesures gravimétriques ; (a) bécher contenant la pièce, (b) bain-marie thermostaté.....	61
Figure 3.4 : l'électrode de travail pour les mesures électrochimiques dans la solution d'étude.....	63
Figure 3.5 : (a) dispositif expérimental, (b) cellule électrochimique	63
Figure 3.6 : l'électrode de travail pour les mesures électrochimiques insérée dans le mortier.....	65
Figure 3.7 : Cellule électrochimique du mortier	66
Figure 3.8 : Les différentes étapes pour déterminer la porosité accessible à l'eau : (a) séchage à l'étuve, (b) saturation sous vide et (c) pesée hydrostatique	67
Figure 3.9 : Image représentative de la procédure d'absorption d'eau.....	68
Figure 3.10 : Image sur essai de compression.....	69
Figure 4.1 : La progression de la vitesse de corrosion d'acier au carbone et de l'efficacité inhibitrice des produits testés: (a) Extrait de feuilles de henné, (b) Lawsonne, (c) Acide gallique, et (d) Acide ascorbique	72
Figure 4.2 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone immergé dans la solution simulant les pores de béton contenant 0,5M en NaCl avec et sans (a) Extrait de feuille de henné, (b) Lawsonne, (c) acide gallique, et (d) acide ascorbique	74

Figure 4.3 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone immergé dans la SSPB contenant 0,5M en NaCl avec et sans (a) Extrait de feuille de henné, (b) Lawsonsone, (c) acide gallique et (d) acide ascorbique	78
Figure 4.4 : Circuit électrique équivalent (CEE).....	78
Figure 4.5 : Diagrammes Bode angle de phase-fréquence pour (a) Extrait de feuille de henné, (b) Lawsonsone, (c) Acide gallique et (d) acide ascorbique dans la solution simulant les pores de béton contenant 0,5M de NaCl	82
Figure 4.6 : Diagrammes de Bode Impédance-fréquence pour (a) Extrait de feuille de henné, (b) Lawsonsone, (c) Acide gallique et (d) acide ascorbique dans la solution simulant les pores de béton contenant 0,5M de NaCl	83
Figure 4.7 : Isotherme de Langmuir pour l'acier en présence d'EFH, Lawsonsone, acide gallique et acide ascorbique	84
Figure 4.8 : Image MEB et spectre EDX de l'acier immergé dans la solution simulant les pores de béton sans inhibiteur	86
Figure 4.9 : Image MEB et spectre EDX de l'acier immergé dans la solution simulant les pores de béton avec EFH	87
Figure 4.10 : Image MEB et spectre EDX de l'acier immergé dans la solution simulant les pores de béton avec Lawsonsone	87
Figure 4.11 : Image MEB et spectre EDX de l'acier immergé dans la solution simulant les pores de béton avec acide gallique	87
Figure 4.12 : Schéma représentatif de la protection contre la corrosion avec les inhibiteurs testés	90
Figure 4.13 : Comparaison des taux des efficacités inhibitrices obtenues par la méthode de perte de masse (PM), polarisation potentiodynamique (PPD) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour (a)Extrait de feuille de henné (EFH), (b) Acide ascorbique (AA)	91
Figure 5.1 : Effet de l'inhibiteur extrait de feuille de henné (EFH) sur les propriétés électrochimiques des barres d'acier immergées dans la SSPB avec et sans NaCl et/ou EFH	98
Figure 5.2 : Effet de l'acide ascorbique sur les propriétés électrochimiques des barres d'acier immergées dans la SSPB avec et sans NaCl et/ou acide ascorbique	99
Figure 5.3 : Effet réparateur de l'extrait de feuilles de henné dans une SSPB contenant 0,05M NaCl avec et sans 0,2g/L EFH: (a) potentiel de corrosion ; (b) résistance à la polarisation	101
Figure 5.4 : Effet réparateur de l'acide ascorbique dans SSPB contenant 0,05M NaCl avec et sans 0,1g/L d'acide ascorbique	102
Figure 5.5 : (a) la résistance à la compression et la (b) porosité à l'eau des mortiers utilisés avec et sans EFH dans le mélange d'eau après 28 jours de durcissement	104
Figure 5.6 : (a) porosité à l'eau, (b) résistance à la compression des mortiers utilisés avec et sans acide ascorbique dans l'eau de gâchage après 28 jours de cure	105
Figure 5.7 : Evaluation de l'absorption capillaire pour les échantillons de mortier mélangés avec les différentes concentrations en EFH et Acide ascorbique.....	107
Figure 5.8 : Absorption capillaire : (a) de l'EFH et (b) de l'acide ascorbique	108
Figure 5.9 : Effet de l'extrait de feuilles de henné sur l'évolution dans le temps des propriétés électrochimiques de barres d'acier insérées dans un mortier contenant 0,5M NaCl	111
Figure 5.10 : Effet de l'acide ascorbique sur l'évolution dans le temps des propriétés électrochimiques de barres d'acier insérées dans un mortier contenant 0,5MNaCl	112

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Synthèse bibliographique des différents inhibiteurs de corrosion verts appliqués dans le milieu acide et alcalin	23
Tableau 2.1 : Probabilité de l'état de corrosion de l'acier dans le béton(ASTM C876-99, 1999, Sideris and Savva, 2005).....	36
Tableau 2.2 : Synthèse résumant quelques travaux de littérature utilisant le potentiel à circuit ouvert (PCO) en appliquant des inhibiteurs de corrosion verts sur des barres d'acier dans un milieu alcalin contaminé par les chlorures.....	37
Tableau 2.3 : Synthèse résumant quelques travaux de littérature utilisant la technique de PPD en appliquant des inhibiteurs de corrosion verts sur des barres d'acier dans des solutions simulant les pores du béton (SSPB) contaminés par les chlorures	39
Tableau 2.4 : Les circuits électriques équivalents utilisés traduisant la réponse du diagramme d'impédance électrochimique en milieu alcalin	43
Tableau 2.5 : Valeurs R_p pour différentes conditions de corrosion (Millard et al., 2001, Wang et al., 2017).....	44
Tableau 2.6 : Principaux modèles d'isothermes d'adsorption.....	47
Tableau 2.7 : Synthèse des différents modèles d'isotherme d'adsorption des inhibiteurs de corrosion vert et leurs modes d'action à la surface de l'acier	48
Tableau 2.8 : Synthèse bibliographique des analyses de microscopie à balayage électronique (MEB) et/ou leurs spectres EDX de différents inhibiteurs utilisés dans milieu simulant les pores de béton contaminé par des chlorures	51
Tableau 3.1 : Composition Chimique de l'acier utilisé.....	56
Tableau 3.2 : Composition de la solution d'étude.....	58
Tableau 3.3 : Composition chimique, et caractéristiques physiques du ciment CEM II/A-42.5	59
Tableau 3.4 : Composition des différentes séries de mortiers.....	60
Tableau 4.1 : Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone immergé dans la solution SSPB contenant 0,5M en NaCl avec et sans l'ajout de l'Extrait de feuille de henné et ses dérivés	75
Tableau 4.2 : Paramètres d'impédance de l'acier au carbone dans la SSPB contenant 0,5M en NaCl avec et sans Extrait de feuille de henné, Lawsone, acide gallique et acide ascorbique	81
Tableau 4.3 : Paramètres d'adsorption de Langmuir des inhibiteurs testés	85
Tableau 4.4 : Une Comparaison des performances d'EFH et de l'acide ascorbique avec d'autres inhibiteurs de corrosion récemment étudiés dans le même milieu d'étude.....	92

PRINCIPALES NOTATIONS

EFH	extrait de feuille de henné
AA	acide ascorbique
PCO	potentiel à circuit ouvert
PPD	polarisation potentiodynamique
SIE	spectroscopie d'impédance électrochimique
RPL	résistance à la polarisation linéaire
MEB	microscope à balayage électronique
EDX	énergie à dispersion par rayon X
ASTM	American Society for Testing and Materials
NACE	National Association of Corrosion Engineers
PIB	produit intérieur brut mondial
ENG	entreprise nationale des granulats
EOLE	Laboratoire Eau et Ouvrages dans Leur Environnement
ASCE	American Society of Civil Engineering
SSPB	solution simulant les sores de béton
PM	perte de Masse
N	azote
O	oxygène
P	phosphore
S	soufre
EI	efficacité inhibitrice
E_{corr}	potentiel de corrosion
R_p	résistance à la polarisation
M	Mol/L
m_1	masse de l'échantillon avant immersion
m_2	masse de l'échantillon après immersion
S	surface d'acier exposée
ρ	densité de l'échantillon métallique
t	temps d'immersion de l'échantillon dans la solution
$V_{0\text{corr}}$	taux de corrosion sans inhibiteur
V_{corr}	taux de corrosion avec inhibiteur
ECS	électrode au calomel saturé
ACR20	acide polyméthacrylique-co-Acrylamide
KCl	électrode de référence au calomel saturée

$I_{0\text{corr}}$	densité de courant de corrosion sans inhibiteur
I_{corr}	densité de courant de corrosion avec inhibiteur
CEE	circuit électrique équivalent
R_s	résistance de la solution
R_{ct}	résistance de transfert de charge
C_{dl}	capacité de double couche
R_f	résistance du film d'inhibiteur
C_f	capacité diélectrique du film d'inhibiteur
CPE	élément à phase constante
Q_f	CPE représentant l'interface du film formé à la surface de la barre d'armature
Q_{dl}	CPE de la double couche liée à l'interface acier/solution
Z_{CPE}	impédance du CPE
A_{CPE}	constante CPE
ω	fréquence angulaire
j	nombre imaginaire
n	exposant de déphasage
α	rugosité de surface
$R_{\text{ct}0}$	résistance de transfert de charge en absence d'inhibiteur
R_{ct}	résistance de transfert de charge en présence d'inhibiteur
R_p	résistance de polarisation
I_{corr}	densité de courant de corrosion
β_a	pente de Tafel anodique
β_c	pente de Tafel cathodique
C_{inh}	concentration de l'inhibiteur
θ	couverture de surface de l'inhibiteur
K_{ads}	constante d'équilibre d'adsorption
ΔG_{ads}	énergie d'adsorption de Gibbs
R	constantes des gaz parfaits
T	température absolue
C_{solvent}	concentration d'eau en solution
Fe	acier
Cl	chlorures
Na	sodium
K	potassium
C_2S	silicate bicalcique
C_3A	aluminate tricalcique

C_3S	silicate tricalcique
C_4AF	alumino ferrite tétracalcique
$Ca(OH)_2$	Hydroxyde de calcium
$NaOH$	hydroxyde de sodium
KOH	hydroxyde de potassium
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	calcium sulfate dihydraté
$M_{réf}$	mortier de référence
M_{EFH}	mortier en extrait de feuille de henné
M_{AA}	mortier en acide ascorbique
E/C	Eau/ Ciment
p	porosité accessible à l'eau de l'éprouvette
M_{air}	masse en grammes de l'éprouvette saturée d'eau pesée dans l'air
M_{eau}	masse en grammes de l'éprouvette saturée d'eau pesée dans l'eau
M_{sec}	masse en grammes de l'éprouvette sèche pesée dans l'air
S	coefficient d'absorption capillaire
Q	volume d'eau absorbé
A	surface de l'échantillon en contact avec l'eau
C	coefficient constant
F_c	charge de rupture
R^2	coefficient de corrélation
Fe^{2+}	ions ferreux
OH^-	ions hydroxyde
Cl^-	ion chlorure
$Fe(OH)$	hydroxyde de fer
O–H	atomes d'oxygène hydroxyle
C=O	carbonyle
EI_{AA}	efficacité inhibitrice de l'acide ascorbique
EI_{EFH}	efficacité inhibitrice de l'extrait de feuille de henné
Q/A	rapport volume/surface

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans le domaine du génie civil, la durabilité du béton est un acte reconnu et prouvé par la viabilité des ouvrages exposés à des conditions climatiques ou environnementales les plus variées. Néanmoins, il arrive que des défauts de conception, de réalisation, de suivi ou de réhabilitation et d'entretien soient négligés résultant d'un désordre de la structure, la notion de durabilité est donc inséparable de celle de la qualité. Principalement, dans le cas de la construction, la durabilité des structures en béton armé (bâtiment, pont, ouvrage d'art,...) dépend essentiellement de la tenue des armatures à la corrosion.

Cependant, la corrosion des armatures en béton est la principale source de dégradation et d'endommagement de ces structures en béton en milieu marin ou en milieu humide, réduisant leur durée de vie et rendant leur réparation plus coûteuse (Manna, 2009, Qin et al., 2010). En effet, les chlorures de l'eau de mer ou du sel de déverglaçage pénètrent dans le béton armé et génèrent la corrosion des barres d'armature (Poupard et al., 2003a, Poupard et al., 2003b). Après la construction, les barres d'acier sont doublement protégées dans le béton armé : (i) physiquement par le béton de recouvrement où il agit comme une barrière limitant la pénétration des espèces agressives jusqu'à l'armature et (ii) chimiquement par l'alcalinité de la solution interstitielle ($\text{pH} > 12,5$). Au fait, à ce niveau de pH, les aciers d'armature ne se corrodent pas car ils sont recouverts d'un film passif d'épaisseur comprise entre 10^{-2} et $10^{-1}\mu\text{m}$, appelé «couche passive », formée à la surface de l'acier (Saremi and Mahallati, 2002, Blanco et al., 2006). Néanmoins, les chlorures diffusent à travers le béton de recouvrement et provoquent une dégradation qui conduit à une corrosion locale ou générale des barres d'acier.

En 2016, une étude a été menée par National Association of Corrosion Engineers (NACE) qui révèle qu'au niveau mondial, la corrosion entraîne des pertes économiques d'environ 2,5 trillions de dollars américains, ce qui correspondait à 3,4 % du produit intérieur brut mondial (PIB). Cependant, en mettant en œuvre de manière appropriée les technologies existantes de prévention de la corrosion, le coût de la corrosion peut être réduit de 15 jusqu'à 35% (375-875 milliards de dollars américains) (Verma et al., 2018, Goni and Mazumder, 2019a).

En raison de l'association de la corrosion de l'acier avec des pertes économiques, de sécurité très élevées, ainsi la hausse du prix d'acier, plusieurs techniques limitant ce phénomène ont été proposées dans la littérature afin de la minimiser au niveau des barres d'armature et d'améliorer la durée de vie de ces structures.

Parmi les méthodes de prévention de la corrosion les plus efficaces on peut citer l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion. Ils peuvent être de nature inorganiques ou organiques (Qian and Cusson, 2004). L'utilisation de composés inorganiques comme inhibiteurs est de plus en plus délaissée en raison de leur

nature toxique et de leur capacité de bioaccumulation (Gaidis, 2004). Néanmoins, les composés organiques issus de l'extraction de parties de plantes telles que les feuilles, les graines, les racines, les écorces ou les fruits, communément appelées "inhibiteurs verts" peuvent être l'alternative en raison de la facilité de leur préparation, de leur biodégradabilité, de leur rentabilité et de leur disponibilité (Taleb et al., 2012, Zheng et al., 2014). Ces inhibiteurs peuvent contenir des composés phénoliques ou des flavonoïdes, étant des molécules composées hétérocycliques contenant des groupes fonctionnels polaires et des liaisons multiples, ils inhibent la corrosion en s'adsorbant sur la surface métallique par la formation d'un film protecteur (Singh et al., 2016).

Toutefois, ces inhibiteurs de corrosion organique vert ont été largement étudiés dans des milieux acides (de Souza and Spinelli, 2009, Taleb H and Abou Zour 2011, Saxena et al., 2018, Wang et al., 2019a) etc, et d'autre part, dans des solutions simulant les pores de béton (milieux alcalins) (Loto et al., 2013, Asipita et al., 2014, Etteyeb and Nóvoa, 2016, Liu et al., 2019).

En général, les solutions de pores simulées sont fondamentalement développées dans le but de simuler le pH de la solution de pore réelle (entre 12,5 et 13,5). En outre, pour étudier l'effet des chlorures dans le béton simulant le milieu marin, des ions chlorure sont ajoutés à ces solutions. En revanche, les études de ces inhibiteurs de corrosion verts dans ces solutions alcalines restent très limitées et peu rapportées dans la littérature. Les inhibiteurs extraits de plantes protègent-ils efficacement l'armature en acier dans un environnement qui simule la solution interstitielle du béton ? Ou encore, leur ajout au mortier/béton est-il susceptible à protéger les structures exposées dans un milieu marin ?

Partant de ce principe, ce travail est consacré à l'utilisation de *Lawsonia inermis* communément appelé Henné comme plante naturelle qui contient plusieurs composés phytochimiques dont des composés aromatiques, des saponines, des alcaloïdes, des flavonoïdes, des phénols, des tanins, des coumarines, de la lawsone, d'acide gallique et de nombreux autres composants (Rahmoun et al., 2012), ainsi que l'emploi de l'acide ascorbique pur commercialisé (acide oxo-3-gulofuranolactone), choisi pour leur capacité d'antioxydants, respectueux à l'environnement, économique et facilement disponible.

En revanche, les travaux de la littérature montrent que ces deux produits (extrait de feuille de henné et acide ascorbique) choisis dans la présente étude ont été largement discutés dans le milieu acide (Ferreira et al., 2004, El-Etre et al., 2005, Oguzie et al., 2007, Ostovari et al., 2009, fuchs-godec et al., 2013, Chidiebere et al., 2014, M'hiri et al., 2016), mais jusqu'à ce jour aucune étude n'a été menée sur leur application dans le milieu alcalin.

Cependant, est-ce-que ces produits vont-ils réagir positivement dans le milieu alcalin simulant les pores de béton ? Quelle est la méthode d'extraction appropriée pour obtenir un extrait à partir des feuilles de henné ? Quelles sont les concentrations appliquées ? Est-ce-que la molécule d'acide ascorbique et les

molécules issues de l'extrait de feuille de henné vont-elles se fixer à la surface de l'acier ? Si oui, comment vont-elles se fixer ? Est-ce que l'extrait naturel en feuilles de henné offre-t-il une meilleure protection contre la corrosion par rapport à l'acide ascorbique produit commercialisé ? Ces produits vont-ils agir en ayant un effet préventif contre la corrosion dans les matériaux cimentaires ? Augmentent-ils la valeur de la concentration critique en chlorures ? Vont-ils affecter les performances des matériaux cimentaires ?

Cette thèse a pour objectif d'estimer en premier lieu l'effet d'un extrait préparé à partir de feuilles de henné (EFH) tout en évaluant son efficacité inhibitrice et le comparant avec ses principaux dérivés en Lawsons et acide gallique, et l'acide ascorbique produit commercial. L'étude de l'effet préventif et réparateur contre la corrosion des armatures en acier par l'extrait de feuille de henné et de l'acide ascorbique immergées dans la solution simulant les pores de béton et aussi noyées dans le mortier exposé aux chlorures a été effectuée en second lieu tout en vérifiant l'effet de l'inhibiteur extrait de feuille de henné et de l'acide ascorbique sur les propriétés du mortier (porosité, résistance,...).

Le travail présenté dans cette thèse est composé de cinq chapitres répartis comme suit ;

Après une introduction générale, la première partie relative à la bibliographie traite dans un premier chapitre le contexte de la corrosion des ouvrages en béton exposés aux environnements marins ; ensuite les solutions pour réduire cette corrosion sont présentées, essentiellement par inhibition. Par ailleurs, un état de l'art est présenté sur les travaux utilisant les inhibiteurs verts durant les vingt dernières années en décrivant leurs natures, leurs modes d'extraction et les mécanismes d'interaction avec l'acier. Ce chapitre a permis de choisir les produits à tester comme solution contre la corrosion des ouvrages en béton armé exposés aux chlorures.

Le deuxième chapitre est consacré aux différentes techniques expérimentales utilisées pour quantifier la corrosion des armatures. Chaque paramètre décrit est suivi d'une synthèse bibliographique sur des travaux utilisant la même famille de produit.

Le troisième chapitre présente les différents matériaux, méthodes et protocoles expérimentaux adoptés pour l'évaluation de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de feuille de henné, la Lawsons, l'acide gallique et l'acide ascorbique et leurs effets sur les propriétés du mortier.

Le quatrième chapitre a été consacré à l'étude de l'efficacité inhibitrice de l'extrait de feuille de henné (EFH), la Lawsons, l'acide gallique et l'acide ascorbique dans des solutions simulant les pores de béton vis-à-vis de la corrosion de l'acier émanant des chlorures moyennant des essais gravimétriques et mesures électrochimiques.

Quant au cinquième chapitre, il a été consacré dans une première partie, à l'étude de l'effet préventif et réparateur de l'extrait de feuille de henné et d'acide ascorbique sur les armatures en acier immergées dans la solution simulant les pores de béton exposées à différentes concentrations en NaCl. La seconde partie, a été attribuée à la prévention de la corrosion des armatures en acier noyées dans le mortier auquel a été ajouté l'extrait de feuille de henné et l'acide ascorbique à son eau de gâchage, tout en effectuant des mesures électrochimiques sur des éprouvettes en mortier armé exposées aux chlorures (0,5 M NaCl), et tester leurs propriétés mécaniques et physiques.

L'ensemble de ce travail est clôturé par une conclusion générale avec des perspectives de recherche envisageables.

CHAPITRE 1 : CORROSION DES ARMATURES DU BÉTON
SOU MIS AUX MILIEUX MARINS : TRAITEMENT AUX
INHIBITEURS VERTS

CHAPITRE 1 : CORROSION DES ARMATURES DU BÉTON SOUMIS AUX MILIEUX MARINS : TRAITEMENT AUX INHIBITEURS VERTS

1.1 Introduction

La corrosion est un phénomène naturel où les métaux et les alliages perdent leurs résistances et leurs formes, en raison d'une attaque chimique ou par réactions avec leurs environnements (Srivastav and Srivastava, 1981). La corrosion est un phénomène qui cause la dégradation des établissements industriels, des bâtiments, des ponts routiers et ferroviaires, et des structures particulières engendrant ainsi des coûts très importants aux économies mondiales afin de les réparer (Xu et al., 2013a). Il est indispensable de trouver les techniques nécessaires pour limiter les dégâts causés par ce phénomène.

1.2 Généralités sur la corrosion

1.2.1 Les causes de la corrosion

La Figure 1.1 résume les causes de la corrosion des métaux et des alliages. Selon Raja et al. (Raja et al., 2016), ces causes dépendent de différents paramètres comme la présence d'eau en tant qu'air humide, de sels tel que le milieu marin (Manna, 2009), de milieux basiques ou acides, de produits chimiques liquides, d'un polissage métallique agressif ainsi que de gaz dangereux qui peuvent initier la corrosion sur la surface du métal (Raja et al., 2016).

Ce phénomène est connu pour être nuisible à l'environnement avec des répercussions économiques, de conservation des matériaux et de sécurité dans diverses applications d'ingénierie telles que la construction de bâtiments, la chimie, l'automobile, métallurgique, médicale, etc... (Sharma et al., 2011).

En règle générale, la corrosion provoque des défaillances graves dans certaines structures, pour cela, Goni et Mazumder (Goni and Mazumder, 2019b) ont montré que les pertes dues à la corrosion et/ou les coûts de la corrosion peuvent être présentés en trois principales catégories et sont regroupés dans la Figure 1.2.

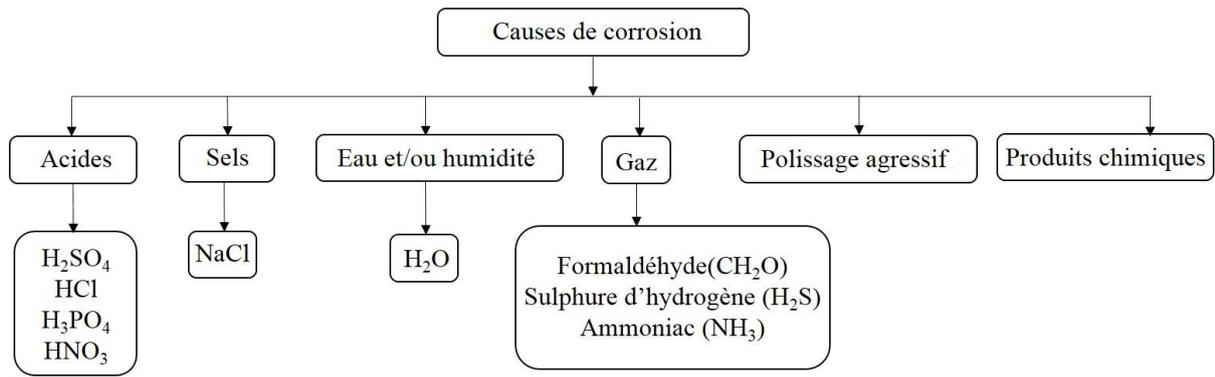


Figure 1.1 : Causes de la corrosion des métaux et alliages (Raja et al., 2016).

Selon la figure 1.2 les coûts de corrosion relatifs aux matériels et énergie représentent la corrosion des pièces métalliques telles que les armatures en acier nécessitant des opérations très coûteuses en termes de réparation et réhabilitation des structures (Mourya et al., 2014). Au-delà de la corrosion des métaux l’impact de la corrosion s’étend à l’énergie. Il a été rapporté qu’une tonne d’acier se transforme en rouille toutes les 90 secondes, bien que, l’énergie nécessaire à la fabrication d’une tonne d’acier est approximativement égale à l’énergie consommée par une famille moyenne pendant 3 mois. Environ 50% de chaque tonne d’acier produite dans le monde est utilisée pour remplacer l’acier rouillé (Javaherdashti, 2000).

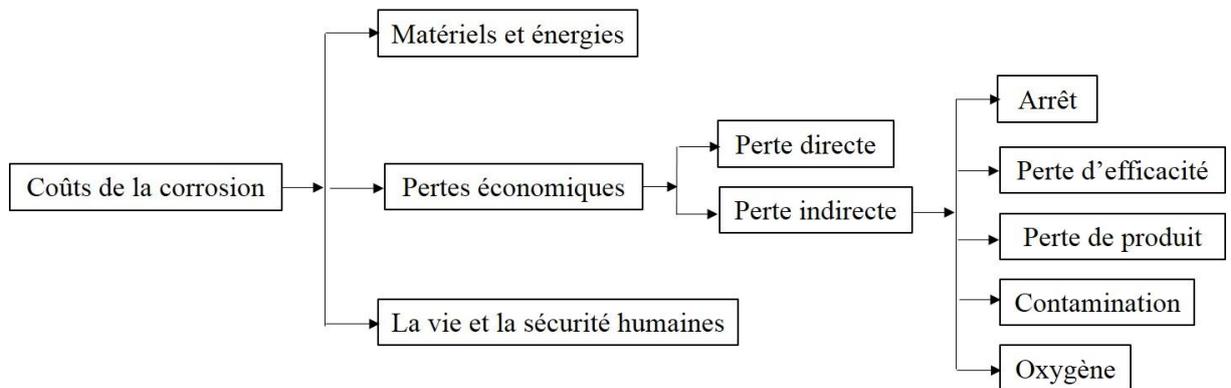


Figure 1.2 : Les coûts de la corrosion (Goni and Mazumder, 2019b).

Les pertes économiques sont classées en deux types : (i) pertes directes et (ii) pertes indirectes. Les pertes directes représentent le remplacement des structures, et de leurs composants comme le changement des toitures métalliques, y compris la main-d'œuvre nécessaire, la peinture des structures pour éviter la rouille, et le coût de l'entretien.

Les pertes indirectes sont assez difficiles à évaluer, il a été signalé qu'elles ajoutent plusieurs milliards de dollars aux pertes directes. Les pertes indirectes comprennent l'arrêt soudain du fonctionnement/exploitation des différents systèmes tels que les usines, l'effondrement de l'ouvrage comme le pont Morandi à Gênes en Italie par les processus de corrosion¹ etc...

En outre, la corrosion peut affecter la vie et la sécurité des personnes notamment lorsque les structures sont gravement dégradées.

1.2.2 Corrosion des aciers dans les milieux marins

Il est nécessaire de rappeler que le béton présente une forte alcalinité (pH de l'ordre de 12) apportant aux armatures une protection face à la corrosion. Dans ces conditions d'alcalinité, l'acier est protégé suite à la formation d'un film fortement adhérent, couramment appelé film passif (Blanco et al., 2006). La passivation signifie que les métaux ne perdent pas d'électrons (réaction anodique), ce qui les rend métaux inactifs ou inertes face à un environnement corrosif.

En présence d'eau et d'oxygène, dans le milieu marin, ce film est aussi détruit suite à la présence des chlorures. Le métal est alors dépassivé et la corrosion se déclenche avec formation de nouveaux oxydes, dont le volume est au moins deux fois supérieur à celui du fer initial entraînant ainsi des fissurations du béton qui accélèrent le processus de corrosion en facilitant la diffusion de l'oxygène et des espèces corrosives.

De ce fait, la corrosion de l'armature en acier d'une structure en béton armé est considérée comme un processus électrochimique qui se produit lorsqu'il y a une différence de concentration d'ions dissous à l'intérieur du béton, créant des cellules de potentiel électrochimique ou des cellules de corrosion, caractérisées par un flux d'électrons et d'ions entre les régions cathodiques et anodiques (Rivetti et al., 2018).

Dans la cellule électrochimique formée, les barres d'acier agissent comme des conducteurs électriques, et le fluide interstitiel du béton constitue le milieu électrolytique. Une représentation schématique du processus de corrosion électrochimique est illustrée dans la Figure 1.3.

¹ <https://www.francetvinfo.fr/monde/italie/effondrement-d-un-pont-a-genes/>, consulté le 27/03/2022 à 11:08.

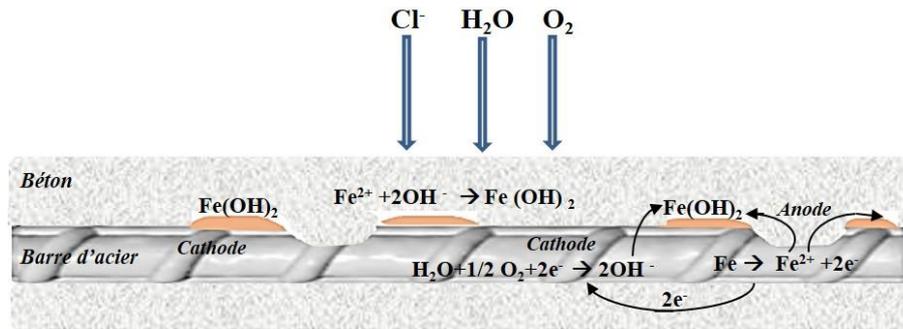
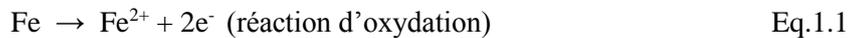
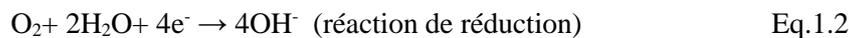


Figure 1.3 : Représentation schématique du processus de corrosion.

La cathode et l'anode sont de différentes régions de la même armature, la région avec perte de section étant la région anodique où se produit la corrosion de l'acier. Le fer se transforme en ions ferreux (Fe²⁺) et perd ces électrons, qui migrent de l'anode vers la cathode selon l'équation suivante :



Les zones de renforcement ayant un potentiel électrochimique plus positif agissent comme des cathodes, réduisant l'oxygène et consommant les électrons provenant de l'anode, en présence d'eau, pour former l'ion hydroxyde selon la réaction suivante :



Les ions hydroxyde (OH⁻) dans la solution interstitielle du béton se combinent avec les ions ferreux (Fe²⁺) pour former l'hydroxyde ferrique sur la surface de l'acier, selon la réaction suivante :



L'hydroxyde ferrique représente la rouille qui occupe un volume plus important que celui du volume initial de l'acier entraînant la génération de fissures, une diminution de l'adhérence et un détachement du béton, ce qui fait réduire la durée de vie du métal, voir la durée de vie de la structure.

Parmi les principales causes de corrosion des structures en béton armé, on distingue, la pénétration des ions chlorure dans les régions marines. Ces agents agressifs peuvent pénétrer à travers l'enrobage du béton sans causer de dommages importants et favorisent ainsi la corrosion de l'acier en éliminant la couche d'oxyde passive protectrice de l'acier.

La présence de chlorures dans le béton provenant soit de l'eau de mer, de l'atmosphère marine, ou de l'eau contaminée par des polluants industriels, est l'une des principales causes de corrosion des armatures dans le béton armé. Cet agent agressif favorise en premier lieu l'élimination de la couche d'oxyde passive protectrice de l'acier ensuite la corrosion de l'acier et enfin la ruine de la structure.

En effet, lorsque la concentration en chlorures augmente, la conductivité du béton augmente ce qui facilite la propagation des ions chlorure vers l'armature, formant un complexe fer-chlorure (Ann and Song, 2007) tout en initiant la corrosion par piqûre. On constate à ce stade la formation de micro-piles, les ions Cl^- réagissant avec les ions Fe^{2+} pour former le chlorure de fer (Eqs. 1.4 et 1.5) qui réagit par la suite avec OH^- pour donner de l'hydroxyde de fer et forme des tâches de rouille observées à la surface du béton.



1.2.3 Solutions contre la corrosion

De multiples méthodes et produits ont été mis en œuvre en raison de limiter voire stopper la corrosion des armatures dans le béton afin de prolonger la durabilité d'une structure.

Ces procédés définissent la prévention de l'initiation de la corrosion ou la réduction de la vitesse de propagation de la corrosion (Simescu, 2008). La Figure 1.4 regroupe les différentes méthodes qui sont représentées comme suit :

- Les revêtements organiques pour l'acier comme les résines époxydiques, sont pratiquement imperméables aux chlorures, mais peuvent diminuer l'adhérence entre l'armature et le béton ;
- Les revêtements métalliques pour l'acier, sont obtenus soit par galvanisation (cas du zinc), soit par conversion appelée également traitement chimique (chromatation et phosphatation) ;
- L'utilisation des armatures en acier inoxydable : ce dernier est plus résistant qu'un acier ordinaire, mais représente un coût très élevé, de cela, l'acier ordinaire présente son utilisation la plus répandue dans les structures en béton armé ;
- Le traitement de la surface du béton : ceci signifie l'application des peintures ou imprégnations sur la surface du béton durci ;
- Les protections électrochimiques : ces techniques consistent à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation qui se produisent lors du phénomène de corrosion (Vololonirina, 2011). On distingue la protection cathodique et la déchloruration :
 - a) La protection cathodique : ce processus consiste à abaisser le potentiel d'électrode de l'armature jusqu'à ce que sa réaction d'oxydation devienne négligeable. L'acier se convertit en cathode (chargé négativement) et peut ainsi repousser les ions chlorure.
 - b) La déchloruration : cette technique permet l'extraction électrochimique des ions chlorure. Elle consiste à faire passer un courant électrique continu entre une anode placée à la surface du béton et l'acier représentant la cathode. Ce courant provoque le déplacement des ions

chlore chargés négativement vers l'anode extérieure. Lorsque les ions chlores arrivent à la surface du béton, ils passent dans l'électrolyte et peuvent donc être enlevés définitivement du béton (Sánchez and Alonso, 2011).

- Les inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est considérée comme étant la plus simple et la moins coûteuse. La présente étude s'intéresse à cette méthode de protection contre la corrosion des armatures dans le béton.

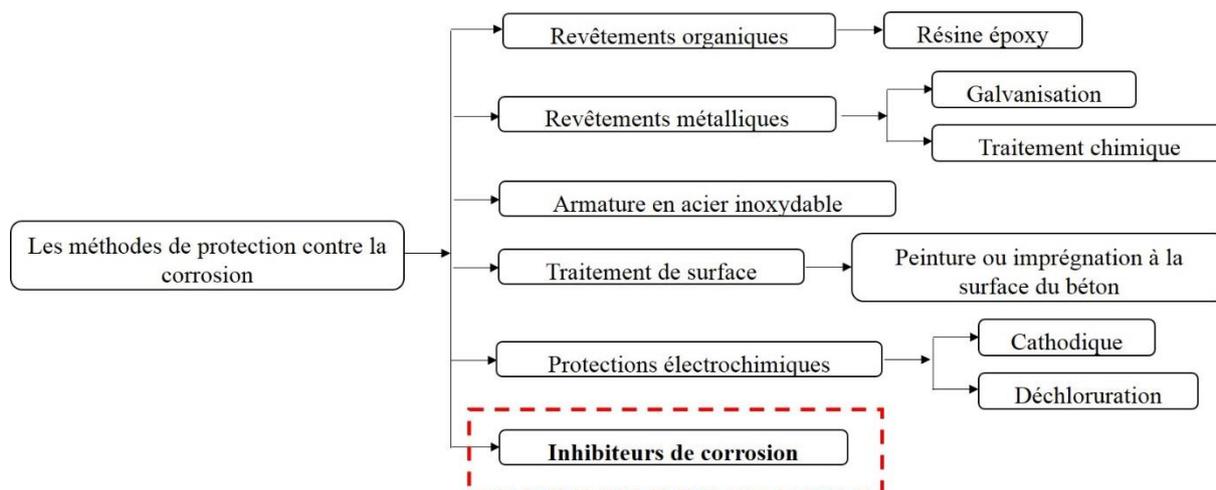


Figure 1.4 : Représentation schématiques des différentes méthodes de protection contre la corrosion des armatures dans le béton.

1.3 Inhibiteurs de corrosion

Un inhibiteur de corrosion est connu comme un composé chimique ou vert pouvant diminuer ou prévenir et contrôler la corrosion lorsqu'il est ajouté en petite quantité à l'environnement métallique. Un inhibiteur de corrosion efficace doit être rentable, compatible avec le milieu corrosif et produit l'effet désiré lorsqu'il est présent en petites concentrations (Papavinasam et al., 2003). Les inhibiteurs de corrosion peuvent agir dans le processus corrosif de deux manières, soit en retardant la dépassivation des armatures en acier, ou bien en renforçant le film de passivation, ou alors en réduisant la vitesse de corrosion après dépassivation (Myrdal, 2010).

Afin de fournir une protection supplémentaire et d'augmenter la durée de vie des structures en béton armé exposées aux ions chlorure (Xu et al., 2013b), plusieurs produits identifiés comme des inhibiteurs de corrosion ont été utilisés ces dernières années vue les avantages qu'ils offrent (Abdulrahman et al., 2011). Ils peuvent être une bonne alternative par rapport aux autres méthodes conventionnelles de protection et de réparation, en raison de leur faible coût et de leur facilité d'application (Söylev and Richardson, 2008). En outre, les inhibiteurs peuvent être appliqués à titre préventif ou curatif (Abdulrahman et al., 2011).

Les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés pour la protection des métaux et des équipements. Ils doivent être acceptables, non toxiques et écologiques en raison des préoccupations environnementales. Le coût et les effets nocifs associés aux inhibiteurs organiques et inorganiques commerciaux ont suscité une prise de conscience considérable dans le domaine de l'atténuation de la corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés en fonction de leur source (organique ou inorganique), de leur technique d'élaboration (synthétisée ou extraite), de leur méthode d'application, de leur mécanisme de protection ou de leur composition (Raja et al., 2015). Ils peuvent inhiber le processus corrosif par la formation d'un film passivant (inhibiteurs anodiques) ou par l'augmentation de la polarité et la diminution du potentiel de corrosion (inhibiteurs cathodiques). Il existe également des inhibiteurs qui agissent dans les deux sens (inhibiteurs mixtes). Ces produits peuvent être appliqués directement sur l'armature, par un prétraitement par immersion de l'armature dans une solution d'inhibiteur, ajoutés dans l'eau de malaxage pendant le mélange du béton, ou appliqués à la surface de la structure en béton armé, la solution inhibitrice pénétrant dans le béton par capillarité.

Il est donc nécessaire de rechercher des inhibiteurs de corrosion disponibles, économiques et respectueux à l'environnement.

Cependant, les inhibiteurs de corrosion organiques synthétiques et les inhibiteurs de corrosion inorganiques traditionnels, tels que les chromates, et les nitrites, sont connus pour avoir des réglementations environnementales restrictives en raison de leurs effets toxiques (Bothi Raja and Sethuraman, 2008).

En outre, plusieurs inhibiteurs de corrosion organiques synthétiques ne sont pas biodégradables et s'accumulent dans l'environnement constituant une nuisance pour la santé humaine ou les systèmes écologiques dont l'élimination est compliquée et coûteuse (Bammou et al., 2011).

Ces problèmes environnementaux ont nécessité le remplacement de ces inhibiteurs de corrosion organiques synthétiques et inorganiques traditionnels par des composés organiques naturels provenant d'extrait d'herbes aromatiques naturelles et de plantes médicinales pouvant empêcher la corrosion des matériaux dans des milieux corrosifs, appelés inhibiteurs de corrosion organiques verts, qui sont peu coûteux, inoffensifs, faciles à obtenir et écologiques. La Figure 1.5 présente les différents inhibiteurs de corrosion utilisés dans le béton armé.

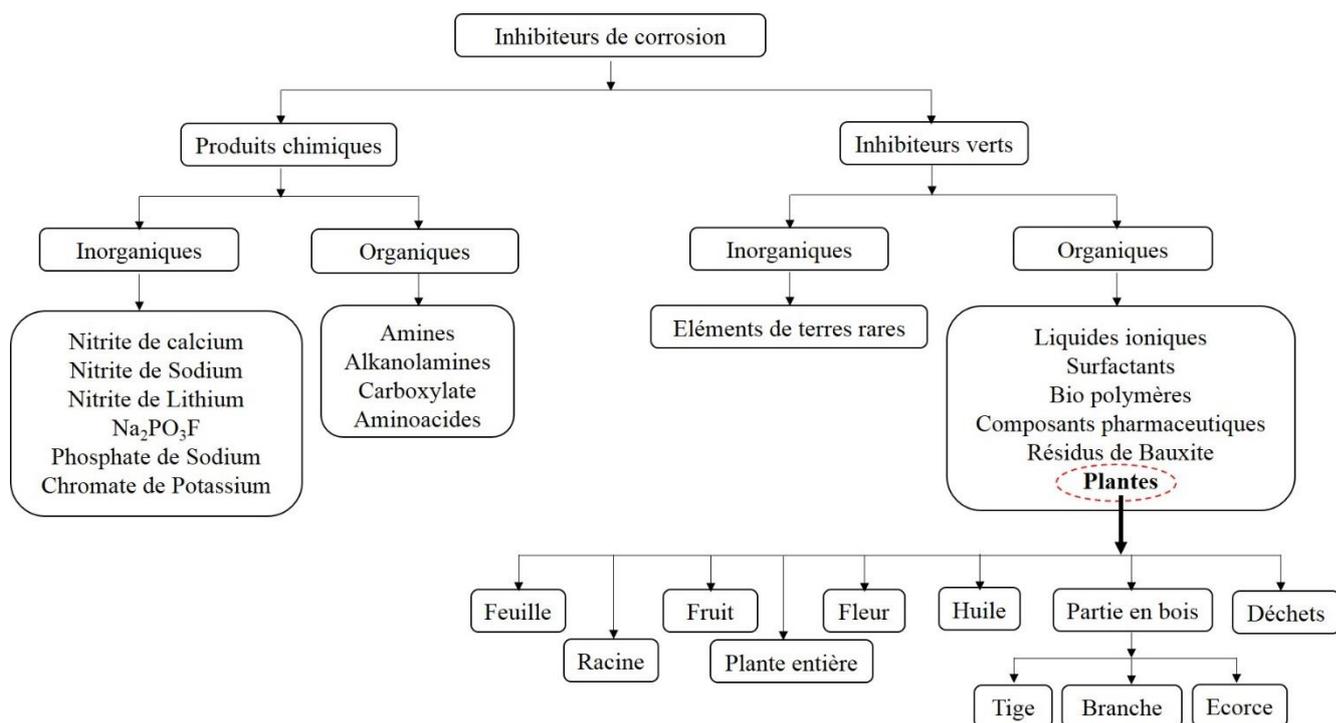


Figure 1.5 : Classifications des inhibiteurs de corrosion souvent utilisés dans le béton armé.

1.3.1 Inhibiteurs de corrosion organiques verts

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion traditionnels est désormais limitée en raison du concept croissant de la " chimie verte " dans le domaine de la science, de la technologie et de l'ingénierie (Umoren and Eduok, 2016). Elle se base sur un ensemble de principes permettant de réduire les rejets de matériaux dangereux pour l'environnement dans le milieu environnant et de concevoir des produits chimiques respectueux de l'environnement (Varma, 2014).

De ce fait, les scientifiques et les ingénieurs spécialisés dans la corrosion s'intéressent plus à utiliser des inhibiteurs de corrosion verts peu coûteux, facilement disponibles, amis à l'environnement, écologiquement acceptables et renouvelables.

1.3.2 Mécanisme d'action des inhibiteurs de corrosion organiques verts sur l'armature d'acier

Dans notre étude, nous nous intéressons principalement aux inhibiteurs de corrosion organiques verts utilisés dans les structures en béton armé ainsi que leurs mécanismes d'action sur l'acier. Il est essentiel de connaître les différents types et source d'inhibiteurs pour les utiliser correctement et augmenter ainsi la durée de vie des structures en béton armé.

L'efficacité inhibitrice de ces produits inhibiteurs organiques se manifeste par la formation d'un film protecteur à la surface des métaux contre l'attaque de la corrosion. Cette efficacité est liée à la disponibilité des groupes fonctionnels polaires contenant des hétéroatomes tels que des atomes d'azote (N), d'oxygène (O), de phosphore (P) ou de soufre (S) dans la molécule et une partie hydrophobe qui repousse les espèces corrosives aqueuses de la surface du métal (Yıldırım and Çetin, 2008) tout en offrant un effet protecteur et une action inhibitrice contre la corrosion.

Ces inhibiteurs de corrosion organiques verts exercent leur action inhibitrice par la physisorption, chimisorption ou la combinaison de ces deux modes d'adsorption également appelée inhibiteur d'adsorption de type mixte sur l'interface métal/solution tout en éliminant les molécules d'eau de la surface de l'acier pour former un film protecteur compact (Finšgar and Jackson, 2014).

Les propriétés physico-chimiques, telles que les groupes fonctionnels, les facteurs stériques, l'aromaticité, le caractère orbital d , des électrons donneurs π , la densité des électrons au niveau des atomes donneurs et la structure chimique des molécules déterminent le processus d'adsorption (Fathima Sabirneeza et al., 2015).

L'efficacité de l'inhibition de la corrosion d'un inhibiteur organique dépend de sa capacité d'adsorption et des caractéristiques mécaniques, structurelles et chimiques des couches adsorbées qui sont formées dans un environnement spécifique (Eddy et al., 2010). Dans le cas de la physisorption, la force

d'attraction électrostatique lie les charges des molécules inhibitrices des inhibiteurs organiques verts à la surface métallique chargée, tandis que la chimisorption se produit via le partage de paires d'électrons libres ou le transfert de charge pour produire des liaisons chimiques fortes entre les molécules inhibitrices non ioniques et le métal (Papavinasam et al., 2007). Cependant, la force de la liaison de chimisorption est fonction de la densité électronique du groupe fonctionnel présent sur l'atome donneur et de la capacité de la polarisation du groupe.

Cette adsorption est traduite par la formation des liaisons appelées liaisons covalentes coordonnées formées par interaction entre les paires d'électrons libres et les électrons π présents dans la molécule des inhibiteurs de corrosion organiques verts (cycles aromatiques et liaisons multiples) avec les orbitales d vacantes du métal (Quraishi et al., 2010) en raison de la disponibilité des hétéroatomes (N, O, S et P) et de doubles liaisons de structures organiques (Ju et al., 2008).

1.3.3 Les groupes fonctionnels actifs des inhibiteurs de corrosion organiques verts

Les substances actives des inhibiteurs de corrosion organiques verts sont des composants phytochimiques connus pour être des groupes fonctionnels polaires avec des hétéroatomes de N, O, S, P ou Se ayant un effet de protecteur tout en repoussant les espèces corrosives aqueuses de la surface du métal (Helen et al., 2014). Ils sont connus comme les plus efficaces en raison de leurs compositions contenant des électrons π abondants et des groupes fonctionnels électronégatifs avec des doubles ou triples liaisons conjuguées.

Cette efficacité de la molécule inhibitrice à recouvrir une surface métallique suffisante est accentuée grâce aux groupes attachés à la chaîne mère. Par ailleurs, la force de liaison du groupe sur le métal est renforcée par la présence d'unités répétitives particulières (groupes méthyle CH_3 - et phényle C_6H_5 -) de la chaîne mère et de groupes substituants supplémentaires c'est-à-dire groupes fonctionnels polaires tels que $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CN}$ ou $-\text{COOH}$. Lorsque le nombre de substituants sur le groupe fonctionnel d'un inhibiteur augmente, l'énergie inhibitrice augmente également (Popoola, 2019).

Par ailleurs, les composés hétérocycliques comme les alcaloïdes (Ngoune et al., 2019), les flavonoïdes (Pradipta et al., 2019), les tannins (Benali et al., 2013) contenant des groupes fonctionnels actifs et provenant des extraits de plantes naturelles ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion pour les surfaces métalliques dans les milieux acides et alcalins. Ils ont prouvé leur grande efficacité d'inhibition de la corrosion car ils s'accrochent facilement à la surface métallique grâce à leurs électrons π et électrons non-attachés, leurs cycles aromatiques et leurs groupes fonctionnels polaires (cf. figure 1.6) qui agissent comme des centres d'adsorption (Ahamad et al., 2010).

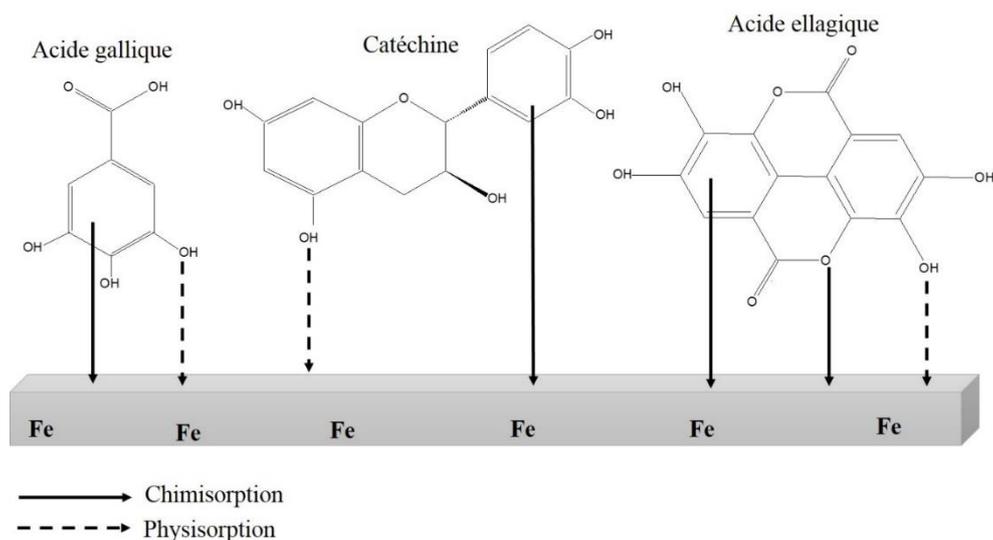


Figure 1.6 : Schéma représentatif des groupes fonctionnels actifs des inhibiteurs verts les plus fréquemment trouvés dans la littérature.

Le principe de l'action inhibitrice des inhibiteurs naturels change d'une espèce végétale à l'autre, mais leurs structures sont étroitement liées à leur coordonnée organique. Un schéma représentatif de ces groupes fonctionnels actifs de quelques inhibiteurs verts fréquemment trouvés dans la littérature est illustré dans la Figure 1.6. Comme par exemple, l'ail contient du disulfure d'allyle propyle, les graines de moutarde contiennent un alcaloïde, la berbérine, possède une longue chaîne de cycles aromatiques et un atome d'azote dans le cycle, la carotte contient de la pyrolidine et les graines de ricin contiennent l'alcaloïde ricinine. L'huile d'eucalyptus contient du monomtrène-1,8-cinéole. L'extrait de Lawsonia contient de la résine 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone et du tanin, de la coumarine, de l'acide gallique et des stérols. L'exsudat de gomme contient de l'acide hexuronique, des résidus de sucre neutre, des monoterpènes volatils, de l'acide canarique et des acides triterpéniques apparentés, ainsi que des sucres réducteurs et non réducteurs. La graine de *Garcinia kola* contient des amines primaires et secondaires, des acides gras insaturés et des bioflavonoïdes. L'extrait de calice contient de l'acide ascorbique, des acides aminés, des flavonoïdes, des pigments et du carotène (Rani and Basu, 2012). L'extrait d'agrumes (orange et citron) contient de la catéchine, etc (M'hiri et al., 2016), et plusieurs d'autres travaux qui définissent les groupes fonctionnels et leurs interactions inhibiteur/acier.

1.3.4 Les Classes des inhibiteurs de corrosion verts

Les inhibiteurs verts organiques les plus courants contenant les hétéroatomes N, O, S, ou P responsables de l'inhibition de la corrosion des métaux sont les suivants :

- *Les dérivés d'extraits de plantes* protègent le métal de la corrosion par adsorption chimique et physique et par la formation d'un film protecteur (Popoola, 2019).
- *Les acides aminés* sont des molécules qui contiennent des groupes fonctionnels tels que le groupe carboxyle ($-\text{COOH}$) et le groupe amino ($-\text{NH}_2$) liés au même atome de carbone (α - ou 2-carbone) et $-\text{SH}$ thiol, la présence de ce dernier dans le squelette des molécules d'acides aminés leur permet de mieux s'adsorber. L'existence d'hétéroatomes, tels que N, O et S, et de systèmes conjugués de π -électrons ont donné des acides aminés une classe importante d'inhibiteurs de corrosion verts grâce à leur aspect environnemental (Zhang et al., 2011).
- L'utilisation des *médicaments* en tant qu'inhibiteurs de corrosion verts a été inspirée par le fait qu'ils sont non toxiques, disponibles, amis de l'environnement et suffisamment verts pour concurrencer d'autres inhibiteurs de corrosion verts, parce que la plupart d'entre eux sont synthétisés à partir de produits naturels qui contiennent d'hétéroatomes, d'un noyau benzénique et d'hétérocycles, comme les thiophènes (contient S, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$), la pyridine (contient N, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), les isoxazoles (contient N et O, $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}$) (Goni and Mazumder, 2019b).
- Les *bio polymères* naturels tels que le chitosane sont connus pour avoir de bonnes qualités de complexion avec leurs groupes $-\text{NH}_2$ et les ions métalliques pouvant conduire à une inhibition de la corrosion dans certains cas (Jmiai et al., 2017).
- Les inhibiteurs de corrosion *surfactants* (tensioactifs) sont également connus sous le nom d'inhibiteurs de corrosion verts en raison de leur efficacité élevée. Les molécules de ces tensioactifs sont constituées d'un groupe hydrophile polaire (tête hydrophile) et d'un groupe hydrophobe non polaire ou (queue hydrophobe). Dans les solutions aqueuses, l'adsorption du tensioactif se fait par chimisorption ou physisorption.
- *Les liquides ioniques* ont gagné en popularité en tant qu'inhibiteurs de corrosion verts. Par définition, ils sont des matériaux constitués d'ions dont le point de fusion est inférieur à 100°C . ils sont utilisés à cause de leurs propriétés remarquables, telles qu'une polarité élevée, un point de fusion assez faible, non toxique, une pression de vapeur plus faible, une stabilité thermique et chimique très élevée.

Dans notre étude on s'intéresse uniquement aux inhibiteurs de corrosion verts organiques dérivés de sources naturelles.

1.4 Inhibiteurs de corrosion verts à base d'extraits de plantes

L'une des recherches les plus poussées dans le domaine de l'inhibition de la corrosion est le développement des inhibiteurs de corrosion verts à base d'extraits de plantes. Les plantes se caractérisent par leur propriété unique de convertir la lumière solaire en composés organiques vitaux (hydrates de carbone) par le processus de photosynthèse. Elles sont également la source naturelle de plusieurs matières premières telles que les fruits, les légumes, les bois, les huiles, les résines et les colorants qui ont plusieurs utilisations commerciales dans notre vie quotidienne (Verma et al., 2018).

Les recherches concernant l'utilisation d'extraits de plantes dans l'inhibition de la corrosion augmentent chaque année comme le montre le Tableau 1.1. Le nombre croissant de publications prouve que ce sujet est effectivement important pour trouver une meilleure solution aux problèmes de corrosion.

1.4.1 Préparation d'extraits de plantes

La préparation d'un extrait végétal nécessite la sélection des parties de plantes comme feuilles, fleurs, graines, fruits, racines et tiges pour obtenir les extraits. Elle commence généralement par un processus de séchage, suivi d'un processus de broyage et de tamisage pour le transformer en poudre. En général, le premier processus de séchage est obligatoire pour toutes les parties de la plante, sauf pour l'extraction du jus du fruit.

Le processus de séchage conventionnel est généralement effectué à température ambiante, ce qui prend beaucoup de temps. Comme exemple, le processus de séchage de l'écorce dure environ 20 à 30 jours (Marsoul et al., 2020) que ce soit par séchage à l'ombre ou au soleil. Pour cela, le séchage en étuve a également connu un progrès important. Après le processus de séchage, diverses méthodes peuvent être utilisées pour isoler et extraire des plantes l'extrait souhaité.

Les méthodes d'extraction peuvent être résumées en *macération*, *décoction par infusion*, *percolation* et *le Soxhlet* (Miralrio and Espinoza Vázquez, 2020). En général, la méthode d'extraction est applicable sur la base de l'objectif désiré.

Parmi les méthodes les plus utilisées pour l'extraction des plantes on cite l'extraction par solvant. Ce dernier joue un rôle clé dans les méthodes d'extraction, car il est responsable de la solubilisation des composés actifs lorsqu'il traverse les tissus végétaux, rendant ainsi leur extraction possible. Il a été démontré que les solvants d'extraction ont un effet sur les propriétés physiques, chimiques et antioxydants des extraits obtenus (les composés phytochimiques), car la concentration de flavonoïdes, de saponines, de composés phénoliques et autres présents dans les extraits de plantes varie en fonction du solvant d'extraction (Seal, 2016). L'extraction efficace des composés actifs dépend donc du solvant utilisé et le plus couramment utilisé est l'eau, car elle, très disponible, non toxique, ininflammable,

stable à l'oxydoréduction et peu coûteuse (Capello et al., 2007, Duan et al., 2015). Tous les constituants des extraits de plantes ne peuvent pas être obtenus sous forme d'extraits aqueux, alors il est nécessaire dans ce cas d'utiliser d'autres solvants organiques comme l'éthanol et le méthanol.

La Figure 1.7 montre le processus d'extraction par solvant pouvant être utilisé pour extraire différentes parties de la plante telle que l'écorce, la tige et les feuilles.

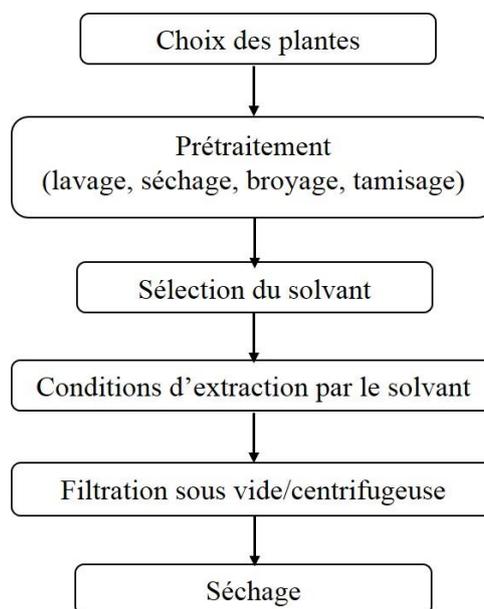


Figure 1.7 : Diagramme du processus d'extraction des plantes à l'aide du solvant.

La Figure 1.8 montre un exemple des solvants d'extraction et des extraits actifs de la plante qui en résultent. La plupart des extraits de plantes sont extraits par le méthanol, l'éthanol ou le solvant aqueux (Haldhar et al., 2018) qui ont pour avantages une consommation énergétique faible, grande capacité de production, action rapide, fonctionnement continu facile et facilité d'automatisation (Salleh et al., 2021).

De plus, un facteur essentiel doit être pris en compte lors du processus d'extraction pendant la préparation d'extrait de plante est la température d'extraction. Une plage de température comprise entre 60 et 80°C est préférable pour le processus d'extraction car il est rapporté que cette plage est capable de donner une extraction optimale (Seo et al., 2014). Une température très basse limite la solubilité efficace des composés phytochimiques, tandis qu'une température très élevée avec une longue durée du processus d'extraction peut provoquer l'oxydation des composés phénoliques, ce qui entraîne une diminution du rendement de l'extrait (Shirmohammadli et al., 2018).

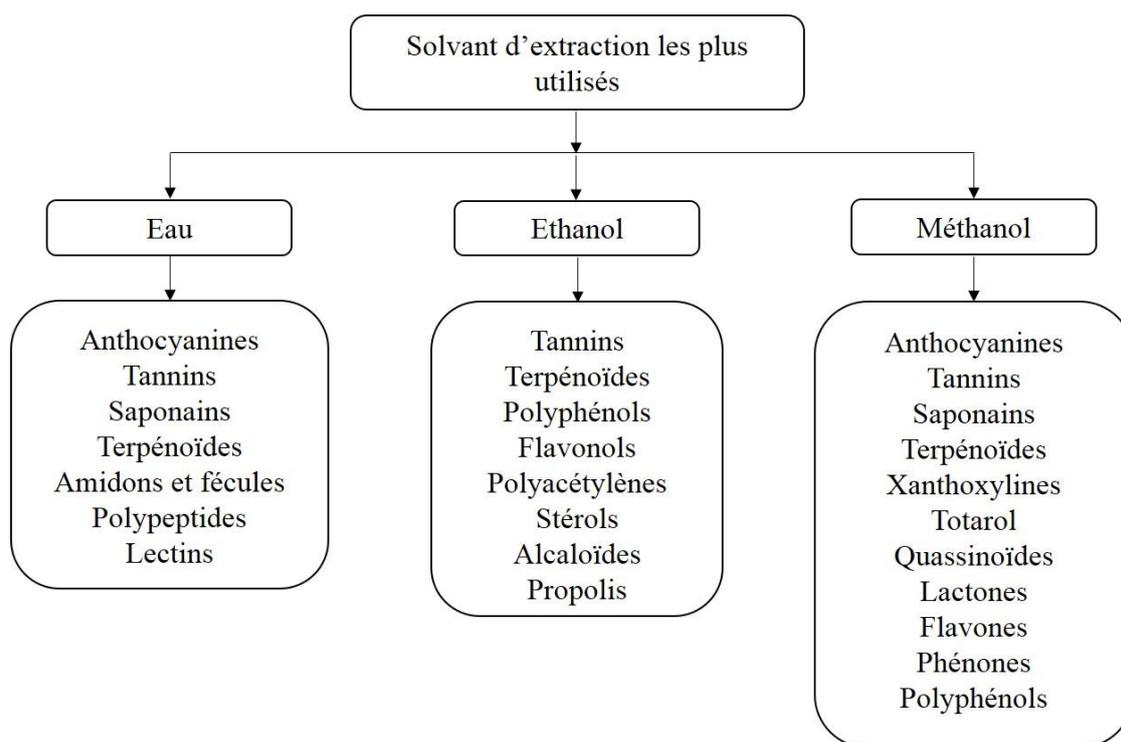


Figure 1.8 : Différents types de substances phytochimiques extraites à partir des solvants aqueux, éthanol et méthanol (Cowan, 1999).

1.4.2 Synthèse des travaux effectués sur les inhibiteurs verts

Le tableau 1.1 présente les différents travaux de recherches des deux dernières décennies où les chercheurs se sont focalisés sur l'utilisation et le développement des inhibiteurs de corrosion verts. Ils peuvent être utilisés sous différentes formes comme poudre, liquide, ou huile. Ces inhibiteurs de corrosion verts peuvent être obtenus à partir de différentes parties végétales comme extrait d'herbes, de feuilles, grains, fruits, écorces, racines, plantes, fleurs, gousses, tiges, et jus. Le tableau 1.1 révèle diverses sources d'inhibiteur de corrosion organique vert présentant leurs modes d'extraction (soit dans l'eau et/ou solvant, à différente température ambiante ou élevée), leurs mécanismes d'inhibition vis-à-vis le milieu corrosif ainsi que sur l'acier utilisé et leurs efficacités inhibitrices maximales.

Les méthodes de mesures de perte en masse ainsi que les mesures électrochimiques, à savoir la mesure du potentiel à circuit ouvert (PCO), la polarisation potentiodynamique (PPD), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la résistance à la polarisation linéaire (RPL) et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été utilisées par de nombreux auteurs pour évaluer la corrosion dans différents milieux d'étude.

L'efficacité inhibitrice (EI%) permet de juger la performance des différents produits issus de l'extraction des produits verts, elle est obtenue après la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) avec et sans inhibiteur. En général, cette efficacité est obtenue selon l'équation 1.7

$$EI(\%) = \frac{u_0 - u}{u_0} \times 100 \quad \text{Eq.1.7}$$

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

D'après ce tableau, on constate que le nombre d'études traitant l'utilisation d'extraits de plantes dans l'inhibition de la corrosion a augmenté durant ces dernières années. Le nombre croissant de publications prouve que ce sujet est effectivement important pour trouver une meilleure solution aux problèmes de corrosion tout en utilisant des produits à base d'extraits de plantes respectueux à l'environnement. La plupart de ces articles sont publiés dans des domaines liés à la chimie, suivis des domaines des matériaux et des technologies durables. Cette croissance d'études indique également que ces inhibiteurs ont un grand potentiel dans la prévention de la corrosion.

La majorité des études présentées dans le tableau 1.1 traite l'utilisation des inhibiteurs de corrosion verts dans les milieux acides, tandis que leurs applications dans les milieux alcalins présentent un nombre d'articles très restreint.

Pour cela, cette synthèse bibliographique, nous a permis de se pencher au traitement de ces inhibiteurs de corrosion verts appliqués dans le domaine du génie civil, c'est-à-dire leurs traitements sur les barres d'armature en acier immergées dans une solution simulant les pores de béton et/ou insérée dans le mortier ou le béton pour la protection contre la corrosion.

Les inhibiteurs verts testés dans la présente étude se résument en extrait de feuille de Henné et d'Acide Ascorbique. Le choix de ces deux produits s'est porté à raison de leurs disponibilités sur le marché Algérien et le fait qu'il y a peu de travaux là-dessus, particulièrement dans le milieu alcalin (Tableau 1.1). Leurs performances au niveau de l'efficacité inhibitrice (EI%) reste très limitée dans le milieu alcalin que le milieu acide. Par exemple, El-Etre et al. (El-Etre et al., 2005) ont montré que l'utilisation d'extrait de feuille de henné dans 0,1M de NaOH sur l'acier a donné une EI de 69,65%. Ceci se traduit par la formation d'une couche passive de tannâtes à la surface de l'acier. Les tannins sont connus pour former des composés complexes avec l'acier et qui sont généralement responsables à l'inhibition de la corrosion dans les milieux alcalins (El-Etre et al., 2005). En parallèle, l'application de l'extrait de feuille de henné dans le milieu acide (HCl) a prouvé une efficacité inhibitrice au-delà de 90% selon les études apportées par (Al-Sehaibani, 2000, Ostovari et al., 2009, Hamdy and El-Gendy, 2013). Cette dernière

est traduite par la formation de complexes entre les composés phytochimiques de l'extrait de feuille de Henné et l'acier.

L'acide ascorbique a été appliqué dans le milieu HCl et H₂SO₄, son efficacité inhibitrice varie entre 50 et 80% (Tableau 1.1). Selon Valek Zulj et al. (Valek Zulj et al., 2007), l'utilisation de l'acide ascorbique dans le milieu simulant les pores de béton contaminé à 3,5% NaCl a montré une EI de 89%. En outre, Valek et al. (Valek et al., 2008) ont démontré que l'effet inhibiteur de l'acide ascorbique dans une solution Ca(OH)₂ à saturation contenant des ions chlorure est dû à la formation de chélates de surface insolubles et au blocage efficace de l'adsorption de Cl⁻ à la surface du film passif.

Ainsi, on peut constater que l'utilisation et l'application des inhibiteurs de corrosion verts comme l'extrait de feuille de Henné et l'acide ascorbique dans un milieu simulant les pores de béton peut être développé pour déterminer une efficacité inhibitrice maximale.

Tableau 1.1 : Synthèse bibliographique des différents inhibiteurs de corrosion verts appliqués dans le milieu acide et alcalin.

Inhibiteur	Milieu	Forme d'utilisation	Action inhibitrice	Méthodes d'analyse	Efficacité inhibitrice	Type d'acier	Reference
Milieu acide							
Feuilles De Henné	0,1MHCl	Feuilles broyées dans le milieu d'étude	Chimisorption des molécules présentes dans le Henné : Acide gallique, 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone et dextrose	PM	96 %	Acier	(Al-Sehaibani, 2000)
Feuilles de Henné, Palmier et Maïs	0,2 M HCl	Feuilles broyées dans le milieu d'étude	Chimisorption des molécules actives des éléments présents dans les feuilles de Henné.	PM PCO	Henné 86 % Palmier 79 % Maïs 96 %	Acier	(Rehan, 2003)
Acide L-Ascorbique (AA) Vitamine C	Ph = 2-6 Solutions	Produit chimique	Adsorption sur l'acier du L-Dehydroascorbique (un produit de l'oxydation de (AA))	PM PPD	69 %	Acier Doux	(Ferreira et al., 2004)
Menthe Pennyroyal (Menthe pouliot)	1 M HCl	Huile essentielle de la menthe pouliot	Fixation sur l'acier du R-(+)-Pulegone (constituant principal de la menthe pouliot)	PM PPD SIE	80 %	Acier	(Bouyanzer et al., 2006)
Acide Ascorbique (AA)	0,5 M H ₂ SO ₄	Produit chimique	Formation de composés chélatés avec des ions Fe ²⁺ à des concentrations élevées.	PCO PPD MEB	75 %	Acier Doux	(Oguzie et al., 2007)

Feuilles de Henné	1 M HCl	Extraction dans l'eau bouillante pendant 2h, récupération de l'extrait sec par évaporation	Fixation des constituants du Henné (Lawson, acide gallique et tannin) sur l'acier	PM SIE PPD MEB	92,5 %	Acier Doux	(Ostovari et al., 2009)
Acide Caféique	0,1 M H ₂ SO ₄	Produit chimique	Adsorption de l'acide caféique sur la surface de l'acier doux	PM PCO PPD SIE	72,6 %	Acier Doux	(de Souza and Spinelli, 2009)
Feuilles de Figuier	Solution Acide	Par reflux dans l'eau distillée Pendant 1 heure	Adsorption des molécules d'inhibiteurs sur la surface de l'acier doux	PM PPD RPL SIE	87 %	Acier Doux	(Ibrahim and Abouzour, 2011)
Catéchine Hydratée	1 M HCl	Produit chimique	Catéchine hydratée est un flavonoïde se fixe par adsorption sur la surface de l'acier doux et inhibe la corrosion	PM PPD SIE	88,6 %	Acier Doux	(Hussin and Kassim, 2011)
Tiges et feuilles <i>D'anacyclus</i> <i>Pyrethrum</i> L Pyrethre d'Afrique.	0,5M H ₂ SO ₄	Par reflux dans l'eau distillée pendant 1 heure	L'extrait contenait des flavonoïdes, des tanins catéchétiques, des saponines et des alcaloïdes. Ces molécules ont un fort pouvoir inhibiteur.	PPD RPL SIE	87 %	Acier Doux	(Selles et al., 2012)

Feuilles De Thym	2 M HCl	Par reflux de 30 g de feuilles de Thym dans 600 ml eau distillée pendant 3 heures	Cet extrait contient des composés phénoliques: thymol, isothymol, linolol, borneol, ces molécules ont un fort pouvoir inhibiteur	PM RPL SIE	84 %	Acier	(Ibrahim et al., 2012)
L'écorce Palétuvier rouge (R. apiculata)	1 M HCl	Extraction du broyat par acétone	L'extrait contient de la catéchine un flavonoïde à fort pouvoir inhibiteur	PPD SIE	73 %	Acier Doux	(Tan et al., 2012)
Vitamine-C (Acide Ascorbique),	0,01 à 5,0 M HCl.	Produit chimique	Formation d'un film passif par la fixation de l'oxygène de l'hétéroatome constituant d'acide ascorbique sur la surface de l'acier,	PPD SIE	98 %	Acier	(fuchs-godec et al., 2013)
Feuille et fruits chamaerops humilis Palmier doum	0,5M H ₂ SO ₄	Extraction 425 g Poudre de Feuilles et fruits Dans 2000 ml (70 % acétone et 30 % Eau)	Adsorption des Tannins présents dans l'extrait sur l'acier, ce qui va lui donner une protection contre la corrosion.	PPD RPL SIE	78,50 %	Acier Doux	(Benali et al., 2013)
Lavandula Dentata (Lavande dentée)	1 M HCl	Extraction par hydrodistillation (3 heures) Récupération d'Huile essentielle	Fixation des éléments de l'extrait sur l'acier par adsorption	PM PPD SIE	84 %	Acier Doux	(Bouammali et al., 2013)

Feuille de Henné	1 M HCl	Extraction de 100 g de feuille de Henné par reflux dans 250 ml Eau.	La Lawson principale constituant du Henné est adsorbée sur l'acier par le biais de son atome d'oxygène	PM PPD MEB	85,32 %	Acier au carbone	(Hamdy and El-Gendy, 2013)
Acide Ascorbique (AA)	1 M HCl et 0,5 M H ₂ SO ₄	Produit chimique	L'atome d'oxygène de (AA) est un site actif par lequel la molécule de l'inhibiteur s'adsorbe sur la surface de l'acier.	PPD MEB	97 %	Acier Doux	(Chidiebere et al., 2014)
Huiles essentielle de pistache	0,5 M H ₂ SO ₄	Extrait d'huile	Absorption des molécules inhibitrices sur l'acier	PM PPD SIE	87%	Acier Au Carbone	(Jodeh et al., 2015)
Ecorce De Pastèque	1 M HCl 0,5 M H ₂ SO ₄	Extraction dans l'acide sulfurique	Cette extraction contient de la citrulline, tannins, flavonoïdes. Ces éléments s'adsorbent sur l'acier par les hétéroatomes (N, O) des noyaux aromatiques.	PCO SIE RPL	88 %	Acier Doux	(Odewunmi et al., 2015)
Feuilles, racines et tiges Olive (Olea Europaea L.)	1 M HCl	Extraction broyat Feuilles, racines et tiges (70 % méthanol + 30 % Eau)	L'extrait contient des atomes O et N dans des groupes fonctionnels (O-H, C=O, C-O, N-H) et O-hétérocycle, ces éléments vont former un film protecteur à la surface de l'acier	PM PPD SIE	89,24 %	Acier Doux	(Bouknana et al., 2015)

Feuilles De Henné	Acide Acétique	Extraction du broyat pendant 2 heures Eau à 100°C	Lawson molécule responsable de l'inhibition de la corrosion.	PM PPD SIE	86 %	Acier Doux	(Chaudhari and Vashi, 2016)
Feuilles D'aloë Vera	1 M HCl	Reflux du broyat de feuille dans 2 M NaOH pendant 3h	L'extrait contient : vitamine E, vitamine B12 et le β -carotène qui sont les molécules responsables de l'inhibition de la corrosion.	PM PPD SIE MEB	92 %	Acier Doux	(Singh et al., 2016)
Ecorce D'orange	0,1 M HCl	Extraction broyat d'écorce d'orange (80 % éthanol + 20 % Eau)	L'extrait contient:Neohesperidine, Naringine, Acide Ascorbique Une chélation de ces éléments avec Fe^{2+} donne la formation d'un film à la surface de l'acier	PCO SIE PPD	85 %	Acier Au Carbone	(M'hiri et al., 2016)
Plante Ligularia Fischeri	1 M HCl.	Extraction du broyat dans le méthanol pendant 24h	Formation d'un film protecteur à la surface de l'acier doux	PCO SIE PPD MEB EDX	92 %	Acier Doux	(Prabakaran et al., 2016)
Saraca Ashoka Graines, famille legumineuse	0.5 M H_2SO_4	Extraction du broyat des graines par Reflux, Ethanol à 75° C pendant 3 heures	L'extrait contient: Epicatéchine molécule responsable de l'inhibition.	PCO SIE PPD MEB	93%	Acier Doux	(Saxena et al., 2018)

Pelures De Melon Doux	1 M HCl	Extraction du broyat dans 1 M HCl	Adsorption des molécules d'inhibiteurs sur la surface de l'acier doux	PM PPD	81%	Acier Doux	(Saeed et al., 2019)
Feuilles De Ficus Tikoua	HCl	Extraction du broyat dans l'eau bouillante pendant 1 heure	Adsorption des molécules d'inhibiteurs sur la surface de l'acier	PPD SIE	96%	Acier Au Carbone	(Wang et al., 2019a)
Ecorce de paplemousse (Naringine)	0,1 M HCl	Extraction du broyat dans l'hexane pendant 10 minutes	L'extrait contient :Aurapaten, Naringin sont les molécules responsables de l'inhibition de la corrosion.	PM PPD SIE	74%	Acier A Faible Teneur En Carbone	(Yee et al., 2020)
Feuilles de Hardwickia binata Roxb	0,5M H ₂ SO ₄	Reflux du broyat dans du H ₂ SO ₄ Pendant 3h à 60°C	Adsorption des molécules d'inhibiteurs sur la surface de l'acier	PM SIE MEB	82%	Acier Doux	(Vasanthajothi et al., 2020)
Gomme de caroube	0,5M H ₂ SO ₄	Ajout direct dans le milieu	Excellente performance d'inhibition de la corrosion.	PCO PPD SIE	88%	Acier Q235	(Guo et al., 2020)

Tableau 1.1 (suite) : Synthèse bibliographique des différents inhibiteurs de corrosion verts appliqués dans le milieu acide et alcalin.

Inhibiteur	Milieu	Forme d'utilisation	Action inhibitrice	Méthodes d'analyse	Efficacité inhibitrice	Type d'acier	Reference
Milieu alcalin							
Extrait aqueux des feuilles de Henné (Lawsonia)	SSPB : 0.1M NaOH	-Extraction à l'eau bouillante -Extrait solide	-L'extrait contient des composants aromatiques (tannin et lawsone) -Formation d'une couche passive de tannâtes à la surface de l'acier	PPD	69,56	Acier	(El-Etre et al., 2005)
Acide Ascorbique	SSPB : Ca(OH) ₂ à saturation +NaCl	Produit chimique	Formation d'un film passif par des chélates à la surface de l'acier	PPD	89%	Acier De Renforcement	(Valek Zulj et al., 2007)
Acide Ascorbique	SSPB : Ca(OH) ₂ à saturation +NaCl	Produit chimique	La formation de chélates de surface insolubles et le blocage efficace de l'adsorption de Cl ⁻ à la surface du film passif.	SIE PPD	-	Acier	(Valek et al., 2008)
Feuilles de Papayer (Carica Papaya)	Dans du béton placé dans une solution de 3,5% en NaCl	Extraction de broyat dans l'éthanol pendant 2h	L'extrait de feuille de Papayer protège l'acier contre l'environnement corrosif	PCO	-	Acier Doux	(Loto and Popoola, 2012)

Bambusa Arundinacea (Bambou Indien)	1,5 % de MgCl ₂ est mélangé dans Le Béton	Extraction de 3g de broyat par reflux dans l'éthanol	L'extrait de feuille de Bambousa protège l'acier contre l'environnement corrosif	SIE RPL	-	Acier De Renforcement r	(Abdulrahman and Ismail, 2012)
Vernonia d'Amygdalina	<i>Dans le béton expose a 3,5 % de NaCl solution</i>	Extraction de Broyat dans le méthanol pendant 48h	Saponins et les tannins sont responsables de la protection contre l'environnement corrosif	PM PCO	92%	Acier Carbone Renforce	(Eyu et al., 2013)
Feuilles du palmier nain chamaerops humilis l.	SSPB : 0,1 M NaOH +0,6 M KOH +0,5 M NaCl	Extraction du Broyat par Reflux pendant 6h dans l'éthanol	Présence des polyphénols, des tannins galliques et catéchine, des flavonoïdes, des saponines, dans l'extrait, ces molécules sont responsables de l'inhibition.	SIE	81%	Acier	(Khoudali et al., 2014)
Mezlocilline	SSPB : 0,1 M NaOH 3,5%M NaCl	Antibiotique	La formation d'un film inhibiteur adsorbé sur l'acier	PM PPD SIE	97,2%	Acier De Renforcement	(Harish et al., 2015)
Arbres Punica Granatum (PG), Eucalyptus Globulus (EG), et Olea Europaea (OE).	SSPB : 0,1 M NaOH +0,5 M NaCl	Extraction de 3 g de poudre de feuilles dans 100 ml d'eau distillée pendant 3h	Formation d'une couche passive sur la surface métallique par les extraits riches en composés phénoliques	PCO PPD SIE MEB	PG : 87,6 % EG : 92,6 % OE : 92,0 %	Renforcement En Acier Acier Au Carbone	(Etteyeb and Nóvoa, 2016)

Feuilles du rosier de Damas	SSPB : 0,1 M NaOH +0,6 M KOH Ca(OH) ₂ à saturation +0,5 M NaCl	Extraction par Reflux dans H ₂ SO ₄	La formation d'une couche protectrice sur l'acier par l'effet chélateur des hétéroatomes tels que O, N, des cycles aromatiques	SIE PPD MEB	82%	Renforce Acier	(Anitha et al., 2019)
Gingembre	SSPB: Ca(OH) ₂ à saturation +NaCl	Extraction de la poudre du Gingembre dans 0,1 M NaOH	Formation du film organique carbone à partir des composés phénolique présents dans l'extrait sur la barre d'acier.	PPD RPL SIE MEB	-	Acier Au Carbone	(Liu et al., 2019)
SSPB : Solution Simulant Les Pores Du Béton PM : Perte de Masse PCO : Potentiel à Circuit Ouvert PPD : Polarisation Potentio-Dynamique				SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique MEB : Microscope Electronique à Balayage RPL : Résistance de polarisation linéaire			

1.5 Conclusion

L'utilisation d'extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion verts a été largement rapportée dans la littérature comme une alternative aux inhibiteurs de corrosion conventionnels. Diverses parties de la plante peuvent être extraites, et les résultats obtenus ont prouvé que les extraits de plantes peuvent montrer une efficacité inhibitrice élevée sur la corrosion des métaux qui reste généralement liée à l'existence d'hétéroatomes et d'électrons π dans les extraits de plantes.

La présente étude a pour objectif de mettre en évidence les extraits de plantes naturels comme inhibiteurs de corrosion dans un milieu simulant les pores de béton exposé aux attaques des ions chlorure. Cette étude traite comme inhibiteur de corrosion vert l'extrait de feuille de Henné (EFH) et l'Acide ascorbique.

Ce choix a été fait selon notre domaine du génie civil traitant la corrosion des structures en béton armé exposées aux milieux marins et aussi selon les études précédentes qui se sont focalisées beaucoup plus sur le milieu acide que le milieu alcalin.

L'extrait de feuille de henné et l'acide ascorbique ont été testés dans les milieux acides par différents chercheurs tout en prouvant leur capacité à bloquer les substances actives de la corrosion sur les métaux en milieu acide.

Le chapitre suivant décrira en détail les différentes méthodes d'analyse expérimentales et théoriques qui vont permettre de vérifier la haute performance de l'extrait de feuilles de henné et de l'acide ascorbique en tant qu'inhibiteurs de corrosion verts appliqués dans un milieu simulant la solution interstitielle du béton.

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES D'ÉVALUATION DE
L'INHIBITION DE LA CORROSION DES ARMATURES DU
BÉTON

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES D'ÉVALUATION DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DES ARMATURES DU BÉTON

2.1 Introduction

Afin de mieux déterminer et mesurer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion organiques verts testés, comme l'extrait de feuille de henné et ses principaux dérivés (Lawson et acide gallique) et aussi l'acide ascorbique, une première étape reste nécessaire, qui se présente dans la préparation des échantillons de métal conçu pour les tests de corrosion. Le choix de ces échantillons pour vérifier l'efficacité de ces inhibiteurs est fondamental car les petits changements dans la composition du métal ou les impuretés disponibles pendant la fabrication se reflètent sur les résultats obtenus (Qian et al., 2013). La composition du métal doit autant que possible être en rapport avec les métaux liés aux problèmes de corrosion comme le cas dans notre investigation qui nécessite un acier des barres d'armatures utilisées dans les constructions et les ouvrages d'arts. Parmi toutes les méthodologies disponibles pour mesurer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion organiques verts dans la littérature, la mesure de la perte en masse (PM), le potentiel à circuit ouvert (PCO), la polarisation potentiodynamique (PPD), la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), et la résistance à la polarisation linéaire (RPL) sont les plus importantes.

2.2 Evaluation de l'efficacité d'inhibiteur par mesure gravimétrique (Perte en masse)

L'évaluation de la perte en poids est connue pour être la méthode la plus simple, la plus fiable et la plus ancienne car elle constitue la méthode fondamentale de base pour mesurer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion organiques verts dans différents programmes de contrôle de la corrosion.

De nombreux chercheurs ont utilisé des solutions d'essai préparées à partir de solutions réelles sur le terrain pour les tests de corrosion, tandis que certains ont utilisé des solutions synthétiques pour les mesures de perte en poids. Avant d'évaluer l'efficacité des inhibiteurs à l'aide de la méthode de mesures gravimétriques, les échantillons de métal ou d'alliage faisant l'objet de cette expérience sont nettoyés par polissage avec du papier abrasif de différents grades et lavés soigneusement à l'aide de solvants (acétone, éthanol et eau distillée), après ils sont séchés à température ambiante. Un pied à coulisse est utilisé pour mesurer les dimensions de l'échantillon métallique. Les pièces métalliques préparées sont ensuite pesées avant l'immersion à l'aide d'une balance numérique de haute précision. Ces pièces sont retirées de la solution avec et sans l'ajout des inhibiteurs de corrosion organiques verts après une période d'exposition

prédéterminé, après, elles sont soigneusement nettoyées, rincées, pesées à nouveau afin de vérifier la perte en poids. La vitesse de corrosion V_{corr} (Ostovari et al., 2009), la couverture de surface (θ) (Ibrahim et al., 2012) et l'efficacité inhibitrice de la corrosion (EI%) (Yaro et al., 2013) peuvent être calculées en utilisant les équations 2.1 -2.3:

$$V_{corr} = \frac{M_1 - M_2}{S \times t} \quad \text{Eq 2.1}$$

$$\theta = \frac{V_{0corr} - V_{corr}}{V_{0corr}} \quad \text{Eq 2.2}$$

$$EI \% = \frac{V_{0corr} - V_{corr}}{V_{0corr}} \times 100\% \quad \text{Eq 2.3}$$

Avec, M_1 (g) la masse de l'échantillon métallique avant immersion, M_2 (g) la masse de l'échantillon métallique après immersion, S (cm²) la surface totale du métal exposée à la solution corrosive, t (heures) le temps d'immersion de l'échantillon dans la solution, V_{0corr} et V_{corr} (g.cm⁻².h⁻¹) représentent les taux de corrosion sans et avec inhibiteur, respectivement.

2.3 Evaluation de l'efficacité d'inhibiteur par mesures électrochimiques

La corrosion est un phénomène qui fait intervenir l'électrochimie, les expériences de mesure de la corrosion basées sur les mesures électrochimiques fournissent des informations complémentaires à celles obtenues par les mesures gravimétriques.

Parmi les techniques électrochimiques largement utilisées pour la détection de la corrosion, on distingue :

2.3.1 Potentiel à Circuit Ouvert (PCO)

Le potentiel de circuit ouvert (PCO) représente la différence de tension entre un métal et le milieu corrosif dans lequel il se trouve. Ce paramètre est mesuré par le biais d'une électrode de référence appropriée (généralement électrode au calomel saturé ECS) relié à un multimètre à haute impédance ou à un potentiostat galvanostat (Videla, 1996).

Cette grandeur résulte de l'équilibre entre la réaction anodique d'oxydation du fer et la réaction cathodique de réduction d'oxygène, cette technique est souvent utilisée afin de détecter les zones corrodées (Videla, 1996).

Le tableau 2.1 donne la probabilité de corrosion des aciers dans le béton en fonction de la valeur du potentiel à circuit ouvert.

Tableau 2.1: Probabilité de l'état de corrosion de l'acier dans le béton (ASTMC876-99, 1999, Sideris and Savva, 2005)

Potentiel vs ECS	Condition de corrosion
> -126 mV	Faible (10% risque de corrosion)
-126 mV to -276 mV	Risque de corrosion intermédiaire
< -276 mV	Elevée (<90% risque de corrosion)
< -426 mV	Corrosion sévère

La Figure 2.1 montre les travaux d' (Etteyeb and Nóvoa, 2016) où la variation du potentiel du circuit ouvert (PCO) a été mesurée en présence ou non de trois extraits de feuilles ou bois d'arbres : Eucalyptus Globulus, du Punica Granatum et Olea Europaea sur des échantillons d'acier au carbone dans une solution simulant les pores de béton (SSPB) constituée 0,1 M NaOH + 0,5 M NaCl.

Le potentiel de l'acier dans une (SSPB) sans inhibiteur est inférieur à -426 mV signe de corrosion sévère d'acier, en revanche la présence des trois extraits de plante fait augmenter le potentiel après 60 min vers des valeurs plus grandes allant jusqu'à un risque de corrosion intermédiaire (> -276 mV) pour l'extrait du Punica Granatum.

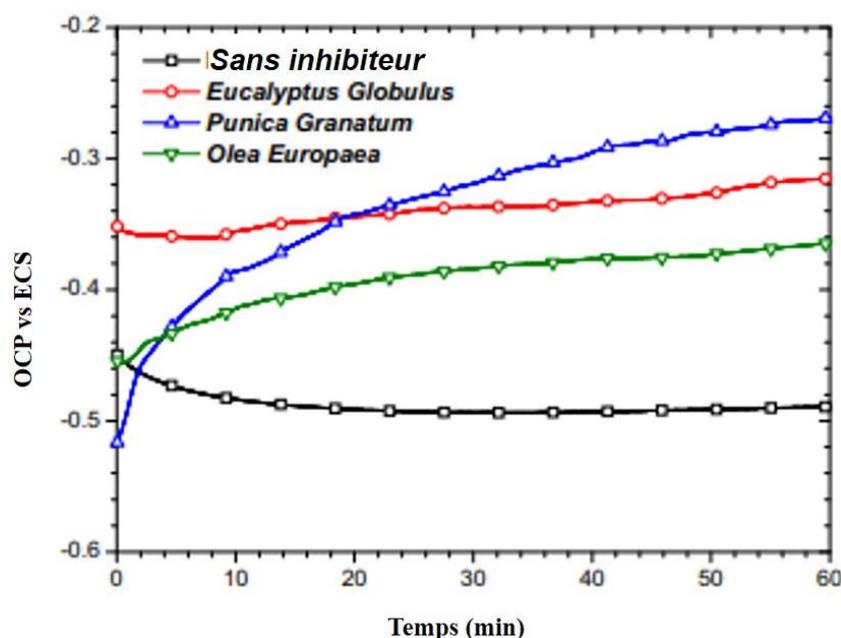


Figure 2.1 : Variation du potentiel du circuit ouvert (OCP) en présence de NaCl avec différents extraits d'arbre comme l'inhibiteur (Etteyeb and Nóvoa, 2016)

Le Tableau 2.2 synthétise les travaux de littérature utilisant le potentiel à circuit ouvert (PCO) en appliquant des inhibiteurs de corrosion verts sur des barres d'acier dans un milieu alcalin contaminé par les chlorures.

Tableau 2.2: Synthèse résumant quelques travaux de littérature utilisant le potentiel à circuit ouvert (PCO) en appliquant des inhibiteurs de corrosion verts sur des barres d'acier dans un milieu alcalin contaminé par les chlorures.

Référence	Concentration de NaCl et en inhibiteur	Durée essai (s)	(PCO) vs ECS (mV)
(Etteyeb and Nóvoa, 2016)	SSPB+30g/L NaCl	3600	-490
	SSPB + 30g/L NaCl + Extrait d'Eucalyptus Globulus	3600	-340
	SSPB + 30g/L NaCl + Extrait de Punica Granatum	3600	-270
	SSPB + 30g/L NaCl + Extrait d'Olea Europaea	3600	-360
(Fazayel et al., 2018)	SSPB	6600	-150
	SSPB+0,3M NaCl	6600	-500
	SSPB+0,6M NaCl	6600	-520
	SSPB+0,3MNaCl+ACR20	6600	-320
(Zhang et al., 2019b)	SSPB+30g/L NaCl	7000	-495
	SSPB+30g/L NaCl + 0,25g/L Extrait de farine de Gluten	7000	-475
	SSPB+30g/L NaCl + 0,5 g/L	7000	-455
	SSPB+30g/L NaCl + 1 g/L	7000	-420
	SSPB+30g/L NaCl + 2 g/L	7000	-405
SSPB= solution simulant les pores de béton ACR20 : Polymethacrylic acid –co-Acrylamide			

D'après le tableau 2.2, le potentiel à circuit ouvert varie selon la présence ou non du NaCl dans la solution simulant les pores du béton, le potentiel est de l'ordre de -150 vs.ECS (mV) montrant un état passif de l'armature, or lorsque le NaCl est ajouté le potentiel chute vers -500 vs.ECS (mV) valeurs inférieures à -276 vs.ECS (mV) signe d'un état corrosion élevé des armatures (Fazayel et al., 2018). Lorsqu'un inhibiteur est ajouté à une solution simulant le béton contaminée aux chlorures le potentiel de circuit ouvert (PCO) augmente vers des valeurs supérieures à celles sans inhibiteur, indiquant ainsi une atténuation de l'effet de la corrosion par l'inhibiteur.

2.3.2 Les mesures de polarisation potentiodynamique (PPD)

La polarisation potentiodynamique est un moyen de mesure de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion organiques verts. Dans la plupart des cas, la configuration de base du laboratoire implique l'utilisation de trois électrodes dans la cellule électrochimique : la première est l'électrode de travail qui représente l'échantillon métallique examiné, la deuxième est l'électrode auxiliaire en titane et la troisième est l'électrode de référence au calomel saturée en KCl. La différence de potentiel (V) du système est mesurée et contrôlée par l'électrode de référence, tandis que le courant (I) est mesuré par la contre-électrode.

Cette technique de mesure nécessite de varier le potentiel appliqué à l'électrode de travail et mesurer la densité de courant I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Une courbe I (densité du courant) = f (E, potentiel) est ainsi obtenue, l'intersection des deux droites anodique et cathodique donne la valeur I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ; (cf. figure 2.2)

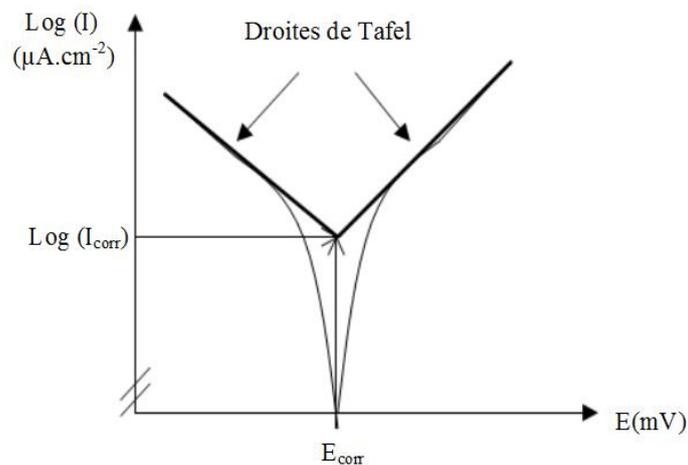


Figure 2.2 : les courbes de polarisation (droite de Tafel) (Hassoune, 2018)

Selon la littérature (Freire et al., 2012), la distribution de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) de la barre d'acier pourrait être classée en quatre niveaux : le niveau de corrosion sévère élevé ($I_{\text{corr}} > 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), le niveau de corrosion modéré ($0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2 < I_{\text{corr}} < 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), le niveau de corrosion faible ($0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2 < I_{\text{corr}} < 0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) et l'état passif ($I_{\text{corr}} < 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

En outre, la densité de courant de corrosion (I_{corr}) permet le calcul de l'efficacité d'inhibition de la corrosion (EI%) basée sur (Eq 2.5)(Selles et al., 2012) :

$$\text{EI \%} = \frac{I_{0\text{corr}} - I_{\text{corr}}}{I_{0\text{corr}}} \times 100\% \quad \text{Eq 2.5}$$

Où $I_{0\text{corr}}$ et I_{corr} sont les densités de courant de corrosion sans et avec l'inhibiteur, respectivement.

Le tableau 2.3 présente quelques résultats de densités de courants de corrosion des inhibiteurs de corrosion verts sur des barres d'acier immergées dans la solution simulant les pores de béton contenant

des chlorures, la plage de balayage du potentiel, leurs modes d'action, ainsi que leurs efficacités inhibitrices obtenues par la méthode de la polarisation potentiodynamique.

Tableau 2.3: Synthèse résumant quelques travaux de littérature utilisant la technique de PPD en appliquant des inhibiteurs de corrosion verts sur des barres d'acier dans des solutions simulant les pores du béton (SSPB) contaminés par les chlorures.

Inhibiteur utilisé	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		Balayage du potentiel	Mode d'action	Efficacité inhibitrice (%)	Référence
	Sans inhibiteur	Avec inhibiteur				
Extrait d'arbres						
Eucalyptus Globulus, Olea Europaea Punica Granatum	4,08	0,50 0,32 0,30	PCO \pm 500mV	Type mixte	87,65 92,05 92,61	(Etteyeb and Nóvoa, 2016)
Feuilles de rose de Damas (Rosa damascena)	410,5	88,2	PCO \pm 200mV	Type mixte avec prédominance anodique	78,5	(Anitha et al., 2019)
Extrait de farine de gluten de Maïs	21,03	4,14	PCO \pm 300mV	Type mixte	80,27	(Zhang et al., 2019b)
Extrait de feuille d'olivier dans le méthanol (Olea Europaea)	28,4	2,3	PCO \pm 500mV	Type mixte avec prédominance anodique	91,9	(Ben Harb et al., 2020)
Extrait de Bagasse déchets canne à sucre	1,14	0,34	-200 mV à 1200 mV	Type mixte	70,1	(Gromboni et al., 2021)
PCO : potentiel à circuit ouvert						

D'après ce tableau, on constate que la densité de courant de corrosion (I_{corr}) est élevée pour l'échantillon sans inhibiteur et diminue en sa présence, présentant des efficacités inhibitrices de 70,1 à 92,61 %. Selon (Anitha et al., 2019, Liu et al., 2020a), ceci peut être attribué à l'adsorption des molécules inhibitrices et au développement d'un film protecteur sur la surface de l'acier, conduisant à une amélioration des efficacités d'inhibitrices. Les inhibiteurs de corrosion organiques verts peuvent être classés selon la manière dont ils inhibent la corrosion : inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes

(Musa et al., 2010, Li et al., 2014, Anitha et al., 2019). Les inhibiteurs de corrosion anodiques ou cathodiques augmentent le potentiel de corrosion (E_{corr}), vers des valeurs plus positives ($E_{\text{corr}} > 85 \text{ mV}$), interagissent avec les sites réactifs de la surface du métal, les rendant passivant, alors qu'un déplacement $E_{\text{corr}} < 85 \text{ mV}$ signifie que l'inhibiteur de corrosion est de type mixte (Anitha et al., 2019).

La figure 2.3 montre les courbes de polarisation potentiodynamique d'un acier immergé dans une solution simulant les pores contaminée avec NaCl avec et sans Extrait de farine de gluten. L'extrait de farine de gluten se comporte comme un inhibiteur mixte (Zhang et al., 2019b).

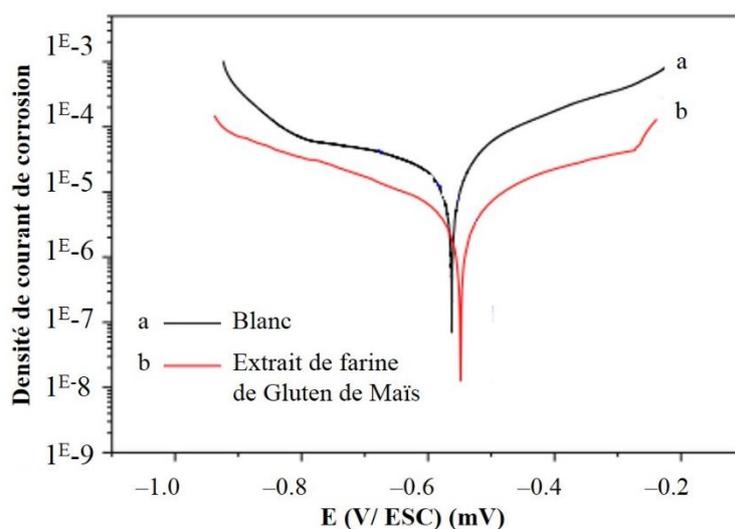


Figure 2.3 : Courbe de polarisation potentiodynamique d'un acier immergé dans une solution simulant les pores contaminée en NaCl avec et sans Extrait de farine de gluten (Zhang et al., 2019b).

2.3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode essentielle dans le suivi des changements électrochimiques avec une compréhension fondamentale des processus physiques qui se produisent à l'interface métal-électrolyte en présence et en absence d'inhibiteur de corrosion (Mourya et al., 2014) de sorte que les informations liées à la cinétique de l'électrode et aux propriétés de surface peuvent être tirées des diagrammes d'impédance. Cette expérience est menée dans la même cellule électrochimique tout comme la (PPD) à trois électrodes, avec un faible changement du potentiel entre 5 et 50 mV de tension alternative sur une variation de fréquence entre 100 kHz et 10 mHz (Ramanavicius et al., 2010).

La figure 2.4 montre le diagramme de Nyquist obtenu par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) dans la (SSPB) + extrait de Feuilles du rosier de Damas en présence de NaCl. L'augmentation de la concentration en inhibiteur fait augmenter le diamètre de la boucle capacitive, ce qui explique l'effet inhibiteur du produit (Anitha et al., 2019).

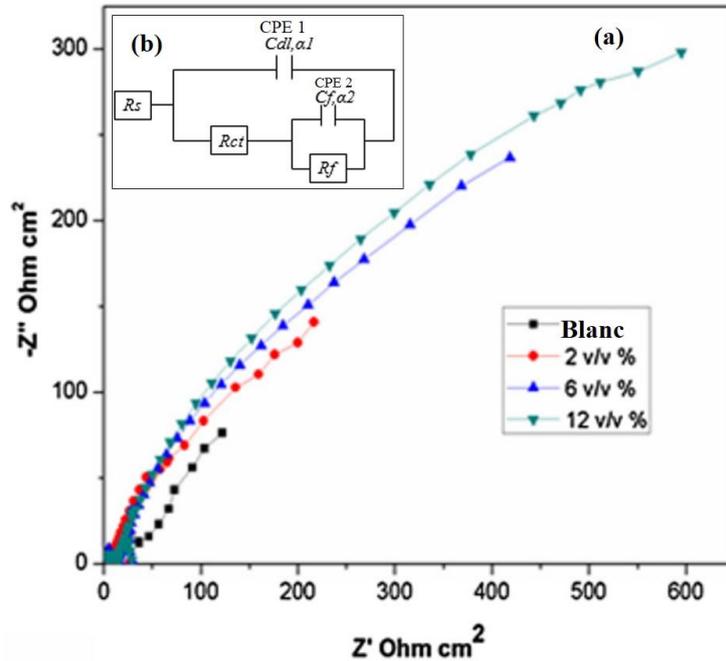


Figure 2.4 : (a) Diagrammes Nyquist obtenus par (SIE) avec et sans extrait de Feuilles du rosier de Damas à différentes concentrations, (b) circuit électrique équivalent (Anitha et al., 2019).

L'ajustement du tracé de Nyquist (spectres SIE expérimentaux) par un circuit électrique équivalent (CEE) nous permet d'obtenir les paramètres d'impédance qui comprennent la résistance de la solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{ct}) représente la capacité du film protecteur des molécules organiques adsorbées sur la surface du métal à empêcher le transfert de charge vers l'interface métal-solution et la capacité de double couche (C_{dl}).

R_f : représente la résistance électrique du transfert ionique à travers les pores du film de l'inhibiteur, C_f : liée à la capacité diélectrique du film de l'inhibiteur :

Pour une meilleure explication du décalage de phase-fréquence existant entre un potentiel alternatif appliqué et sa réponse en courant, un élément à phase constante CPE représenté mathématiquement par l'équation 2.6 est utilisé à la place de la capacité C (Shi and Sun, 2012) :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A_{CPE}} (j\omega)^{-n} \tag{Eq 2.6}$$

Où Z_{CPE} est l'impédance du CPE, A_{CPE} est la constante CPE, ω représente la fréquence angulaire, j est le nombre imaginaire, et n est l'exposant de déphasage qui est une mesure de l'irrégularité/ inhomogénéité de la surface. La signification de α est qu'une rugosité de surface plus faible est obtenue avec un α plus élevé et vice versa. Lorsque le facteur ($n=0$), le CPE représente une résistance (interface métal-solution fonctionnant comme une résistance). Si $n=1$, ceci signifie que la surface d'électrode plane et homogène avec l'interface métal-solution se comportant comme un condensateur à surface régulière. Si (n) est égal à 0,5, ça signifie que la nature du CPE est une impédance de Warburg ç-à-dire que l'interface métal-solution agissant à la fois comme un condensateur et un inducteur. Lorsque α est proche de 1, l'utilisation du (CPE) n'est pas nécessaire et il peut être remplacé par une capacité (Palanisamy et al., 2018).

Le tableau 2.4 résume les circuits électriques équivalents (CEE) les plus souvent utilisés dans la littérature pour représenter la réponse d'une électrode en contact avec la solution alcaline simulant les pores de béton ou le mortier contenant des inhibiteurs de corrosion verts.

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet une analyse plus complète tout en déterminant le mécanisme d'action de l'inhibiteur, le film formé à la surface de l'acier ainsi que le mécanisme de transfert de charge en fonction des différents paramètres instaurés au système électrochimique identifié (Bommersbach et al., 2006).

Le pourcentage d'efficacité d'inhibition EI(%) en présence et en absence d'inhibiteur de corrosion organique vert est déterminé par l'équation (Eq 2.7):

$$EI (\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct0}}{R_{ct}} \times 100\% \quad \text{Eq 2.7}$$

Où R_{ct} et R_{ct0} est la résistance de transfert de charge en présence et en absence d'inhibiteur, respectivement.

Tableau 2.4 : Les circuits électriques équivalents utilisés traduisant la réponse du diagramme d'impédance électrochimique en milieu alcalin.

Milieu d'étude	Inhibiteur de corrosion utilisé	Circuit électrique équivalent	Référence
NaOH	Arbres Punica Granatum, Eucalyptus Globulus, et Olea Europaea		(Etteyeb and Nόvoa, 2016)
Ca(OH) ₂ à saturation	Extrait de gingembre		(Liu et al., 2019)
Solution simulant les pores de béton	Feuilles du rosier de Damas		(Anitha et al., 2019)
Solution simulant les pores de béton	Extrait de farine de gluten de maïs		(Zhang et al., 2019b)
Ca(OH) ₂ à saturation	Extrait déchets feuilles de platane (Platanus acerifolia)		(Liu et al., 2020b)

2.3.4 Résistance de polarisation linéaire (RPL)

La méthode de mesure de la résistance de polarisation linéaire (RPL) appelée aussi méthode Stern-Geary est une méthode non-destructive, obtenue en faisant balayer le potentiel dans un domaine faible compris entre 10 et 30 mV (Stern and Geary, 1957).

En général, la description détaillée de cette méthode a été présentée par Andrade et al. (Andrade et al., 1992). A partir de la valeur de la résistance de polarisation obtenue (R_p), la densité de courant de corrosion (I_{corr}) peut être calculée par l'équation de Stern-Geary (Stern and Geary, 1957), comme indiqué dans l'équation 2.8.

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 R_p (\beta_a + \beta_c)} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Eq 2.8}$$

Où, B est la constante de Stern-Geary dont la valeur dépend de β_a et β_c étant les pentes de Tafel anodique et cathodique respectivement. Selon Andrade et Alonso (Andrade and Alonso, 2001) pour les mesures sur des éprouvettes en béton armé, une valeur de B égale à 26 mV a été trouvée pour l'acier corrodé et B= 52 mV pour l'acier passif. Les valeurs de R_p correspondant à la condition de corrosion sont listées dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5: Valeurs R_p pour différentes conditions de corrosion (Millard et al., 2001, Wang et al., 2017)

R_p (k Ω .cm ²)	I_{corr} (μ A/cm ²)	Vitesse de corrosion
0,25 – 2,5	10-100	Sévère
2,5- 25	1-10	Elevé
25- 250	0,1-1	Faible/modéré
> 250	< 0,1	Passive

Liu et al. (Liu et al., 2019) ont suivi l'évolution de la densité de courant mesuré par (RPL) dans une SSPB à concentration croissante de chlorure, La figure 2.5 montre cette variation pour le cas sans inhibiteur ou avec trois inhibiteurs à savoir : l'extrait de Gingembre, l'extrait d'Algue et le Nitrite de Calcium. Cette étude a montré que l'extrait de gingembre a permis d'augmenter la concentration des chlorures responsables de dépassivation des aciers à des niveaux comparables au nitrite de calcium inhibiteur minéral très performant.

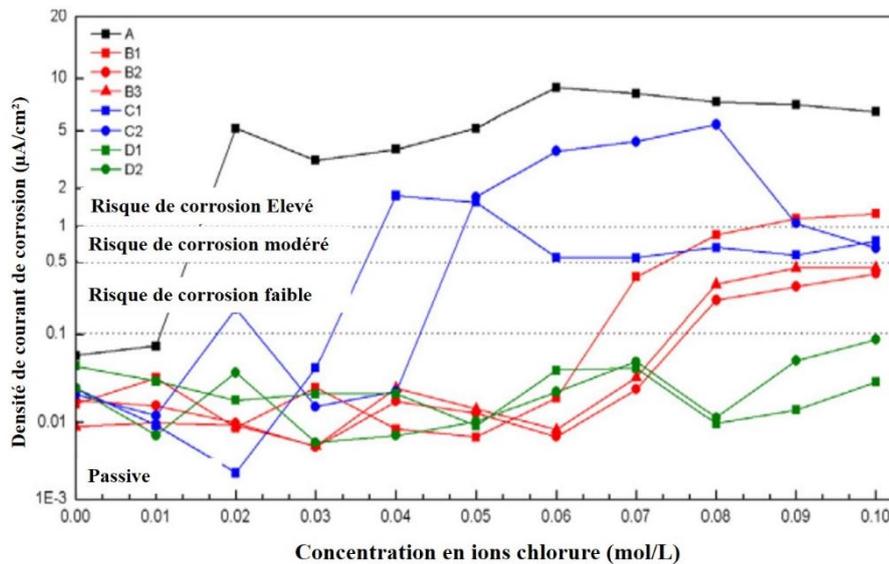


Figure 2.5 : Evolution de la densité de courant mesurée par (LPR) dans une SSPB à concentration croissante de chlorures, (A sans inhibiteur), (B1, B2 et B3 avec 1, 2 et 3 % Extrait de Gingembre), (C1, et C2 1 et 2% Extrait d'Algue) et (D1, et D2 1 et 2 % Nitrite de Calcium) (Liu et al., 2019).

La figure 2.6 montre les travaux de Hassoune (Hassoune, 2018) ayant suivi l'évolution de la résistance de polarisation de l'armature dans les bétons avec ou sans trois inhibiteurs de corrosion Diméthylaminoethanol "DMEA", Na_3PO_4 , K_2HPO_4 . La technique de résistance de polarisation linéaire (RPL) a permis de suivre l'évolution de la résistance de polarisation (R_p) durant une année montrant ainsi que les bétons non traités ont eu un niveau de corrosion sévère après six mois d'exposition à une solution contenant 0,5 M de chlorures, or que les bétons traités sont restés dans des niveaux de corrosion faibles durant toute la période d'essais.

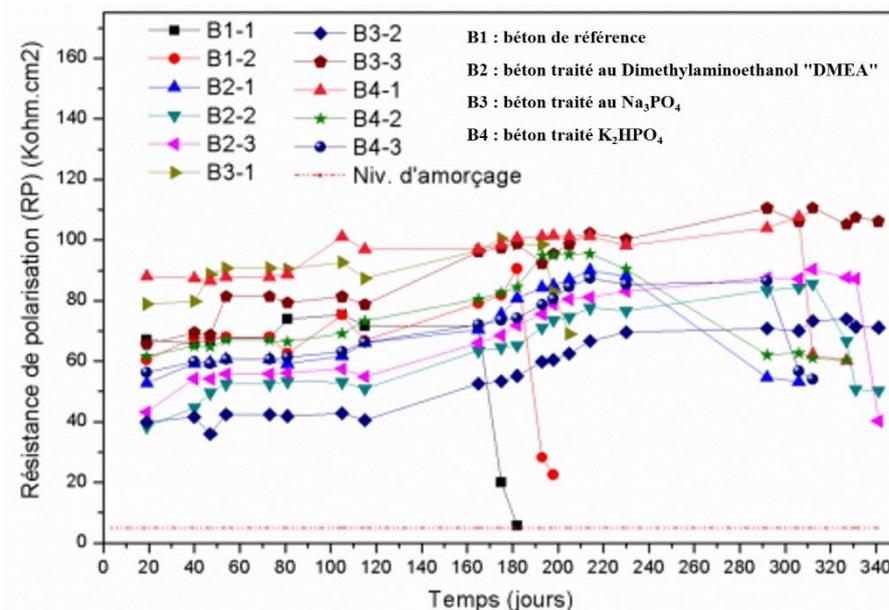


Figure 2.6 : Évolution de la résistance de polarisation de l'armature dans les bétons testés, en fonction de la durée d'exposition aux chlorures (Hassoune, 2018)

2.4 Isothermes d'adsorption des inhibiteurs de corrosion verts

La détermination du modèle de mécanisme d'adsorption peut expliquer d'autres mécanismes d'inhibition. Cependant, les isothermes d'adsorption jouent un rôle clé en donnant des informations détaillées sur l'interaction existante entre les molécules des inhibiteurs de corrosion organiques verts et la surface du métal (Alibakhshi et al., 2018) pour empêcher la réaction de dissolution de ce métal dans le milieu corrosif. Le processus d'adsorption est influencé par :

- ✓ la structure des composés des inhibiteurs de corrosion organiques verts,
- ✓ les types de milieux corrosifs utilisés,
- ✓ la nature des métaux
- ✓ les caractéristiques de la surface du métal,
- ✓ la distribution de la charge dans les molécules des inhibiteurs de corrosion organiques verts (Khaled, 2010).

Les valeurs obtenues à partir de la simulation des modèles isothermes existants mettant en relation la couverture de surface (θ) et la concentration de l'inhibiteur (C_{inh}) décrivent l'isotherme d'adsorption le plus adaptée au processus.

Parmi les principaux modèles d'isothermes d'adsorption proposés pour décrire le mécanisme d'adsorption des inhibiteurs de corrosion organiques verts sur la surface de l'acier, on cite l'isotherme de Langmuir, Temkin, Frumkin, Freundlich, et Flory-huggins (Nwabanne and Okafor, 2012), qui sont résumées dans le tableau 2.6. L'isotherme d'adsorption la plus appropriée qui décrit le mieux la nature de l'adsorption de l'inhibiteur de corrosion organique vert sur la surface métallique examinée donnera une valeur de coefficient de corrélation (R^2) qui est très proche de l'unité ou égale à 1.

Dans le tableau 2.6, C_{inh} représente la concentration de l'inhibiteur, θ est la couverture de surface de l'inhibiteur, et K_{ads} est la constante d'équilibre d'adsorption.

En utilisant le modèle d'isotherme le plus approprié, la constante d'équilibre d'adsorption K_{ads} peut être calculée ayant directement liée à l'énergie d'adsorption de Gibbs ΔG_{ads} comme le montre l'équation Eq2.14 (Li et al., 2012) :

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{solvent}} \times \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad \text{Eq 2.14}$$

Tableau 2.6 : Principaux modèles d'isothermes d'adsorption.

Modèle	Isotherme d'adsorption		Références
Langmuir	$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh}$	Eq 2.9	(Verma et al., 2016)
Temkin	$\theta = \ln C_{inh} + K_{ads}$	Eq 2.10	(Verma et al., 2016)
Frumkin	$\log C_{inh} \frac{\theta}{1-\theta} = 2\alpha\theta + 2,303 \log K_{ads}$	Eq 2.11	(Bouyanzer et al., 2006)
Freundlich	$\log \theta = n \log C_{inh} + \log K_{ads}$	Eq 2.12	(Verma et al., 2016)
Flory-huggins	$\log \frac{\theta}{C_{inh}} = b \log(1-\theta) + \log K_{ads}$	Eq 2.13	(Nwabanne and Okafor, 2012)

Où R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T la température absolue (K) et C_{solvent} représente la concentration d'eau en solution avec une valeur approximative de 10^3 exprimée en g/L.

Le signe négatif de ΔG_{ads} indique la spontanéité de l'adsorption des molécules de l'inhibiteur de corrosion sur la surface du métal. Les valeurs $\Delta G_{\text{ads}} \leq -20 \text{ kJ/mol}$ indiquent une existence d'interaction électrostatique entre les molécules chargées d'inhibiteurs de corrosion organiques verts et le métal chargé. Ce processus est appelé physisorption. Par ailleurs, si ΔG_{ads} est inférieure à -40 kJ/mol cela implique qu'il y a un partage ou un transfert d'électrons des molécules d'inhibiteurs de corrosion organiques verts vers la surface métallique pour renforcer la formation d'une liaison de type coordonnée. Ce processus est appelé chimisorption. Cependant, pour les valeurs de ΔG_{ads} comprises entre -20 kJ/mol et -40 kJ/mol , le processus d'adsorption est un mélange entre l'adsorption physique et chimique.

D'après le tableau 2.7 montre que le modèle le plus approprié d'isotherme d'adsorption des inhibiteurs dans les solution simulant les pores du béton à la surface de l'acier est l'isotherme de Langmuir avec un mécanisme d'inhibition qui dépend de la nature des composants de l'inhibiteur étudié. Ces inhibiteurs peuvent protéger la surface du métal de trois manières différentes : physisorption, chimisorption et physico-chimisorption. La physisorption est justifiée par l'interaction électrostatique entre les molécules d'inhibiteur et la surface métallique, tandis que la chimisorption est due aux interactions donneur-accepteur entre les orbitales vacantes *d* de la surface métallique et les paires d'électrons libres de l'inhibiteur.

Le tableau 2.7 montre quelques travaux montrant le modèle d'isotherme d'adsorption utilisé dans les milieux simulant les pores du béton.

Tableau 2.7 : Synthèse des différents modèles d'isotherme d'adsorption des inhibiteurs de corrosion vert et leurs modes d'action à la surface de l'acier.

Inhibiteur	Milieu	Modèle d'adsorption	Mode d'action	Référence
Phosphate de sodium	SSPB+	Isotherme	physico-chimisorption	(Sail et al., 2013)
	0,5 M NaCl	Langmuir		
ACR20 : Polymethacrylic acid -co-Acrylamide	SSPB+	Isotherme	physico-chimisorption	(Fazayel et al., 2018)
	0,3 et 0,6 M NaCl	Langmuir		
Dimethyl-amino-ethanol "DMEA"	SSPB+	Isotherme	Physisorption	(Hassoune et al., 2017)
	0,5 M NaCl	Langmuir		
Feuilles de rose de Damas (Rosa damascena)	SSPB+	Isotherme	Physisorption	(Anitha et al., 2019)
	0,5 M NaCl	Langmuir		
Extrait de farine de gluten de maïs	SSPB +	Isotherme	Physisorption	(Zhang et al., 2019a)
	3 % NaCl	Langmuir		

SSPB : solution simulant les pores du béton

2.5 Analyse de surface

La caractérisation des surfaces est généralement abordée au moyen de techniques de spectroscopie et de microscopie. Le microscope électronique à balayage (MEB) permet une comparaison claire entre la surface du métal avec et sans inhibiteur de corrosion, ainsi que d'autres informations morphologiques comme la micro-analyse à dispersion d'énergie par rayons X (EDX)(Conforto et al., 2015). Selon la littérature, on trouve généralement que la surface exposée sans la présence d'un inhibiteur présente une surface rugueuse due à l'attaque du milieu corrosif. En revanche, la surface exposée en présence d'un inhibiteur est comparativement plus lisse à celle exposée en l'absence d'inhibiteur. Ceci peut être probablement due à la formation d'un film adsorbant sur la surface métallique en présence d'un inhibiteur de corrosion organique verts (Hanini et al., 2019, Guo et al., 2020).

Le tableau 2.8 montre une synthèse des analyses de microscopie à balayage électronique et/ou leurs spectres EDX de différents inhibiteurs utilisés souvent en milieu simulant les pores de béton contaminé par des chlorures.

Selon le tableau 2.8, Etteyeb et Nóvoa. (Etteyeb and Nóvoa, 2016), ont présenté les micrographies MEB et la caractérisation EDX correspondante de la surface de l'acier au carbone immergé dans une solution alcaline contenant des chlorures sans inhibiteur, d'où résulte une surface endommagée, son analyse élémentaire a révélé une quantité importante de Fe, O, Cl et Na probablement due à la formation de Fe_3O_4 , $FeCl_3$ ou NaCl. Par ailleurs, les échantillons contenant les différents inhibiteurs testés ajoutés à la solution corrosive ont révélé la formation d'un bon film protecteur d'extraits de plantes sur la surface de l'acier au carbone. L'analyse EDX a montré une concentration élevée de Fe due au matériau en général, ainsi, les extraits de plantes sont adsorbés à la surface du métal.

D'autre part, une comparaison entre la surface du métal avec et sans l'ajout de la réglisse de Perse a été rapportée par Alibakhshi et al. (Alibakhshi et al., 2018). L'image MEB de l'échantillon sans inhibiteur présente une surface très rugueuse avec des produits de corrosion sur la surface. Parallèlement, l'image MEB à l'introduction de l'inhibiteur en extrait de réglisse de perse présente une surface efficacement protégée par une couche inhibitrice qui s'est déposée sur la surface présentant une plus faible perméabilité aux ions agressifs.

L'image MEB présentée par Fazayel et al. (Fazayel et al., 2018) d'échantillon d'acier dans une solution alcaline contenant des chlorures en absence d'inhibiteur d'acide polyméthacrylique-co-Acrylamide (ACR20) a révélé des piqûres larges et profondes qui se sont formées à la surface, ceci indique que la surface de l'acier est gravement endommagée par la corrosion. Cependant, l'image MEB en présence de l'inhibiteur ACR20 indique une surface lisse sans aucune piqure de corrosion confirmant une formation d'une couche adsorbée à la surface de l'acier. En générale, ces images MEB ont révélé que la passivité de l'acier au carbone dans la solution alcaline a été facilement détériorée et la corrosion par piqûre a été initiée en présence d'ions chlorure tout en présentant un impact direct sur le nombre de piqûres et leur taille. L'analyse élémentaire EDX a confirmé que la teneur en Cl^- en absence d'inhibiteur était manifestement plus élevée que celle en sa présence. La diminution observée de la teneur en chlorure sur la surface du métal a indiqué qu'avec l'adsorption du polymère ACR20 sur la surface, l'adsorption du chlorure sur la surface a été efficacement empêchée, ce qui pourrait avoir diminué la vulnérabilité à la corrosion par piqûre.

De plus, Zhang et al. (Zhang et al., 2019a) ont montré la différence entre la surface de l'acier préparé sans inhibiteur et celle avec l'inhibiteur extrait de farine de gluten de maïs. Les résultats des images MEB couplées aux spectres EDX montrent que l'image en présence d'inhibiteur a moins de rayure comparée à celle sans inhibiteur, ce qui indique la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier. De plus, les spectres EDX indiquent les pics caractéristiques de l'acier (Fe) et l'existence de l'élément azote (N), ainsi que des éléments sodium (Na) et potassium (K) en présence de l'extrait de farine de

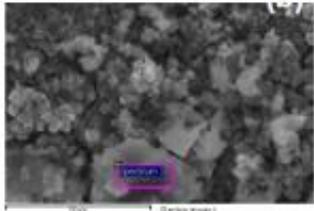
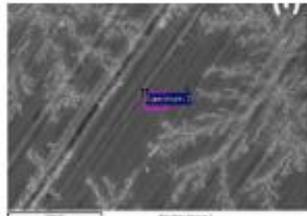
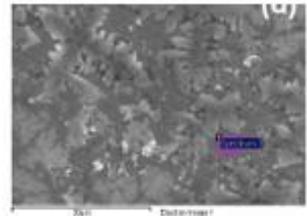
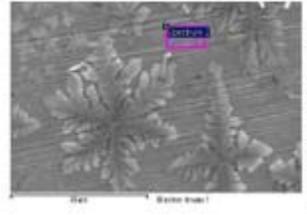
gluten de maïs. Le film adsorbé d'inhibiteur est confirmé à nouveau par les résultats EDX montrant une forte teneur en espèces de carbone et d'oxygène et des traces d'azote.

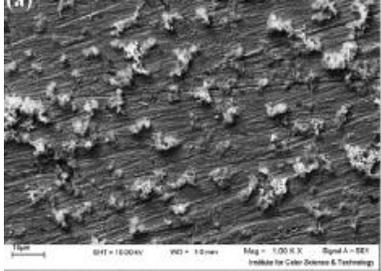
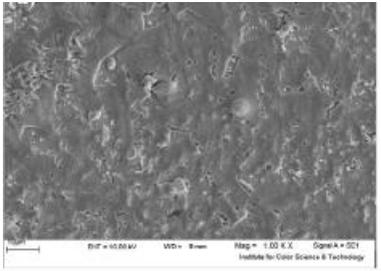
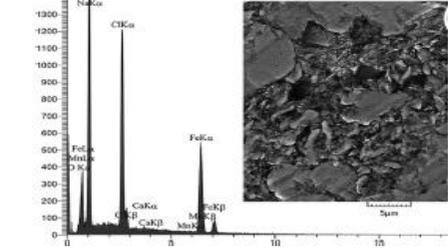
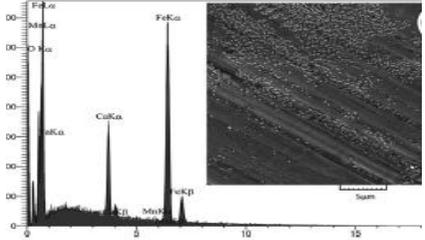
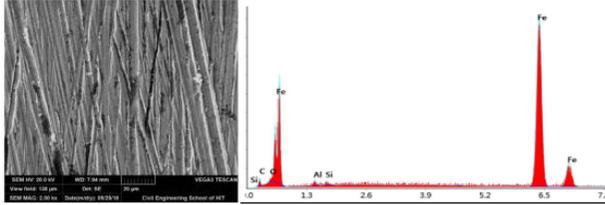
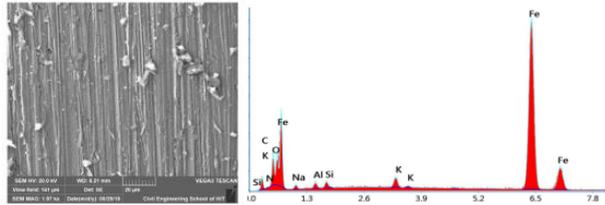
Par ailleurs, Anitha et al. (Anitha et al., 2019) ont présenté des images MEB de la barre d'armature en acier exposée à l'environnement contenant du NaCl en l'absence et en présence d'inhibiteur de l'extrait de feuille de Rosa Damascena. L'image MEB sans inhibiteur présente un endommagement de la barre d'armature ainsi que des fissures sont observées en raison de la pénétration de l'ion Cl^- . Par contre, l'image avec inhibiteur présente une surface lisse, ce qui indique la formation d'une couche protectrice d'inhibiteur sur la barre d'armature en acier évitant l'intrusion d'ions Cl^- et empêchant ainsi la corrosion.

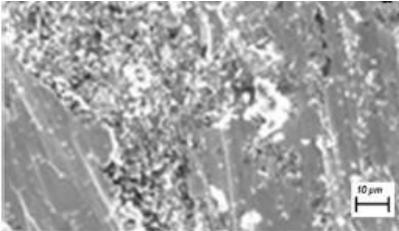
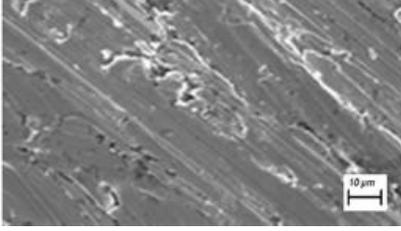
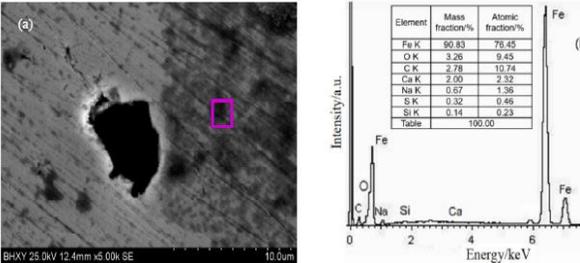
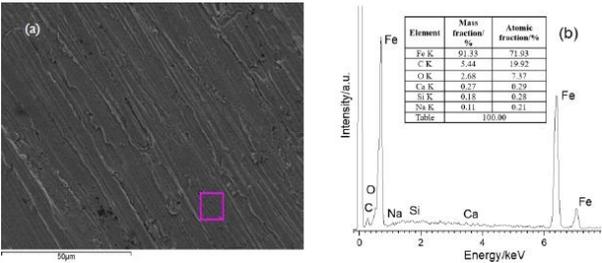
Wang et al. (Wang et al., 2020) ont démontré que la surface de l'échantillon sans inhibiteur est rugueuse et présente des marques d'abrasion nettes et des piqûres de corrosion, or que la surface de l'échantillon protégée par l'inhibiteur organique (molécule d'amino-cétone), aucune marque d'abrasion ou de corrosion n'est trouvée. La surface de l'acier est recouverte d'un film protecteur dense, complet et uniforme.

Finalement, on peut constater que l'analyse en MEB couplée à l'EDX révèle que l'ajout d'inhibiteur pouvant fournir une protection suffisante de l'acier contre la corrosion en présence d'ions chlorure par la formation d'un nouveau film adsorbé sur la surface de l'acier.

Tableau 2.8 : Synthèse bibliographique des analyses de microscopie à balayage électronique (MEB) et/ou leurs spectres EDX de différents inhibiteurs utilisés dans milieu simulant les pores de béton contaminé par des chlorures.

Référence	Solution	Inhibiteur	MEB-EDX	
			sans inhibiteur	Avec inhibiteur
(Etteyeb and Nóvoa, 2016)	SSPB contenant des chlorures	Arbres Punica Granatum (PG)	 <p>O: 19,58 wt% Fe: 4,20 wt% C : 10,52wt% Na: 23,80 wt% Cl :39,53 wt% Mn: 0,40wt% S: 1,42 wt% P: 0,54 wt%</p>	 <p>O: 1,16 wt% Fe: 94,56 wt% C :2,98 wt% Na: - Cl : - Mn:0,83 wt% S:0,47 wt%</p>
		Eucalyptus Globulus (EG)		 <p>O: 1,63 wt% Fe: 93,74 wt% C :2,59 wt% Na: 0,52 wt% Cl :0,03 wt% Mn:0,89 wt% S:0,61 wt%</p>
		Olea Europaea (OE).		 <p>O: 1,93 wt% Fe: 89,56 wt% C :5,23 wt% Na: 1,89 wt% Cl : 0,39wt% Mn: 0,63 wt% S:0,37 wt%</p>

<p>(Alibakhshi et al., 2018)</p>	<p>3,5% NaCl</p>	<p>Extrait de réglisse de Perse</p>		
<p>(Fazayel et al., 2018)</p>	<p>SSPB contenant des chlorures</p>	<p>Polycarboxylate</p>		
<p>(Zhang et al., 2019a)</p>	<p>Solution simulant les pores de béton avec 3% NaCl</p>	<p>Extrait de farine de gluten de maïs</p>		

<p>(Anitha et al., 2019)</p>	<p>SSPB</p>	<p>Feuilles Rosa damascena</p>																																																					
<p>(Wang et al., 2020)</p>	<p>Ca(OH)₂ + 3.5 %NaCl</p>	<p>molécule d'amino cétone</p>	 <table border="1" data-bbox="1077 491 1227 608"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Mass fraction/%</th> <th>Atomic fraction/%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Fe K</td> <td>80.83</td> <td>78.45</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>3.28</td> <td>9.45</td> </tr> <tr> <td>C K</td> <td>2.78</td> <td>10.74</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>2.00</td> <td>2.32</td> </tr> <tr> <td>Na K</td> <td>0.67</td> <td>1.36</td> </tr> <tr> <td>S K</td> <td>0.32</td> <td>0.46</td> </tr> <tr> <td>Si K</td> <td>0.14</td> <td>0.23</td> </tr> <tr> <td>Table</td> <td>100.00</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Element	Mass fraction/%	Atomic fraction/%	Fe K	80.83	78.45	O K	3.28	9.45	C K	2.78	10.74	Ca K	2.00	2.32	Na K	0.67	1.36	S K	0.32	0.46	Si K	0.14	0.23	Table	100.00		 <table border="1" data-bbox="1850 499 2000 608"> <thead> <tr> <th>Element</th> <th>Mass fraction/%</th> <th>Atomic fraction/%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Fe K</td> <td>91.33</td> <td>71.03</td> </tr> <tr> <td>C K</td> <td>5.44</td> <td>19.92</td> </tr> <tr> <td>O K</td> <td>2.68</td> <td>7.57</td> </tr> <tr> <td>Ca K</td> <td>0.37</td> <td>6.39</td> </tr> <tr> <td>Si K</td> <td>0.18</td> <td>0.28</td> </tr> <tr> <td>Na K</td> <td>0.11</td> <td>0.21</td> </tr> <tr> <td>Table</td> <td>100.00</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Element	Mass fraction/%	Atomic fraction/%	Fe K	91.33	71.03	C K	5.44	19.92	O K	2.68	7.57	Ca K	0.37	6.39	Si K	0.18	0.28	Na K	0.11	0.21	Table	100.00	
Element	Mass fraction/%	Atomic fraction/%																																																					
Fe K	80.83	78.45																																																					
O K	3.28	9.45																																																					
C K	2.78	10.74																																																					
Ca K	2.00	2.32																																																					
Na K	0.67	1.36																																																					
S K	0.32	0.46																																																					
Si K	0.14	0.23																																																					
Table	100.00																																																						
Element	Mass fraction/%	Atomic fraction/%																																																					
Fe K	91.33	71.03																																																					
C K	5.44	19.92																																																					
O K	2.68	7.57																																																					
Ca K	0.37	6.39																																																					
Si K	0.18	0.28																																																					
Na K	0.11	0.21																																																					
Table	100.00																																																						

2.6 Conclusion

Les études les plus récentes sur les extraits de plantes ont montré qu'ils peuvent agir comme inhibiteurs de corrosion sur les surfaces métalliques principalement dans le milieu acide et peu dans un milieu alcalin. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion peut être évaluée par plusieurs techniques Méthode de perte de masse (PM), la polarisation potentiodynamique (PPD) la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), les observations au microscope à balayage électronique (MEB) et les informations morphologiques comme la micro-analyse de l'énergie dispersive par rayons X (EDX). Les composés constitutifs des extraits de plantes sont généralement adsorbés sur le métal et sont décrits par le modèle de Langmuir : par physisorption, chimisorption, ou mécanisme mixte.

Le travail expérimental visé dans cette étude montre l'effet d'inhibiteurs issu de l'extrait de feuille de henné, lawsone , acide gallique et acide ascorbique sur la surface des armatures en acier immergées dans la solution simulant les pores de béton contenant des chlorures et/ou noyées dans le mortier par des essais gravimétriques et électrochimiques. Nous tenterons ensuite de voir si ces produits testés auront des effets préventifs et curatifs sur des éprouvettes exposées aux conditions réelles de l'acier de construction dans les milieux marins. La comptabilité de ces produits sera ensuite étudiée vis-à-vis des propriétés du mortier à l'état frais et durci (porosité, résistances, etc).

Dans le chapitre suivant, les différents matériaux et protocoles expérimentaux utilisés pour la présente recherche seront détaillés.

CHAPITRE 3 : MATÉRIAUX ET MÉTHODES

CHAPITRE 3 : MATÉRIAUX ET MÉTHODES

3.1 Introduction

Le travail expérimental effectué dans cette thèse, traite l'étude de l'efficacité inhibitrice de différents produits tels que l'extrait de feuille de henné et ses principaux dérivés, la Lawsons et l'acide gallique, ainsi que l'acide ascorbique pur.

Tout d'abord des essais électrochimiques combinés avec les mesures gravimétriques ont été effectués sur des échantillons d'acier au carbone immergés dans une solution simulant les pores de béton (SSPB) contaminée par des chlorures. Par la suite, des essais d'analyse de surface ont été menés afin de confirmer les résultats obtenus. Enfin, le comportement électrochimique des barres d'acier insérées dans des éprouvettes de mortiers exposés à l'environnement marin a été étudié, tout en caractérisant les propriétés du mortier à l'état frais et durci.

3.2 Matériaux utilisés et milieux d'étude

3.2.1 L'acier

L'acier utilisé dans la présente étude est celui exploité dans les bétons de construction comme des barres d'armatures métalliques. Une analyse spectrophotométrique a été effectuée sur cet acier à l'aide d'une machine de type "SPECTRO Rp 212" au niveau du laboratoire du contrôle qualité de l'usine ALFON-Oran afin de déterminer sa composition chimique. Cette dernière est représentée dans le tableau 3.1 (Sail, 2013).

Tableau 3.1 : Composition Chimique de l'acier utilisé

Eléments chimiques	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	V	Sn	Fe
Compositions (% masse)	0,25	0,27	1,25	0,01	0,04	0,05	0,01	0,11	0,003	0,29	0,06	0,01	97,65

3.2.2 Les inhibiteurs testés

Dans le cadre de ce travail nous avons étudié le comportement de quatre inhibiteurs de corrosion verts qui sont : l'extrait de feuille de henné, ainsi que ces principaux dérivés, la Lawsons, l'acide gallique, et nous avons testé aussi l'acide ascorbique étant un puissant antioxydant.

L'extrait de feuille de henné a été préparé au niveau du laboratoire EOLE (Eau et Ouvrage dans leurs Environnement). Les feuilles de henné provenant de la région d'Adrar- Algérie ont été séchées à l'air libre et stockées. Par la suite, elles ont été finement broyées à l'aide d'un broyeur de cuisine Moulinex

afin d'avoir de poudre fine. Une quantité de 5 g en poudre de feuilles de henné a été macérée dans 100 ml d'éthanol pendant une durée de 15 jours à une température ambiante pour récupérer tous les composants de henné (Abdel-Gaber et al., 2008, Taleb et al., 2012). La solution extraite a été filtrée à l'aide d'un papier filtre standard. Pour récupérer l'extrait solide du henné, on a fait évaporer l'éthanol à l'aide de l'étuve à une température de 50°C pendant une durée de 24 heures. L'extrait solide récupéré, nommé extrait de feuilles de henné (EFH), est utilisé pour déterminer son efficacité d'inhibition sur la surface de l'acier de renforcement à différentes concentrations de 0,05, 0,1, et 0,2 g/L, ainsi que pour tous les essais qui suivent.

Parmi les principaux composants de l'extrait de feuilles de henné utilisés dans cette étude, on distingue la Lawsone et l'acide gallique.

La Lawsone utilisée se présente sous forme de poudre pure de couleur orange indiquée comme 2-Hydroxy-1,4-naphtoquinone (figure 3.1 (a)), sa masse molaire est de 174,15 g/mol. En revanche, l'acide gallique se présente sous forme de poudre pure, de couleur blanche jaunâtre (figure 3.1 (b)). Sa masse molaire est de 170,12 g/mol. Les concentrations étudiées pour ces deux produits sont 0,025, 0,05 et 0,1 g/L. Ces produits testés ont été fournis par leur fabricant (Prochima- sigma, Algérie) et leurs structures chimiques sont représentées sur la figure 3.1.

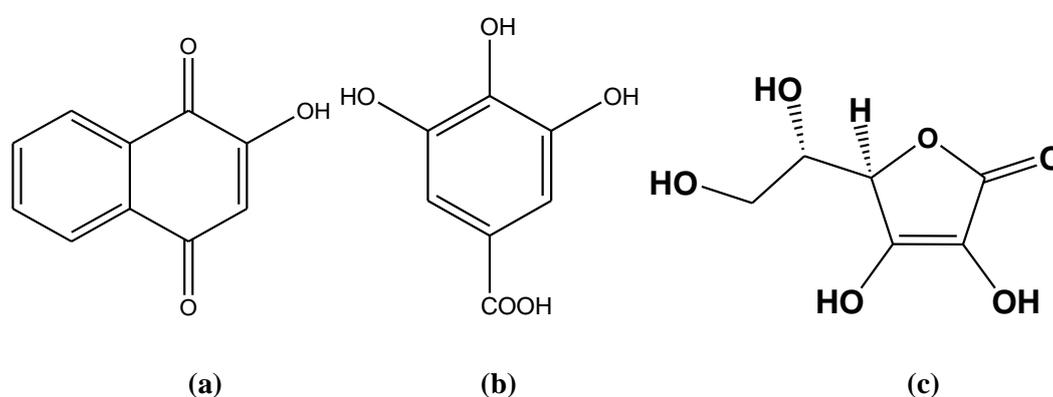


Figure 3.1 : Structure chimique (a)Lawsone , (b) Acide gallique (Kumar et al., 2018) et (c) Acide ascorbique.

Par ailleurs, l'acide ascorbique a été utilisé sous sa forme pure, représentant une couleur blanche, inodore et soluble dans la solution d'essai. Sa masse molaire est de 176,12 g/mol, et sa formule chimique est $C_6H_8O_6$. Les concentrations étudiées sont comme ceux des produits précédemment cités. L'acide ascorbique est commercialisé sous le nom de vitamine C, fourni également par Prochima-Sigma, Algérie et sa structure chimique est présentée dans la figure 3.1(c).

Ces quatre produits ont été choisis dans le cadre de notre travail en raison de leurs raretés d'utilisation dans le milieu alcalin simulant la solution interstitielle du béton contaminé par les chlorures.

Le présent travail expérimental a pour but de déterminer l'efficacité inhibitrice, la concentration optimale des différents produits testés dans la solution simulant les pores de béton contaminée par les chlorures, ainsi que leurs effets préventifs et réparateurs dans la solution d'essai et dans le mortier.

3.2.3 Milieux d'étude

3.2.3.1 Solution employée

La solution d'immersion appliquée est une solution simulant les pores de béton (SSPB) composée de 0,027M de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation à laquelle nous avons incorporé du NaOH, KOH et $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour parvenir à un pH de 12,5 (Ghods et al., 2009, Sail et al., 2014)(Tableau 3.2).

Par la suite, des chlorures sous forme de NaCl ont été ajoutés à 0,5M (Bouzeghaia et al., 2017). Cette solution d'essai a été choisie afin de simuler la solution interstitielle du béton sain contaminé par les chlorures contenus dans l'eau de mer Méditerranée.

Tableau 3.2 : Composition de la solution d'étude

Eau distillée (L)	NaCl (mol/L)	Ca(OH) ₂ (mol/L)	NaOH (mol/L)	KOH (mol/L)	CaSO ₄ ·2H ₂ O (mol/L)
1	0,5	0,027	0,01	0,01	0,0015

3.2.3.2 Mortiers utilisés

Afin de mieux s'approcher des conditions réelles de la corrosion des armatures dans les structures en béton armé exposées aux chlorures, des essais expérimentaux ont été réalisés sur des échantillons en mortier. On tient à préciser que le but de cette investigation n'est pas de formuler un mortier résistant aux milieux marins mais précisément à évaluer l'efficacité inhibitrice des différents inhibiteurs testés ainsi que de prouver leurs efficacités dans le cas de la prévention et la réparation sur l'acier inséré dans le mortier. Le mortier utilisé est un mortier de formulation standard à base de matériaux locaux.

i. Le Ciment

Le ciment sélectionné pour la composition du mortier est un CEMII/A-42.5 provenant de la cimenterie de Béni-Saf, Ain-Temouchent-Algérie. La sélection de ce type de ciment a été faite selon sa disponibilité et son utilisation dans la construction dans notre région Tlemcen-Algérie. La composition chimique, les composants minéralogiques ainsi que les caractéristiques physiques de ce ciment sont représentés dans le tableau 3.3 :

Tableau 3.3 : Composition chimique, et caractéristiques physiques du ciment CEM II/A-42.5 (Touil et al., 2011)

Composants (%)	
Clinker	85%
Gypse	3%
Pouzzolane naturelle	12%
Composition chimique (%)	
SiO ₂	27,95
Al ₂ O ₃	5,43
Fe ₂ O ₃	3,05
CaO	56,37
SO ₃	2,53
MgO	0,71
K ₂ O	0,43
CaO _{Libre}	0,75
Perte au Feu	3,11
Caractéristiques physiques	
Masse volumique absolue (Kg/m ³)	3071,2
Surface spécifique (cm ² /g)	3598,13

ii. Le Sable

Le sable utilisé pour la composition du mortier est fourni par la carrière de l'ENG (sidi-Abdelli, Tlemcen). Le sable de granulométrie (0/4) présente respectivement une masse volumique apparente et absolue de 1,5 et 2,7 g/cm³.

iii. Eau distillée

L'eau de gâchage est une eau distillée fournie par le laboratoire TECHNA-Lab, Saf-Saf Tlemcen, Algérie. Cette eau a été choisie pour son pH neutre afin d'éviter toute contamination avec d'autres agents agressifs et assurer un environnement sain autour de la barre d'acier insérée dans le mortier.

3.2.3.3 Formulation des différents mortiers étudiés

Dans cette investigation, le mortier étudié représente une formulation standard à base de ciment Portland CEM II 42.5, sable et eau distillée considéré comme mortier de référence ($M_{réf}$). Quatre autres gâchées ont été formulées à base de la composition de référence tout en ajoutant une fois (1) la concentration optimale et dix (10) fois de cette même concentration de l'extrait de feuille de henné (EFH) et d'acide ascorbique (AA). Les compositions des mortiers utilisés sont données dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Composition des différentes séries de mortiers.

Composants (Kg/m³)	M_{réf}	M_{Acide ascorbique}		M_{EFH}	
Concentration en inhibiteur	0	C_{opt}	10C_{opt}	C_{opt}	10C_{opt}
Ciment	350	350	350	350	350
Eau distillée	210	210	210	210	210
Sable	1050	1050	1050	1050	1050
E/C =0,6					

Les différentes formulations du mortier ont été réalisées à l'aide d'un malaxeur électrique au niveau du Laboratoire de Structures de la faculté de Technologie, Université de Tlemcen. Le malaxage a été fait au premier lieu à sec pendant une durée d'une minute suivi d'un malaxage durant 2 minutes avec l'eau avec et sans inhibiteur en extrait de feuille de henné et en acide ascorbique.

Différents échantillons de mortier ont été confectionnés, les premiers mortiers coulés dans des moules cylindriques en plastique de diamètre 35 mm et 60 mm de hauteur, avec et sans armature au milieu de l'éprouvette. Ces échantillons ont été préparés pour réaliser différents essais et mesures. En parallèle, d'autres séries d'échantillons de mortier ont été réalisés avec la même composition décrite précédemment et coulés dans des moules prismatiques (40x40x160mm³) sans armature d'acier. Ces échantillons ont été confectionnés afin de réaliser les essais mécaniques. Vingt-quatre heures après le début du malaxage, tous les échantillons ont été démoulés et immergés dans la solution d'essai en absence de NaCl, à une température ambiante pendant 28 jours.

Afin de réduire le temps des essais de corrosion naturellement et d'accélérer l'infiltration des chlorures dans le mortier, un rapport de E/C égal à 0,6 a été choisi.

3.3 Evaluation de l'inhibition de la corrosion dans la solution simulant les pores de béton

3.3.1 Détermination de l'efficacité inhibitrice des inhibiteurs testés

3.3.1.1 Etude gravimétrique (mesure de perte en masse)

Dans le cas de notre étude, les essais gravimétriques ont été appliqués comme étant des essais préliminaires rapides qui nous donnent une estimation directe de la vitesse de corrosion afin de déterminer l'efficacité inhibitrice des produits sélectionnés : l'extrait de feuille de henné, Lawsons, acide gallique et acide ascorbique ainsi que leurs concentrations optimales. Ces essais ont été réalisés

sur des échantillons d'acier précédemment usinés sous forme circulaire d'un diamètre de 27 ± 2 mm et de $2 \pm 0,2$ mm d'épaisseur (figure 3.2a), d'une composition chimique présentée dans le Tableau 3.1.

Les différentes pièces d'acier circulaires ont été soumises à un polissage à l'aide d'une polisseuse mécanique à une vitesse de 500 t/min (figure 3.2b) tout en utilisant du papier abrasif de granulométrie décroissante de 220 jusqu'à 1000 grades progressivement. Ces pièces ont été rincées à l'eau distillée, dégraissées à l'acétone et séchées avec un séchoir électrique ainsi elles seront prêtes à l'utilisation pour les essais gravimétriques.

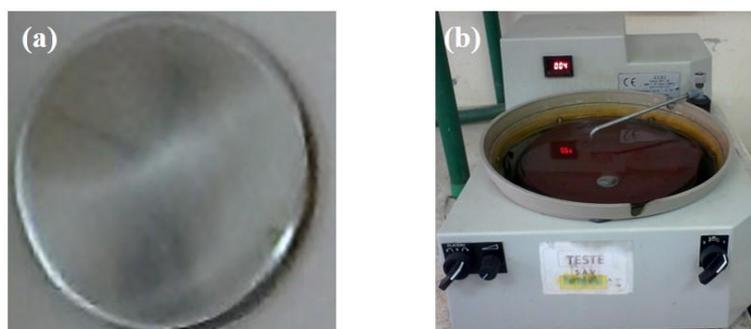


Figure 3.2:(a) Pièce utilisé, (b) Polisseuse électrique.

Les pièces d'acier ont été soigneusement pesées à l'aide d'une balance analytique de précision de ($\pm 0,1$ mg), soit (m_1), tout en déterminant leurs diamètres et épaisseurs. Par la suite, les échantillons d'acier ont été complètement immergés, en position inclinée dans des béchers en verre (figure 3.3a) contenant 50 ml de la solution d'étude contenant 0,5M en NaCl, avec et sans inhibiteurs. Ces béchers sont ainsi introduits dans un bain-marie thermostaté afin de conserver une température constante (figure 3.3b). Le dispositif expérimental des mesures gravimétriques est illustré sur la figure 3.3.

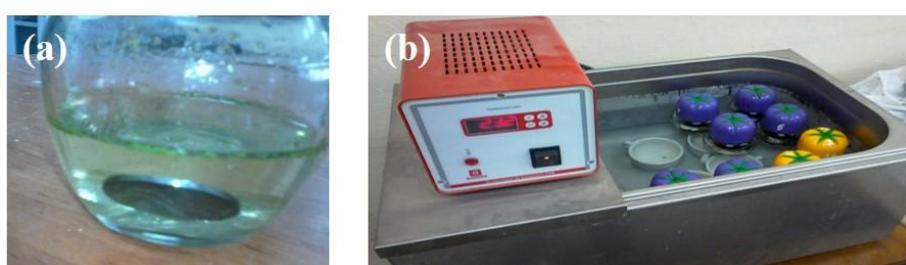


Figure 3.3 : Dispositif expérimental des mesures gravimétriques ; (a) bécher contenant la pièce, (b) bain-marie thermostaté.

Après chaque fin d'essai, les pièces sont retirées, rincées à l'eau distillée, dégraissées à l'acétone, séchées et pesées à nouveau, soit (m_2). La vitesse de corrosion (V_{corr}) est calculée en présence et en absence d'inhibiteur tout en se basant sur les mesures de perte de masse par la formule suivante :

$$V = \frac{m_1 - m_2}{S \times t} \text{ (mg/h.cm}^2\text{)} \quad \text{Eq.3.1}$$

D'où, m_1 et m_2 représentent respectivement la masse de l'échantillon (mg), avant et après l'immersion, S est la surface d'acier exposée (cm²), t le temps d'immersion (h). L'efficacité inhibitrice (EI%) est déterminée selon la relation suivante :

$$EI(\%) = \frac{V_{corr} - V_{inh}}{V_{corr}} \times 100\% \quad \text{Eq. 3.2}$$

D'où, V_{corr} et V_{inh} représentent respectivement, la vitesse de corrosion sans et avec inhibiteur. L'influence de la durée d'immersion sur l'évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice des différents inhibiteurs testés, a été effectuée avec un temps d'immersion de 72 heures à une température constante de 25°C. Trois essais de perte de masse ont été effectués pour chaque mesure et les valeurs moyennes ont été rapportées pour assurer une bonne reproductibilité.

3.3.1.2 Mesures électrochimiques

i. L'acier immergé dans la solution d'étude

Les échantillons d'acier utilisés pour réaliser les mesures électrochimiques sont des barres d'armature de diamètre Ø8 mm et d'une longueur de 100 mm. Tout d'abord, ces échantillons ont été nettoyés avec une brosse métallique afin d'éliminer tout résidu de corrosion, dégraissés à l'acétone, rincés à l'eau distillée et stockés dans une solution alcaline qui simule les pores de béton pendant 15 jours pour une pré-passivation (Poursae and Hansson, 2007, Ghods et al., 2009). Cette dernière permet de simuler les conditions réelles des barres d'acier d'armature dans le béton avant l'infiltration d'espèces agressives.

La figure 3.4 montre la barre d'acier utilisée pour les mesures électrochimiques dans la solution d'étude (solution simulant les pores de béton contaminé par les chlorures en présence et en absence d'inhibiteurs en extrait de feuille de henné, Lawsons, acide gallique et acide ascorbique). Cette barre représente une surface non couverte dans sa partie inférieure, ce qui indique la zone active avec une surface exposée de 300 mm², tandis que la partie supérieure est recouverte en résine époxy reliée avec une connexion électrique afin de procéder aux mesures électrochimiques. Lors des essais électrochimiques, les barres d'acier sont introduites directement dans la cellule d'essai qui contient la solution simulant les pores de béton en présence de 0,5M en NaCl avec et sans inhibiteurs.

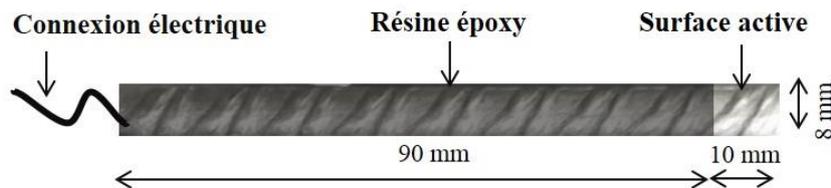


Figure 3.4 : l'électrode de travail pour les mesures électrochimiques dans la solution d'étude.

ii. Les méthodes de mesure

Les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un Potentiostat/Galvanostat de modèle Voltalab80-PGZ402, piloté par le programme Voltmaster4. Le Potentiostat/Galvanostat est relié à un bécher en verre contenant 200 ml de solution simulant les pores de béton contaminée par 0,5M en NaCl en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteurs testés (extrait de feuille de henné, lawsone, acide gallique, et acide ascorbique). Le bécher a été équipé de trois électrodes : l'électrode de travail est celle représentée sur la figure 3.4, l'électrode de calomel saturé (ECS) utilisée comme électrode de référence et l'électrode de titane comme électrode auxiliaire. Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques est illustré sur la figure 3.5.

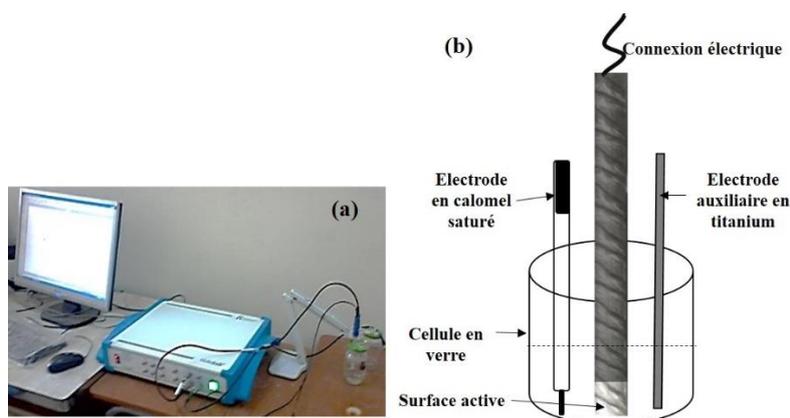


Figure 3.5: (a) dispositif expérimental, (b) cellule électrochimique.

Le potentiel de circuit ouvert (PCO) a été mesuré pendant 30 minutes pour une stabilisation suffisante de l'échantillon dans la solution d'essai. Le potentiel de l'échantillon a été déterminé sur l'électrode de calomel saturé (ECS). Il est à noter que les courbes de polarisation potentiodynamique (PPD) ont été obtenues en faisant varier le potentiel de l'électrode de travail de -300mV à $+300\text{mV}$ par rapport à l'électrode de référence, avec une vitesse de balayage de $0,5\text{mV/s}$. Pour cela, trois mesures ont été effectuées pour chaque test afin de vérifier la reproductibilité des données. Les sections droites anodiques et cathodiques de Tafel ont été étendues au potentiel de corrosion afin d'obtenir la densité de courant de corrosion (I_{corr}). L'efficacité d'inhibition (EI) a ensuite été déterminée en utilisant l'équation (3.3) :

$$EI(\%) = \frac{I_{0\text{corr}} - I_{\text{corr}}}{I_{0\text{corr}}} \times 100\% \quad \text{Eq 3.3}$$

Où I_{corr} et $I_{0\text{corr}}$ sont les densités de courant de corrosion de l'acier au carbone avec et sans inhibiteur respectivement.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées à une fréquence comprise entre 100 kHz et 50 mHz, avec une perturbation de l'amplitude du signal de 10 mV. La

représentation de Nyquist a été obtenue en utilisant un circuit électrique équivalent (CEE) traité par le logiciel EClab®. L'efficacité inhibitrice a été évaluée à l'aide de l'équation (3.4) :

$$EI(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct0}}{R_{ct}} \times 100\% \quad \text{Eq 3.4}$$

Où R_{ct} et R_{ct0} sont les résistances de transfert de charge obtenues avec et sans inhibiteur respectivement.

3.3.1.3 Analyse de surface par microscopie électronique à balayage environnemental

Afin de mettre en évidence la formation du film passif sur les pièces d'acier utilisées pour cette étude (immergées dans la solution simulant les pores de béton avec et sans inhibiteur extrait de feuille de henné, Lawsonie et acide gallique). Des analyses de surface sur les pièces d'acier circulaires (figure 3.2(a)) ont été réalisées par Microscopie Electronique à Balayage en mode Environnemental (E-SEM) avec FEI Quanta 200 FEG/ESEM® couplé à un système EDAX Genesis EDS pour la microanalyse d'énergie dispersive des rayons X (EDX). L'avantage de cette technique en mode environnemental est qu'aucune préparation de surface n'est nécessaire et qu'aucune couverture n'est déposée sur les échantillons évitant ainsi toute perturbation possible de sa morphologie et de sa distribution élémentaire (Conforto et al., 2015, Cherif et al., 2020b, Cherif et al., 2020a). Les observations ont été réalisées sous une faible pression (environ 1 mbar) et une gamme de tension d'accélération d'environ 20 kV.

3.4 Etude préventive et réparatrice contre la corrosion des barres d'acier immergées dans la solution d'essai contenant l'inhibiteur

Les expériences de résistance de polarisation linéaire (R_p) ont été réalisées à l'aide du logiciel Voltmaster 4® avec une plage de potentiel allant de -20 mV à $+20$ mV par rapport au potentiel de circuit ouvert vs.ECS et une vitesse de balayage de $0,166$ mV/sec. La cellule électrochimique était équipée d'un ensemble conventionnel de trois électrodes (Figure 3.5b). Une électrode au calomel saturé (ECS) et une électrode au titane ont été utilisées respectivement comme électrode de référence et électrode auxiliaire.

Des essais électrochimiques en potentiel de corrosion (E_{corr}) et en résistance à la polarisation (R_p) ont été réalisés dans la solution simulant les pores de béton (SSPB) en deux parties :

- L'effet préventif de l'extrait de feuille de henné et d'acide ascorbique a été déterminé par l'immersion d'échantillons d'acier dans la SSPB avec et sans EFH ainsi qu'avec et sans acide ascorbique pendant 15 jours pour : (i) la passivation des échantillons (blanc, sans EFH et sans acide ascorbique), et (ii) la passivation et le prétraitement des échantillons (avec les concentrations optimales en EFH et en acide ascorbique). Par ailleurs, différentes concentrations de NaCl ont été ajoutées périodiquement ($0,05$; $0,1$

; 0,2 et 0,3M) tous les 14 jours aux deux essais de configuration pour chaque inhibiteurs. L'ajout progressif de NaCl simule la diffusion progressive du chlorure dans les structures en milieu marin.

- Pour déterminer l'effet réparateur de l'EFH ainsi que de l'acide ascorbique, les barres d'acier pré-passivées ont été immergées dans la SSPB contenant 0,05M NaCl afin de déstabiliser le film passif déjà formé et initier la corrosion. Sept (07) jours plus tard, les concentrations optimales en EFH et en acide ascorbique ont été ajoutées dans la SSPB. Une comparaison entre E_{corr} et R_p des échantillons avec et sans EFH et aussi d'acide ascorbique a été effectuée. Ces configurations ont permis de suivre l'effet réparateur de l'EFH ainsi de l'acide ascorbique. Tous les résultats sont obtenus à partir de trois mesures pour une bonne reproductibilité.

3.5 Evaluation de l'inhibition de la corrosion de l'acier dans le mortier

3.5.1 L'électrode de travail

L'électrode de travail utilisée pour les essais électrochimiques dans le mortier est une barre d'acier qui a subi le même traitement que celle immergée dans la solution. La figure 3.6 montre la barre d'acier utilisée pour les mesures électrochimiques insérée dans le mortier en présence et en absence d'inhibiteurs (extrait de feuille de henné et d'acide ascorbique).

Les échantillons testés dans le mortier sont des barres d'acier non revêtues au milieu pour garantir la même surface active (300mm^2) (figure 3.6). Il est à noter que la partie supérieure et la partie inférieure de l'échantillon ont été recouvertes en résine époxy, ainsi que la partie supérieure a été reliée à une connexion électrique pour effectuer les mesures électrochimiques sur le mortier.

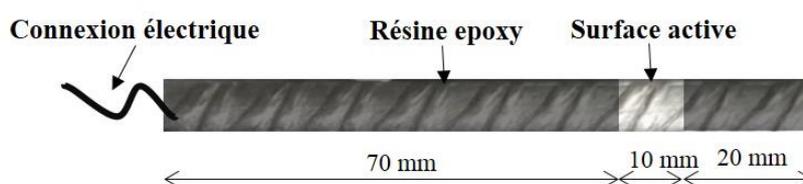


Figure 3.6 : l'électrode de travail pour les mesures électrochimiques insérée dans le mortier.

3.5.2 Mesures électrochimiques dans le mortier : Potentiel de corrosion et résistance de polarisation

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p) des barres d'acier ont été mesurés périodiquement afin de caractériser la tendance à la corrosion de l'acier inséré dans des échantillons de mortier (figure 3.7), à deux concentrations d'extrait de feuille de henné ainsi qu'en acide ascorbique (0,1 et 1,0 g/L) représentant la concentration optimale et dix (10) fois cette concentration avec et sans NaCl

(0,5M). Les tests électrochimiques sur le mortier commencent après une période de cure humide de 28 jours dans la solution des pores du béton en absence de NaCl. Les valeurs (E_{corr}) et (R_p) correspondant à l'état de corrosion réel ont été évaluées conformément à la norme ASTM C876-99 (ASTMC876-99, 1999). Les expériences de résistance de polarisation linéaire (R_p) ont été réalisées à l'aide du logiciel Voltmaster 4® avec une plage de potentiel allant de -20mV à $+20\text{mV}$ par rapport au potentiel de circuit ouvert, avec une vitesse de balayage de $0,166\text{ mV/sec}$.

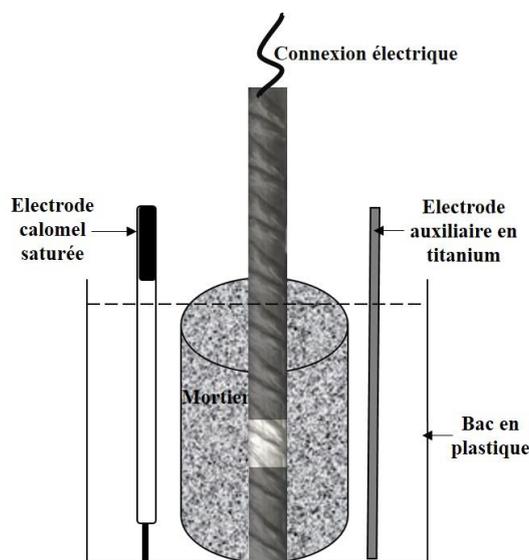


Figure 3.7: Cellule électrochimique du mortier.

3.5.3 Effets des inhibiteurs testés sur les propriétés du mortier

Dans cette partie expérimentale, on s'est intéressé à l'étude de l'effet de l'incorporation des deux principaux inhibiteurs de corrosion testés : l'extrait de feuille de henné et l'acide ascorbique sur les propriétés du mortier à son état durci. De ce fait, des éprouvettes cylindriques de $35 \times 60\text{ mm}^2$ ont été préparées en mortier sans la barre d'acier et ceci selon la composition présentée dans le tableau 3.4.

Les essais et protocoles expérimentaux utilisés dans cette partie sont détaillés dans les sous-sections suivantes.

3.5.3.1 Caractérisation du mortier à l'état frais à l'œil nu

On a remarqué que le mortier présentait une certaine fluidité dans sa mise en œuvre en présence de l'inhibiteur d'extrait de feuille de henné ainsi que l'acide ascorbique et cela augmente en fonction de l'augmentation de la concentration des deux inhibiteurs testés. Ceci dit plus la concentration en inhibiteur est élevée, plus l'étalement augmente et plus le mortier est fluide.

3.5.3.2 Caractérisation du mortier à l'état durci

Afin de caractériser les mortiers étudiés à l'état durci, les essais suivants ont été effectués :

3.5.3.3 Porosité accessible à l'eau

Le but de cet essai consiste à déterminer le volume des pores en mesurant le poids d'eau pénétré dans un échantillon de mortier de volume connu, avec une saturation sous vide.

Parmi les méthodes les plus utilisées pour la détermination de la porosité accessible à l'eau, celle de la pesée hydrostatique. L'essai se déroule en trois phases : séchage des échantillons, saturation sous vide et pesées hydrostatiques. C'est une technique simple et pratique à utiliser pour une large variété de matériaux. Les mesures de la porosité accessible à l'eau des différents mortiers confectionnés ont été réalisées suivant le protocole expérimental décrit par la norme (AFPC-AFREM, 1997) (figure 3.8).

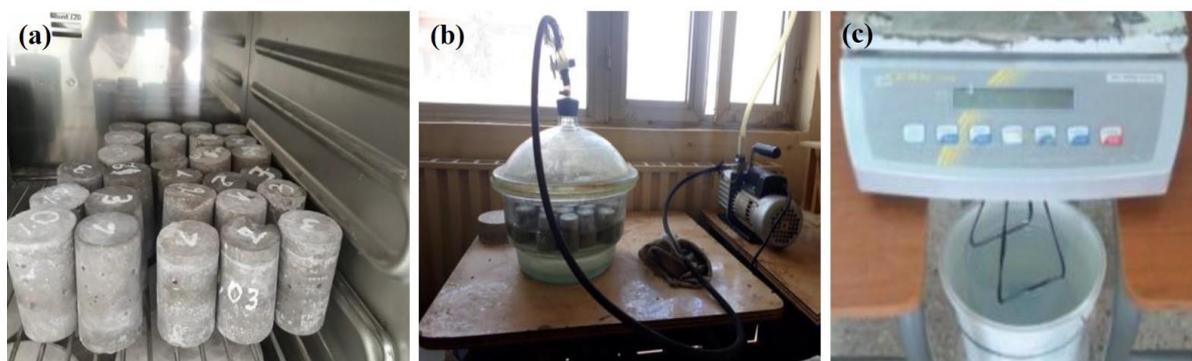


Figure 3.8 : Les différentes étapes pour déterminer la porosité accessible à l'eau : (a) séchage à l'étuve, (b) saturation sous vide et (c) pesée hydrostatique.

La valeur, en pourcentage, de la porosité accessible à l'eau est donnée par la relation suivante :

$$p(\%) = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times 100 \quad \text{Eq. 3.5}$$

Où :,

p est la porosité accessible à l'eau de l'éprouvette (en %),

M_{air} : la masse en grammes de l'éprouvette saturée d'eau pesée dans l'air,

M_{eau} : la masse en grammes de l'éprouvette saturée d'eau pesée dans l'eau,

M_{sec} représente la masse en grammes de l'éprouvette sèche pesée dans l'air.

3.5.3.4 Absorption capillaire

L'absorption capillaire de l'eau a été évaluée en utilisant des échantillons de mortier cylindriques de diamètre 35mm et de hauteur 60 mm. Après une période de cure de 28 jours, les échantillons ont été placés dans une étuve à 60° C jusqu'à stabilisation de la masse. Le test a été réalisé de telle sorte que la

base des échantillons cylindriques soit en contact avec l'eau (Figure 3.9). De plus, les masses des échantillons ont été mesurées après 5, 15, 30 min, puis après 1, 2, 3, 4, 5, 24 et 48 h. Cet essai a été réalisé selon la norme ASTM C1585-04 (ASTMC1585-04, 2004) où le coefficient d'absorption capillaire peut être déterminé en effectuant une régression linéaire des courbes représentant la variation du volume d'eau absorbée par unité de surface en fonction du temps.

En outre, le coefficient d'absorption d'eau capillaire a été calculé en utilisant la pente de la ligne représentant la variation du volume d'eau absorbée par unité de surface en fonction de la racine carrée du temps, comme suit :

$$\frac{Q}{A} = S \times t^{1/2} + C \quad \text{Eq. 3.6}$$

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

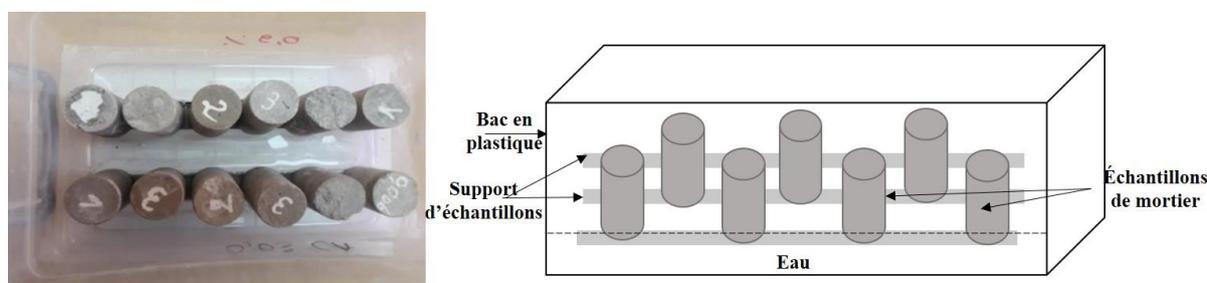


Figure 3.9 : Image représentative de la procédure d'absorption d'eau.

3.5.3.5 Résistance à la compression

Les essais de résistance à la compression ont été mesurés après 28 jours de cure sur les éprouvettes de dimensions $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$. Les demi-prismes des éprouvettes (Figure 3.10) obtenues après rupture en flexion seront rompus en compression conformément à la norme européenne (NF EN 12390-3)(NF-EN12390-3, 2009), avec une vitesse de charge de 2400 N/s. La charge de rupture sera enregistrée.

Si F_c est la charge de rupture, la contrainte de rupture sera :

$$R_c(\text{Mpa}) = \frac{F_c(\text{N})}{b^2(\text{mm}^2)} \quad \text{Eq 3.8}$$

Les mesures ont été prises à 28 jours après une cure humide pour chaque composition. Une moyenne de trois éprouvettes de ($40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$) a été testée.



Figure 3.10 : Image sur essai de compression

3.6 Conclusion

Dans le présent chapitre, nous avons présenté les différents matériaux et protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude. Deux milieux d'étude ont été proposés dans le cadre de ce travail expérimental, une solution d'étude simulant les pores de béton contaminé par les chlorures ainsi que des échantillons de mortier avec et sans barre d'acier (armature) afin de mieux se rapprocher des conditions réelles des structures en béton armé exposées à l'environnement marin. Afin de tester ces produits, des mesures gravimétriques, des essais électrochimiques et des essais d'analyse de surface seront utilisés. Le protocole expérimental proposé permettra d'une part, de déterminer l'efficacité inhibitrice des différents produits testés et la détermination de la concentration optimale en inhibiteur d'extrait de feuille de henné, lawsone, acide gallique et acide ascorbique. De plus, des essais de caractérisation du mortier ont été présentés, ces essais permettront d'évaluer l'impact de l'extrait de feuille de henné et l'acide ascorbique sur les performances du mortier. Les différents résultats et comportements électrochimiques étudiés en solution simulant les pores de béton contaminé par les chlorures, ainsi que dans le mortier seront présentés et discutés respectivement dans les chapitres qui suivent (4 et 5).

CHAPITRE 4 : ETUDE DE L'INHIBITION DE LA
CORROSION DE L'ACIER DANS UN MILIEU SIMULANT
LES PORES DE BETON CONTAMINE PAR LES
CHLORURES

CHAPITRE 4 : ETUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER DANS UN MILIEU SIMULANT LES PORES DE BETON CONTAMINE PAR LES CHLORURES

4.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est l'étude du pouvoir inhibiteur de l'extrait de feuille de henné (EFH) tout en comparant ses performances d'une part à ses principaux constituants ou dérivés à savoir la lawsone et l'acide gallique afin d'identifier les mécanismes responsables de l'inhibition de la corrosion, et d'autre part vis-à-vis de l'acide ascorbique (vitamine C) produit très disponible ayant montré son efficacité. L'inhibition de la corrosion des échantillons en acier a été testée dans une solution alcaline qui simule la solution des pores de béton contaminée par les chlorures.

La démarche expérimentale comporte en premier lieu, des essais préliminaires de perte de masse et en second lieu, l'utilisation des méthodes électrochimiques comme les mesures du potentiel à circuit ouvert (PCO), polarisation potentiodynamique (PPD) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) afin de déterminer l'efficacité inhibitrice de l'EFH, la lawsone, l'acide gallique et l'acide ascorbique, et d'identifier leurs concentrations optimales. Cependant, pour étudier la nature du revêtement en surface de l'acier généré par les molécules inhibitrices, des essais complémentaires de microscopie électronique à balayage en mode environnemental (E-MEB) couplée à la microanalyse par l'énergie dispersive en rayons X (EDX) ont été effectués.

4.2 Etude des efficacités inhibitrices des produits testés

4.2.1 Mesures gravimétriques : Perte de masse

La figure 4.1 illustre l'évolution des vitesses de corrosion et des efficacités d'inhibition obtenues à partir des mesures de perte en masse pour les pièces d'acier au carbone immergées dans la solution d'essai contaminée avec 0,5M en NaCl avec et sans différents inhibiteurs en extrait de feuille de henné (EFH), lawsone, acide gallique et acide ascorbique pendant une durée d'immersion de 72h, à une température de 25°C.

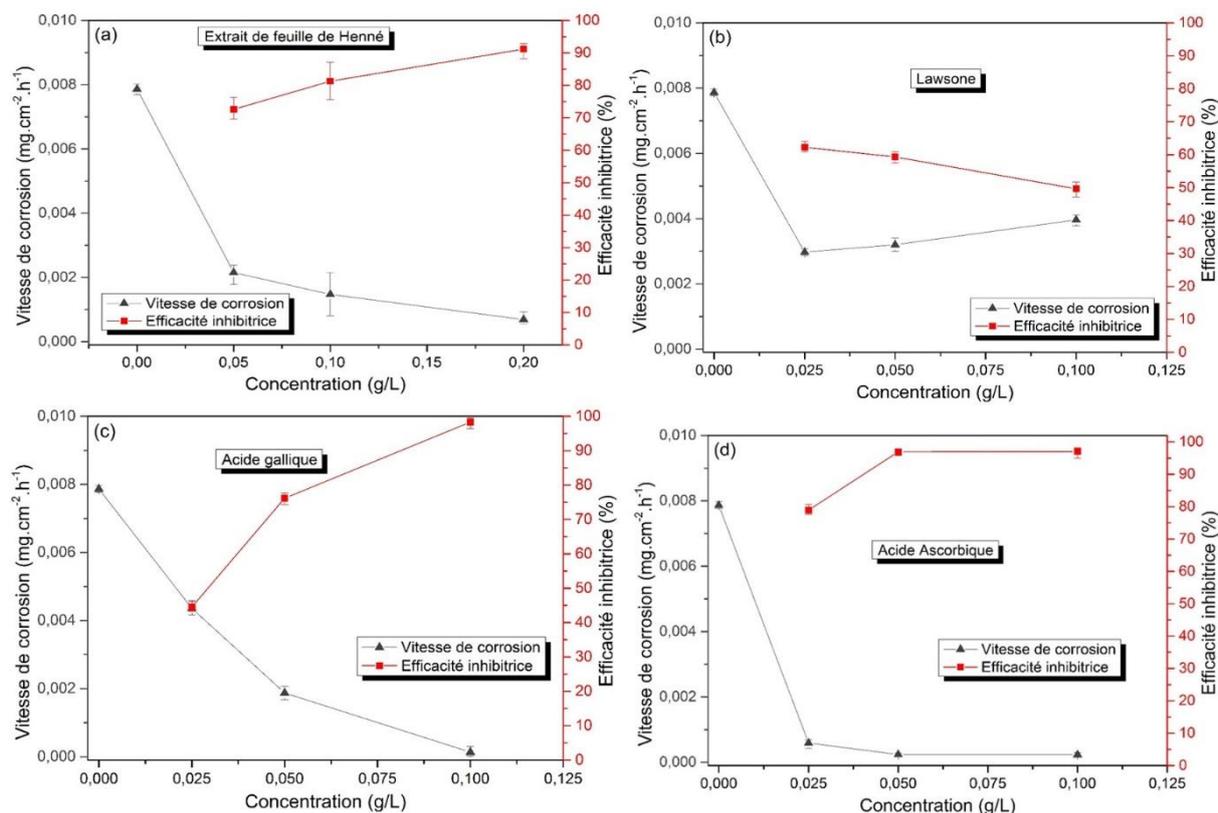


Figure 4.1 : La progression de la vitesse de corrosion d'acier au carbone et de l'efficacité inhibitrice des produits testés: (a) Extrait de feuilles de henné, (b) Lawsone, (c) Acide gallique, et (d) Acide ascorbique.

Les résultats montrés sur la figure 4.1 mettent en évidence que l'ajout des inhibiteurs testés réduit la vitesse de corrosion en comparaison avec l'échantillon de référence (sans inhibiteurs). L'extrait de feuille de henné et la lawsone ont pu réduire la vitesse de corrosion de 8 fois de 0,008 mg.cm⁻².h⁻¹ (sans inhibiteurs) à une valeur aux alentours de 0,001 mg.cm⁻².h⁻¹ (avec inhibiteurs). En revanche, l'acide gallique et l'acide ascorbique ont diminué cette dernière à son maximum ($\leq 0,00025$ mg.cm⁻².h⁻¹) par rapport à l'échantillon de référence.

Ces résultats ont été obtenus à une concentration de 0,2 g/L en extrait de feuille de henné (figure 4.1a), 0,025g/L en présence de la lawsone (figure 4.1b), et à une concentration de 0,1 g/L en acide gallique (figure 4.1c) ainsi qu'en acide ascorbique (figure 4.1d).

D'après ces résultats, on peut déduire que l'extrait de feuille de henné à 0,2g/L a donné une efficacité de 91%, la lawsone a donné une efficacité d'inhibition de 62% à une concentration de 0,025 g/L, aussi, une concentration de 0,1g/L d'acide gallique et d'acide ascorbique ont augmenté l'efficacité inhibitrice à son maximum 98,31% et 97,03% respectivement.

Selon El-Etre *et al.* (El-Etre et al., 2005) et Hamdy et El-Gendy (Hamdy and El-Gendy, 2013), ce comportement peut être attribué à la formation d'une couche protectrice sur la surface des pièces d'acier par l'adsorption des molécules inhibitrices formant ainsi une barrière entre le métal et l'environnement agressif. Par conséquent, on peut déduire que les teneurs en inhibiteurs utilisés dans cette partie d'étude représentent des efficacités d'inhibition remarquables de l'ordre de 91% pour 0,2 g/L en EFH, de 62% pour 0,025 g/L de lawsone et supérieur à 90% pour 0,1 g/L en acide gallique et en acide ascorbique, respectivement.

Ces différentes concentrations testées sont donc retenues pour des essais complémentaires électrochimiques afin de confirmer les résultats obtenus par la méthode de perte en masse.

4.2.2 Mesures électrochimiques

4.2.2.1 La polarisation potentiodynamique (PPD)

Les courbes de polarisation potentiodynamique pour les échantillons en acier au carbone après une heure immersion dans la solution d'étude, sans et avec l'addition de différentes concentrations des produits d'étude testés, sont représentées sur la figure 4.2.

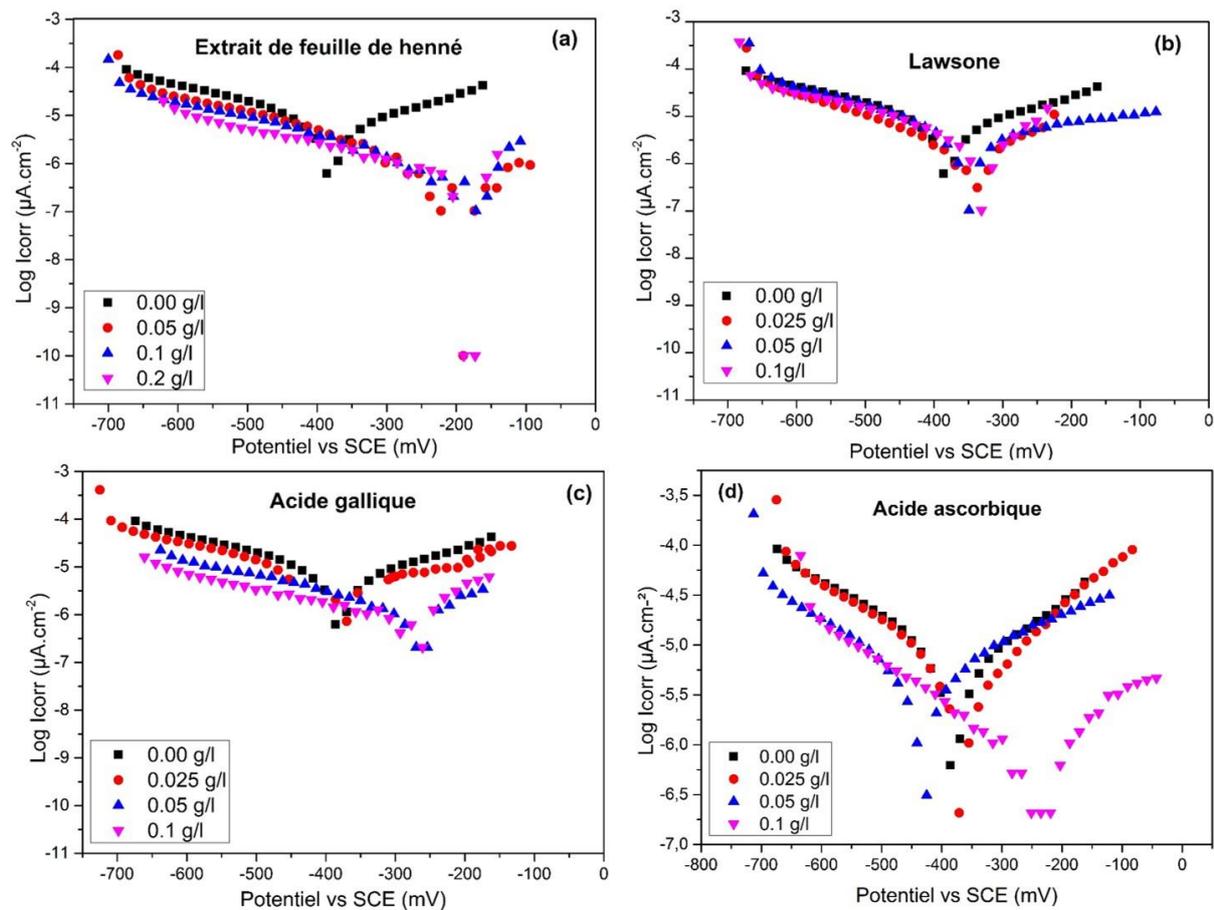


Figure 4.2 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone immergé dans la solution simulant les pores de béton contenant 0,5M en NaCl avec et sans (a) Extrait de feuille de henné, (b) Lawsonne, (c) acide gallique, et (d) acide ascorbique.

Le tableau 4.1 illustre les paramètres électrochimiques obtenus à partir de la figure 4.2, à savoir la densité de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodiques (β_c) et anodiques (β_a) et les valeurs des efficacités inhibitrices (EI%), avec et sans ajout des différents inhibiteurs étudiés dans la solution simulant les pores de béton (SSPB) contenant 0,5M de NaCl.

Tableau 4.1 : Paramètres de polarisation potentiodynamique de l'acier au carbone immergé dans la solution SSPB contenant 0,5M en NaCl avec et sans l'ajout de l'Extrait de feuille de henné et ses dérivés.

	C (g/L)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)	EI(%)
Blanc	0,00	- 404	7,07	265,6	- 268,4	-
	0,05	- 238,6	0,97	126,3	- 265,6	86,28
EFH	0,1	- 256,2	0,66	120,5	- 258,5	90,66
	0,2*	- 264,4	0,49	110,9	- 241,8	93,06
Lawsonie	0,025*	- 377,6	2,57	213,8	- 227,2	63,64
	0,05	- 369,2	3,35	200,9	- 220,5	52,61
	0,1	- 380	4,17	157,9	- 272,1	41,01
Acide gallique	0,025	- 390,3	3,92	108,6	- 120,2	44,55
	0,05	- 286,8	1,13	207,5	- 271,9	84,01
	0,1*	- 270,6	0,83	165,6	- 257,9	88,26
Acide ascorbique	0,025	-375,1	2,23	125,2	-130,8	68,45
	0,05	-400,2	1,43	121,7	- 117,2	79,77
	0,1*	- 250,1	0,78	234,8	- 245,5	88,96

*Concentration optimale

Les résultats des tests de polarisation potentiodynamique présentés dans le tableau 4.1 indiquent que la densité de courant (I_{corr}) de l'échantillon d'acier dans la solution simulant les pores de béton (SSPB) avec 0,5M en NaCl est égale à 7,07 $\mu A/cm^2$ (échantillon à blanc c'est-à-dire sans inhibiteurs). On a remarqué que les valeurs I_{corr} diminuent avec l'augmentation des concentrations de l'EFH, l'acide gallique et l'acide ascorbique introduits dans la solution d'essai par rapport à l'échantillon à blanc. La diminution des valeurs I_{corr} des échantillons d'acier met en évidence que les interactions électrochimiques sur la surface de l'acier au carbone ont été retardées (Anitha et al., 2019). Par conséquent, ce résultat pourrait être attribué à l'adsorption des composés inhibiteurs et/ou au développement d'un film protecteur sur la surface de l'acier, ce qui explique l'existence d'une barrière entre l'électrode de travail et l'environnement corrosif tout en conduisant à une amélioration des efficacités inhibitrices (Liu et al., 2020a). Pour la concentration de 0,2 g/L en EFH, la densité de courant (I_{corr}) est de 0,49 $\mu A/cm^2$ avec une efficacité inhibitrice d'environ 93%, ce qui représente la plus grande efficacité d'inhibition par rapport aux autres concentrations utilisées (0,1 g/L et 0,05 g/L) dont on enregistre respectivement des efficacités de 90,66% et 86,28%. Il est à noter ainsi que pour 0,1 g/L d'acide gallique, le courant de corrosion I_{corr} est de 0,83 $\mu A/cm^2$ avec une efficacité d'inhibition maximale de 88,26% en comparaison à celles des

concentrations 0,05g/L et 0,025 g/L qui sont de l'ordre 84,01% et 44,55%, respectivement. En outre, il a été constaté que l'augmentation de la concentration d'acide ascorbique à 0,1 g/L conduit à une augmentation de l'efficacité inhibitrice jusqu'à 88,96%. Cependant, les deux autres concentrations d'acide ascorbique de 0,025 g/L et 0,05 g/L représentent des efficacités inhibitrices de 68,45% et 79,77%, respectivement. Ce résultat est très proche de celui trouvé par Valek *et al.* (Valek Zulj et al., 2007) où l'efficacité inhibitrice augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur.

En revanche, l'augmentation des concentrations de lawsone conduit à une augmentation des valeurs d' I_{corr} et une diminution de l'efficacité d'inhibition. En effet, l'EI maximale pour la lawsone de 63% a été obtenue à 0,025 g/L, alors que pour les autres concentrations 0,05 et 0,1 g/L, l'efficacité inhibitrice enregistrée était de 52% et 41%, respectivement.

D'après les résultats trouvés, on peut souligner que les inhibiteurs testés (extrait de feuilles de henné et ses dérivés, ainsi que l'acide ascorbique) prouvent leurs efficacités d'inhibition de la corrosion des échantillons d'acier immergés dans la solution simulant les pores de béton contaminé par 0,5M de NaCl, bien que l'efficacité inhibitrice dépend de la concentration en inhibiteur. Par ailleurs, il est à noter que la densité du courant (I_{corr}) d'EFH est plus faible que celle de la lawsone et de l'acide gallique dans la solution d'essai contaminé à 0,5M en NaCl. Ceci laisse suggérer qu'il y a un effet synergique de la lawsone et d'acide gallique sur l'extrait de feuille de henné (EFH). Selon la littérature et selon ce qui a été trouvé comme résultats, on peut conclure que l'inhibiteur EFH contient des constituants phytochimiques principaux comme la lawsone et l'acide gallique qui, à leur tour, protègent les barres d'acier au carbone par la formation d'un film protecteur réduisant l'impact des chlorures et retardant la corrosion. En outre, l'EFH contient aussi d'autres constituants phytochimiques qui renforcent également le film protecteur. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Anitha *et al.* (Anitha et al., 2019).

Au début du test, E_{corr} des différentes barres utilisées étaient aux alentours de -110mV vs. ECS sachant que ces échantillons étaient immergés dans la solution simulant les pores de béton (SSPB) sans NaCl (barres d'acier pré-passivées). Après 15 jours de passivation, 0,5M de NaCl a été ajouté à la solution d'essai, nous avons ainsi remarqué une chute brutale de E_{corr} jusqu'à -404mV vs. ECS échantillon à blanc (cf. tableau 4.1). Ce résultat met en évidence une rupture à grande échelle du film passif et le début de la corrosion active. Cependant, une chute moindre d' E_{corr} dans les échantillons avec inhibiteur confirme l'effet protecteur d'EFH, lawsone, d'acide gallique et d'acide ascorbique contre la corrosion.

Le tableau 4.1 montre aussi que β_a et β_c diminuent avec l'ajout des inhibiteurs par rapport à la solution de référence (échantillons à blanc). De la même manière, la Figure 4.2 montre, que les pentes de Tafel anodiques sont plus significatives pour EFH, Lawsone, l'acide gallique et l'acide ascorbique. Elles interprètent la réduction de la cinétique de dissolution du métal anodique, retardant l'évolution de la

réaction de l'oxygène. Cela confirme que les composés utilisés réagissent comme des inhibiteurs de type mixte avec une efficacité anodique prédominante, ce qui est en accord avec la littérature (Li et al., 2014, M'hiri et al., 2016). Cependant, la figure 4.2 montre que l' E_{corr} se déplace vers des valeurs plus positives. Selon Musa *et al.* (Musa et al., 2010), lorsque le déplacement du potentiel de corrosion (E_{corr}) dépasse 85mV vs. ECS par rapport au potentiel de corrosion initial, l'inhibiteur peut être classé comme étant de type anodique ou cathodique, sinon, comme étant un inhibiteur mixte.

Dans cette étude, les valeurs maximales en E_{corr} de l'extrait de feuille de henné, d'acide gallique et d'acide ascorbique ont dépassés la valeur seuil (85 mV) par rapport à leur potentiel initial de 140mV vs.ECS, 134mV vs.ECS, et 154 mV vs.ECS, respectivement. Alors, l'EFH, l'acide gallique et l'acide ascorbique peuvent être considérés comme des inhibiteurs de corrosion de type anodique (Figure 4.2a, 4.2c et 4.2d). Tandis que, l' E_{corr} maximum pour la lawsone est de 27mV vs. ECS, De ce fait, la lawsone peut être classée comme un inhibiteur de corrosion mixte essentiellement anodique (Figure 4.2b). Cela suggère que les inhibiteurs testés ont pu déplacer les ions chlorure à la surface du métal tout en provoquant la formation d'un film protecteur. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés dans la littérature (Sekine et al., 1988, Oguzie et al., 2007, Chidiebere et al., 2014).

4.2.2.2 La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Le comportement de la corrosion de l'acier au carbone immergé dans la solution simulant les pores de béton (SSPB) contenant 0,5M en NaCl avec et sans EFH, Lawsone, acide gallique et acide ascorbique a été évalué par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique à 25°C après une heure d'immersion. Cet essai a été effectué afin d'obtenir plus d'informations sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion des armatures par (EFH) et ses dérivés ainsi que pour l'acide ascorbique.

La figure 4.3 montre les résultats des mesures SIE dans la représentation de Nyquist. Les courbes ayant une forme de boucle en demi-cercle. Leurs dimensions pour les échantillons exposés dans (SSPB) contaminées à 0,5M en NaCl et en présence des différents inhibiteurs testés sont plus importantes par rapport à celles à blanc (solution sans inhibiteurs). Ce résultat peut être dû à l'adsorption des composés inhibiteurs et/ou au développement d'une couche protectrice sur la surface de l'acier comme montré dans la section 4.2.2.1. Nous remarquons que la taille de la boucle des spectres augmente avec les concentrations d'EFH, d'acide gallique et acide ascorbique (Figure 4.3a, 4.3c et 4.3d). La plus grande boucle correspond à la concentration la plus élevée en inhibiteur. Cependant, la plus grande taille de boucle de Lawsone est obtenue pour la plus faible concentration utilisée de 0,025 g/L (Figure 4.3b).

Cela signifie que ces concentrations améliorent les caractéristiques capacitatives de la couche passive déjà développée sur la surface de l'acier avec la solution alcaline contenant 0,5M en NaCl, tout en la renforçant et en améliorant son homogénéité grâce à l'adsorption des composés inhibiteurs en surface.

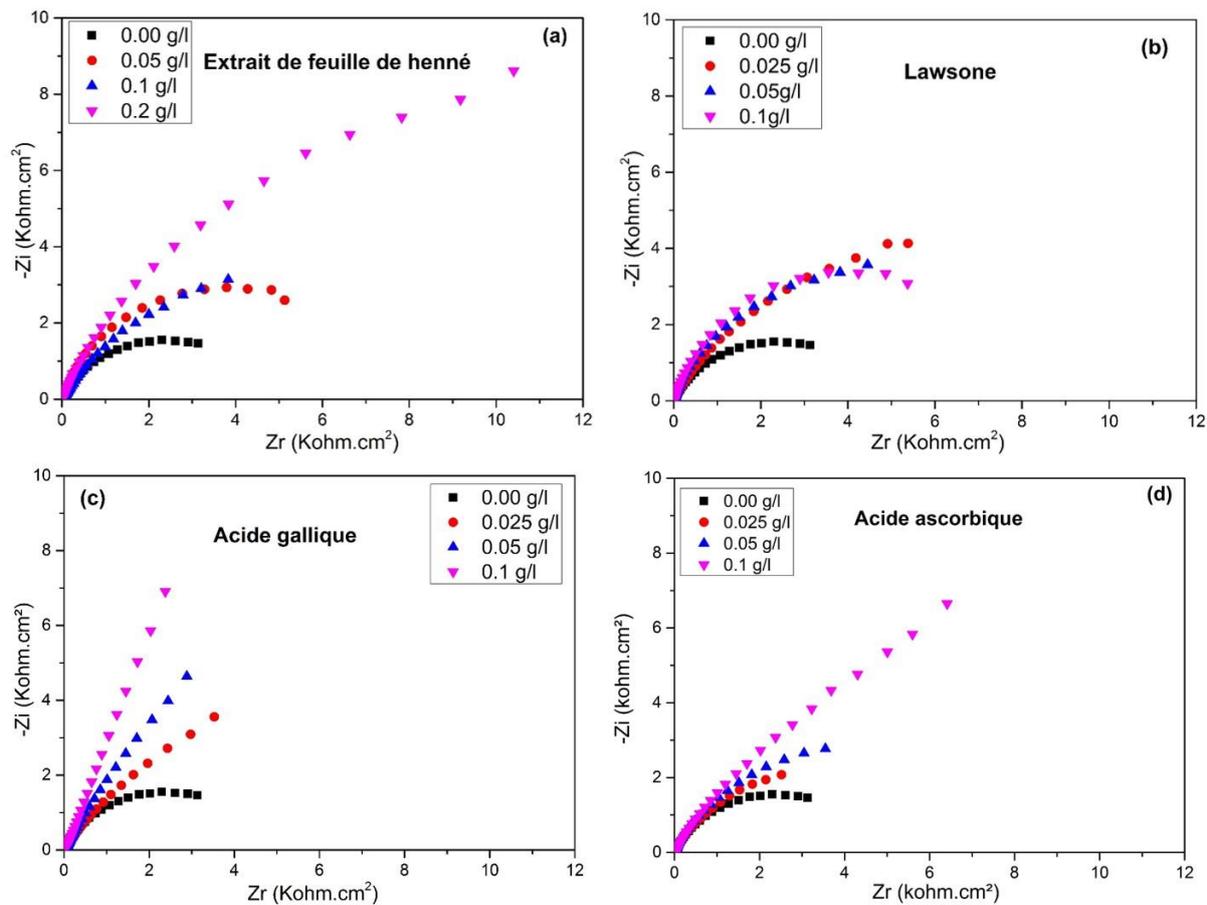


Figure 4.3 : Diagrammes de Nyquist de l'acier au carbone immergé dans la SSPB contenant 0,5M en NaCl avec et sans (a) Extrait de feuille de henné, (b) Lawsone, (c) acide gallique et (d) acide ascorbique.

Notons que Dehghanian (Dehghanian, 2003) a utilisé un modèle simplifié pour interpréter les diagrammes de Nyquist obtenus pour l'acier en solution alcaline. Ce modèle est constitué d'une seule boucle capacitive semi-circulaire, qui n'est associée qu'au phénomène de transfert de charge. Il néglige la croissance et le vieillissement du film d'oxyde susceptible de se former à la surface de l'acier, ce qui ne reflète pas la réalité. Ainsi, un modèle plus représentatif a été adopté dans cette étude considérant tous les phénomènes à l'interface solution/métal en fonction de la fréquence (cf. Figure 4.4) (Shi and Sun, 2012, Etteyeb and Nóvoa, 2016, Ryu et al., 2017, Fazayel et al., 2018).

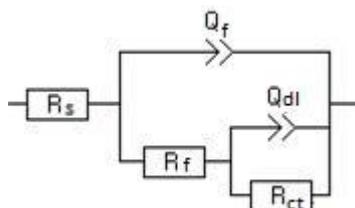


Figure 4.4: Circuit électrique équivalent (CEE).

En raison de la rugosité et des défauts de la surface de l'acier, le circuit électrique équivalent (CEE) avec l'élément à phase constante (CPE, exprimé par Q) a été utilisé (Figure 4.4).

Dans ce modèle, R_s est la résistance de la solution simulant les pores du béton, R_f est la résistance du film et R_{ct} est la résistance de transfert de charge. Q_f est le CPE représentant l'interface du film formé à la surface de la barre d'armature, Q_{dl} représente le CPE de la double couche liée à l'interface acier/solution.

Le tableau 4.2 montre les paramètres issus de l'ajustement avec le logiciel EC-Lab des résultats du diagramme de Nyquist (figure 4.3) de l'EFH, de la Lawsons, de l'acide gallique et de l'acide ascorbique à partir du circuit électrique équivalent de la figure 4.4.

En présence des inhibiteurs de corrosion, les valeurs de la résistance de la solution R_s restent inférieures aux concentrations optimales pour EFH, Lawsons, acide gallique, et acide ascorbique en comparaison à celles de l'échantillon à blanc (sans inhibiteurs). Cette diminution peut être attribuée à la plus grande implication des ions dans la SSPB en présence d'inhibiteurs, afin d'augmenter la conductivité de la solution (Ryu et al., 2017).

Par ailleurs, l'augmentation de R_f et la diminution de Q_f aux concentrations optimales de 0,2, 0,025 et 0,1 g/L de l'EFH, Lawsons, d'acide gallique et acide ascorbique, respectivement, en comparaison à l'échantillon à blanc mettent en évidence une augmentation de l'épaisseur du film protecteur et/ou une amélioration de son homogénéité comme indiqué par Jamil *et al.* (Jamil et al., 2005). De même, l'augmentation des valeurs n pour ces concentrations peut être due à la réduction de la vitesse de corrosion de l'acier dans le milieu d'essai par les inhibiteurs adsorbés selon Monticelli *et al.* (Monticelli et al., 2011).

De plus, les valeurs de la capacité de la double couche Q_{dl} pour EFH, Lawsons, l'acide gallique et l'acide ascorbique ont diminués aux concentrations optimales (0,2, 0,025 et 0,1g/L) par rapport à l'échantillon à blanc. En outre, ces concentrations produisent la résistance maximale de transfert de charge R_{ct} par rapport à l'échantillon à blanc. En effet, la diminution de Q_{dl} indique que l'inhibiteur est adsorbé sur la surface de la barre d'acier, ce qui peut être attribué à la diminution de la constante diélectrique locale résultant d'une diminution du taux de dissolution de la barre d'acier et/ou d'une augmentation de l'épaisseur de la double couche qui a ensuite augmenté l'efficacité de la protection (Prabakaran et al., 2016). L'augmentation de R_{ct} prouve que les inhibiteurs testés empêchent l'attaque des chlorures à la surface de l'acier et conduisent à la formation d'un film protecteur par les composants actifs (les molécules inhibitrices), ce qui augmente ensuite l'efficacité d'inhibition comme trouvé dans Fouda et al. (Fouda et al., 2015). Par conséquent, on peut affirmer que les concentrations de 0,2 ; 0,025 et 0,1 g/L de EFH, de Lawsons, d'acide gallique, respectivement, sont les concentrations optimales de

la solution d'essai avec 0,5M de NaCl. L'acide ascorbique a présenté aussi une meilleure résistance à la corrosion obtenue à la concentration 0,1 g/L, représentant ainsi la concentration optimale dans la solution d'essai, avec une efficacité inhibitrice maximale de 79,01%. En outre, l'EFH offre une efficacité inhibitrice de (91%) sur la surface de l'acier par rapport à l'acide gallique (88%) et à la Lawsone (72%). Ceci peut être attribué à l'impact synergique car la Lawsone et l'acide gallique sont considérés comme des constituants phytochimiques de l'EFH.

La performance d'inhibition de la corrosion peut également être évaluée sur la base de l'angle de phase à des fréquences plus élevées. Les diagrammes de Bode, angle de phase-fréquence dans la solution simulant les pores de béton contenant 0,5M de NaCl avec et sans EFH, Lawsone, acide gallique et acide ascorbique sont indiqués dans les Figure 4.5 et Figure 4.6.

Tableau 4.2 : Paramètres d'impédance de l'acier au carbone dans la SSPB contenant 0,5M en NaCl avec et sans Extrait de feuille de henné, Lawsone, acide gallique et acide ascorbique.

C g/l	Rs ohm.cm ²	CPE _{ai}			CPE _f			IE %
		Qdl F.cm ⁻² .s ^{a-1}	n	Rct ohm.cm ²	Qf F.cm ⁻² .s ^{a-1}	n	Rf ohm.cm ²	
Blanc	5,008	7,04E-04	0,82	549,6	6,80E-04	0,62	1026	-
Extrait de feuille de henné (EFH)								
0,05	6,30	5,57E-04	0,83	2464	1,55E-03	1	2679	77,69
0,1	5,45	4,76E-04	0,71	2823	5,56E-04	0,68	2810	80,53
0,2*	4,52	3,23E-04	0,87	6320	1,34E-04	0,93	6091	91,30
Lawsone								
0,025*	4,18	5,30E-04	0,87	1963	5,46E-04	0,63	2718	72,00
0,05	4,31	7,83E-04	0,83	1327	6,65E-04	0,59	2516	58,58
0,1	4,46	7,90E-04	0,85	1200	6,78E-04	0,52	2264	54,2
Acide gallique								
0,025	4,49	1,54E-03	0,78	1547,7	1,94E-03	0,97	487,8	64,48
0,05	4,51	7,71E-04	0,83	3447	5,47E-03	1	903,6	84,05
0,1*	4,83	3,54E-04	0,86	4743	5,47E-04	1	3443	88,41
Acide ascorbique								
0,025	4,31	2,39E-03	1	1190	1,37E-03	0,76	2598	60,50
0,05	4,39	2,52E-03	1	2596	9,75E-04	0,79	3679	72,11
0,1*	4,40	6,96E-04	0,97	3943	4,17E-04	0,76	4890	79,01
*Concentration optimale								

Dans la solution d'essai contenant 0,2 g/L d'EFH (concentration optimale), l'angle de phase maximal tourne autour de -70° dans une fréquence de 4 Hz (figure 4.5a). De plus, il atteint -67° à 0,5 Hz pour 0,025 g/L de Lawsone (Figure 4.5b), et de -72° à 5 Hz pour 0,1 g/L d'acide gallique (Figure 4.5c). En effet, la figure (4.5d) indique explicitement que la valeur d'impédance la plus élevée a été observée à la concentration de 0,1 g/L d'acide ascorbique avec un angle de phase maximal d'environ -67° pour une fréquence de 4Hz. Les angles de phase maximaux sont attribués à une évolution de la formation d'une couche passive à la surface de l'acier due à l'adsorption des composants de l'inhibiteur (molécules inhibitrices)(Yadav and Kumar, 2014, Hassoune et al., 2020) et également à la résistivité élevée du film passif (Hassoune et al., 2017). De plus, il faut préciser que la solution à blanc (solution sans inhibiteur) présente un angle de phase maximal de -65° à 7,9 Hz. En général, l'augmentation des pics indique qu'une

réaction capacitive plus forte s'est produite à l'interface de l'électrode/solution due à la présence des composants organiques des inhibiteurs testés.

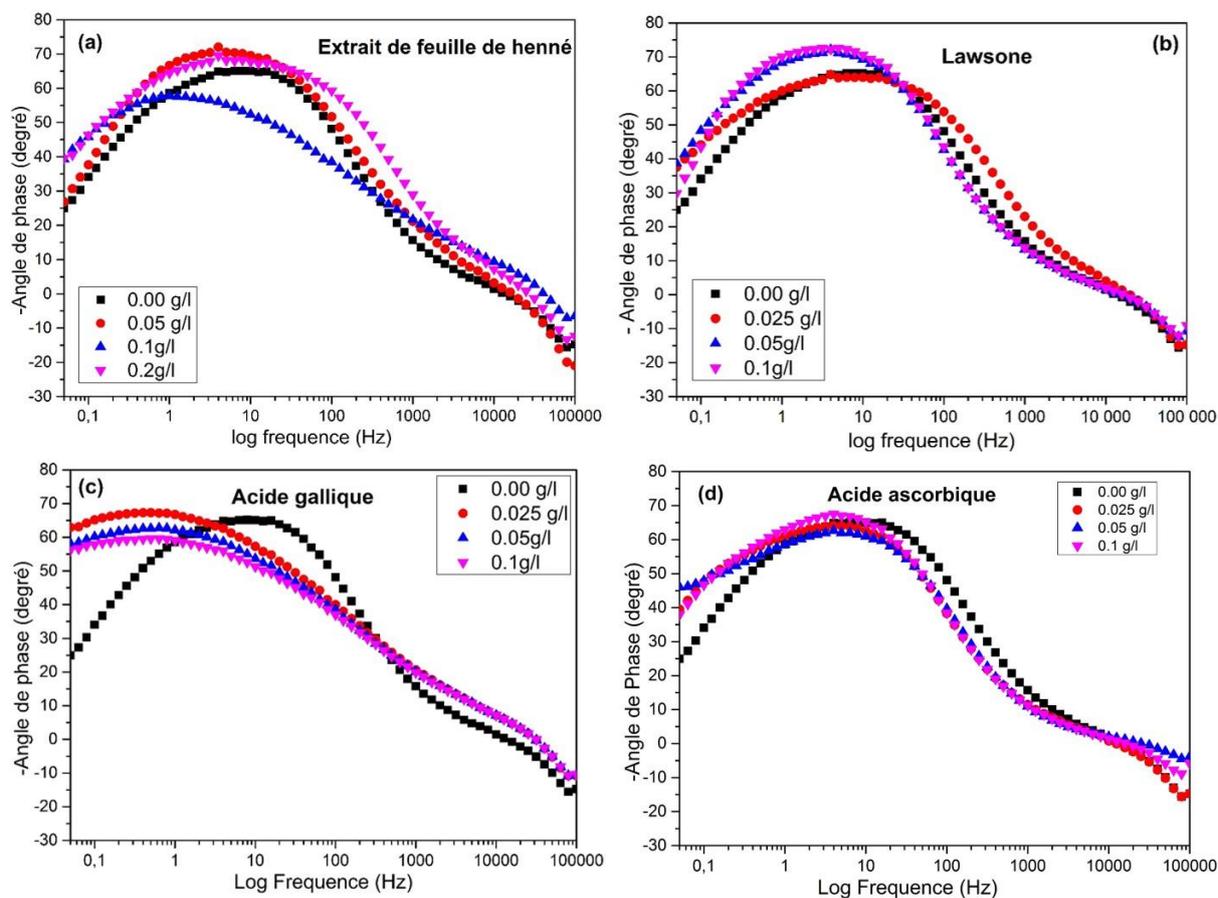


Figure 4.5 : Diagrammes Bode : angle de phase-fréquence pour (a) Extrait de feuille de henné, (b) Lawsone, (c) Acide gallique et (d) acide ascorbique dans la solution simulant les pores de béton contenant 0,5M de NaCl.

La figure 4.6 montre les diagrammes de Bode impédance-fréquence de l'acier dans la (SSPB) avec 0,5M de NaCl pour les différentes concentrations en inhibiteurs testés. Elle montre que la valeur de l'impédance inter-faciale augmente avec les concentrations optimales de 0,2 g/L d'EFH, 0,025 g/L de Lawsone, et 0,1 g/L d'acide gallique. Cette augmentation est attribuée à la protection totale de la surface de l'acier selon la concentration de l'inhibiteur, qui à son tour augmente la résistivité du film protecteur (Etteyeb et al., 2007). En outre, l'acide ascorbique présente aussi une augmentation en impédance à la concentration 0.1g/L. Ce résultat est en bon accord avec les résultats rapportés dans la littérature (Sekine et al., 1988, Oguzie et al., 2007, fuchs-godec et al., 2013), qui considèrent que la molécule d'acide ascorbique a formé un composé chélaté avec l'ion Fe^{2+} . Par conséquent, l'effet d'inhibition de la corrosion diminue lorsque la quantité de composés chélatés formés à partir de l'acide ascorbique et de l'ion Fe^{2+} augmente (ç-à-dire augmentation en concentration d'acide ascorbique au-delà de l'optimum).

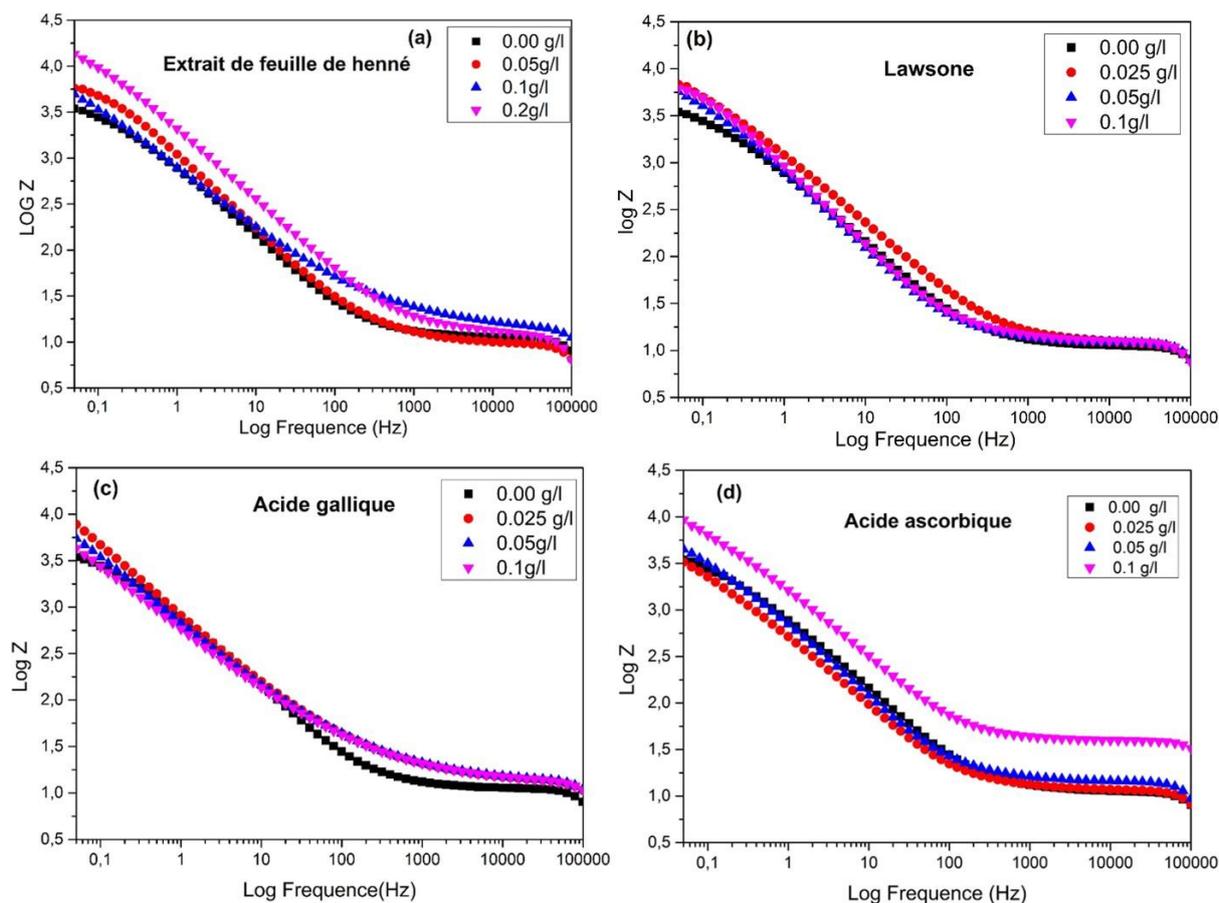


Figure 4.6 : Diagrammes de Bode : Impédance-fréquence pour (a) Extrait de feuille de henné, (b) Lawsone, (c) Acide gallique et (d) acide ascorbique dans la solution simulant les pores de béton contenant 0,5M de NaCl.

Par conséquent, nous avons observé un bon accord dans les résultats de la PPD et de la SIE, qui ont soutenu la validité de l'effet d'inhibition de l'extrait de feuille de henné, Lawsone, acide gallique et acide ascorbique par la formation de la couche protectrice due à l'adsorption des composants organiques sur la surface de l'acier dans la solution simulant les pores de béton contenant 0,5M en NaCl.

4.3 Isothermes d'adsorption

Afin d'étudier la nature de l'adsorption de l'EFH, la Lawsone, l'acide gallique et l'acide ascorbique sur la surface de l'acier, différents modèles d'isothermes d'adsorption ont été utilisés pour ajuster les données de la courbe de polarisation potentiodynamique (Tableau 4.1). Les coefficients de régression linéaire ajustés indiquent que l'adsorption de ces inhibiteurs testés sur la surface de l'acier est conforme au modèle de Langmuir. Les données ajustées sont présentées sur la Figure 4.7. L'isotherme d'adsorption de Langmuir est donnée par l'équation 4.2 (Li et al., 2014).

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad \text{Eq.4.2}$$

Avec ; $\theta = \frac{IE}{100}$

Où : C , est la concentration de l'inhibiteur, θ est le degré de surface de couverture et K_{ads} est la constante d'équilibre de l'adsorption.

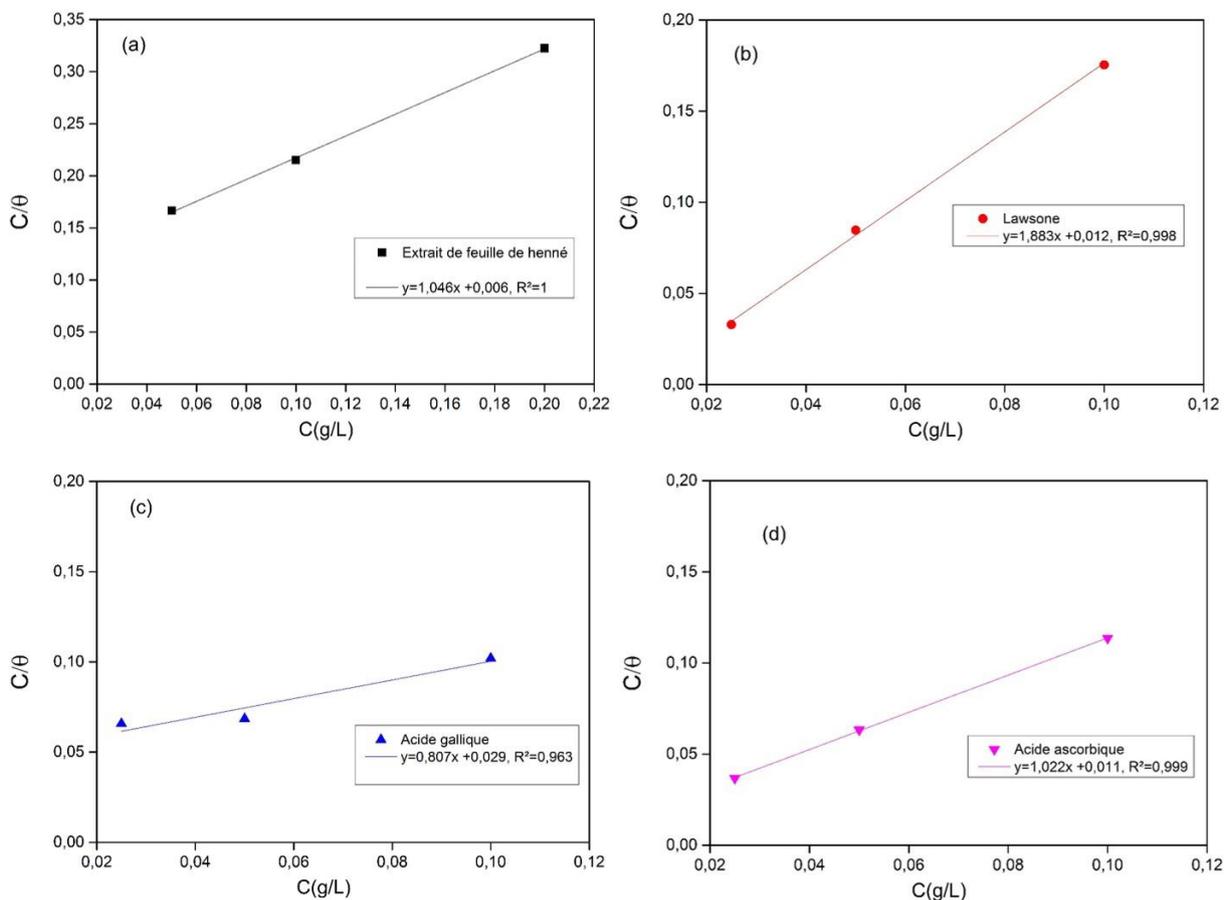


Figure 4.7 : Isotherme de Langmuir pour l'acier en présence d'EFH, Lawsone, acide gallique et acide ascorbique.

D'après la Figure 4.7, une représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir (C tracé en fonction de C/θ) pour EFH, Lawsone, acide gallique et acide ascorbique montre que les valeurs du coefficient de corrélation R^2 sont approximativement égales à l'unité (voir Tableau 4.3). Ce qui peut conduire à la formation d'une couche protectrice inhibitrice sur les barres de surface en acier, provenant principalement des molécules inhibitrices de l'acide ascorbique (Abiola and Tobun, 2010), ainsi qu'aux constituants phytochimiques de l'extrait de feuille de henné et ses dérivés (Murthy and Vijayaragavan, 2014).

La constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) par rapport à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) est donnée dans l'équation (Eq 4.3) (Li et al., 2012).

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{solvent}} \exp \left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT} \right) \quad \text{Eq 4.3}$$

Où : R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$), T la température absolue (K) et $C_{solvent}$ représente la concentration de l'eau en solution. On peut souligner que l'unité de K_{ads} est exprimée en L/g ce qui signifie que l'unité de $C_{solvent}$ est exprimée en g/L avec une valeur approximative de 10^3 (Li et al., 2012). Les valeurs obtenues de K_{ads} et ΔG_{ads} sont données dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3: Paramètres d'adsorption de Langmuir des inhibiteurs testés.

Inhibiteurs	K_{ads} (L/g)	ΔG_{ads} (kJ.mol ⁻¹)	R^2
EFH	178,57	- 29,94	1
Lawsonie	83,33	- 28,06	0,998
Acide gallique	34,48	- 25,87	0,963
Acide ascorbique	90,90	-28,27	0,999

En général, les valeurs ΔG_{ads} de -20 kJ/mol sont compatibles avec l'interaction électrostatique entre les molécules chargées et le métal chargé (physisorption) selon Fuchs-Godec et Dolecek (2004); tandis que celles qui sont inférieures à -40 kJ/mol , impliquent le transfert ou la distribution d'électrons des molécules inhibitrices à la surface du métal pour former des liaisons covalentes coordonnées, ce qui est responsable de l'adsorption chimique. La valeur négative de ΔG_{ads} est liée à la nature du phénomène d'adsorption qui signifie que le processus d'adsorption des molécules inhibitrices était spontané et associée aussi à la stabilisation de la couche adsorbée sur la surface de l'acier.

Dans la présente étude, les valeurs obtenues de ΔG_{ads} varient entre $-25,87$ et $-29,94 \text{ kJ/mol}$. Ceci suggère que les inhibiteurs testés agissent par adsorption physico-chimique sur la surface de l'acier. Cependant, les résultats de l'extrait de feuille de henné et ses dérivés sont en contradiction avec ceux mentionnés dans la littérature, et qui doivent agir par une chimisorption sur la surface du métal. Dans la même optique, et selon Solomon et Umoren (Solomon and Umoren, 2015), il est toujours difficile de choisir facilement entre physisorption ou chimisorption car il n'y a pas de limite claire entre ces deux mécanismes d'adsorption. En outre, les molécules de l'extrait de Lawsonia sont adsorbées sur la surface de l'acier pour créer une couche stable et des complexes forts avec le métal fournissant une adsorption chimique (El-Etre et al., 2005). Dans une autre étude d'Ostovari *et al.* (Ostovari et al., 2009), il a été mentionné que ΔG_{ads} de l'EFH était de $-14,17 \text{ kJ/mol}$ et considère le mécanisme d'adsorption comme une chimisorption. En outre, Kuznetsov *et al.* (Kuznetsov et al., 1996) ont décrit que la réaction du fer et du phénylanthranilate agit comme une adsorption chimique avec un ΔG_{ads} de -19 kJ/mol . De même, Hassoune *et al.* (Hassoune et al., 2017) ont mis en évidence que l'adsorption du N,N'-diméthylaminoéthanol sur la surface du métal est principalement une chimisorption avec un ΔG_{ads} de $-$

19,52 kJ/mol à 25°C. Pour cette raison, nous affirmons que les composants du henné ont été chimisorbés sur la surface de l'acier dans notre cas où les valeurs de ΔG_{ads} sont supérieures à celles de la littérature.

En outre, la valeur de ΔG_{ads} obtenue pour l'acide ascorbique était égale à $-28,27$ kJ/mol. Cette valeur traduit que l'adsorption de l'acide ascorbique sur la surface de l'acier est chimique. Ce résultat est en bon accord avec ceux de la littérature, comme ceux de, Sekine *et al.* (Sekine et al., 1988) qui découvrit que l'acide ascorbique était chimiquement adsorbé à la surface de l'acier. De même, De Souza et Spinelli (de Souza and Spinelli, 2009) ont suggéré que les molécules inhibitrices de l'acide caféique étaient chimiquement adsorbées à la surface de l'acier avec une valeur ΔG_{ads} de $-27,2$ kJ/mol. D'autre part, les études réalisées par M'Hiri *et al.* (M'hiri et al., 2016) ont également considéré que le mécanisme d'inhibition anodique présentait une adsorption chimique de molécules organiques sur la surface de l'acier avec la formation de produits résultant de réactions entre le Fe^{2+} et les composés organiques antioxydants, et ceci confirme relativement les résultats de la polarisation potentiodynamique de l'acide ascorbique présentés précédemment dans la section 4.2.2.1. Il est utile de rappeler que l'acide ascorbique est connu pour être chélaté via les groupes hydroxyle des cycles lactones qui contiennent de l'oxygène et sont capables de s'adsorber sur la surface de l'acier par la formation de complexes acide ascorbique-acier (Valek Zulj et al., 2007, Valek et al., 2008). Ceci mène à la conclusion que l'acide ascorbique présente une adsorption chimique sur la surface de l'acier.

4.4 Analyses de surface

Afin de déterminer la morphologie de la couche protectrice formé par l'EFH et ses principaux dérivées sur la surface de l'acier, les images MEB et les spectres EDX correspondants aux échantillons de surface de l'acier après 14 jours d'immersion dans la solution simulant les pores de béton (SSPB) sans et avec des inhibiteurs à la concentration optimale en extrait de feuille de henné (EFH) de 0,2 g/L, de Lawsonsé à 0,025 g/L, d'acide gallique (0,1 g/L) sont présentés dans les Figures 4.8 - 4.11.

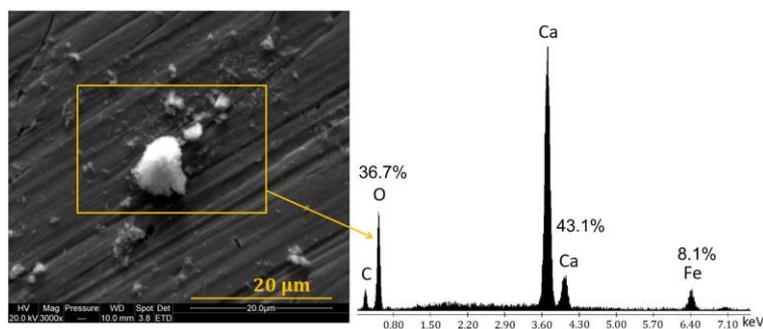


Figure 4.8 : Image MEB et spectre EDX de l'acier immergé dans la solution simulant les pores de béton sans inhibiteur.

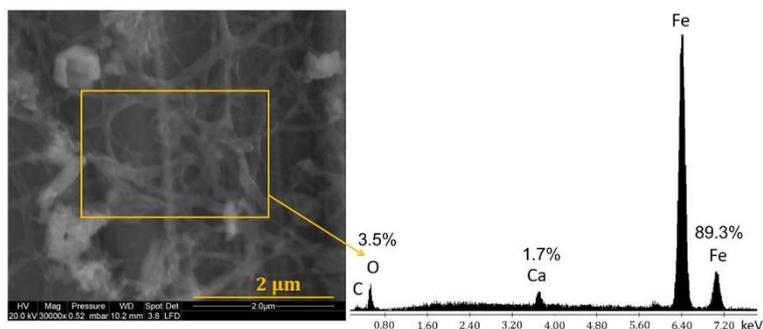


Figure 4.9 : Image MEB et spectre EDX de l'acier immergé dans la solution simulant les pores de béton avec EFH.

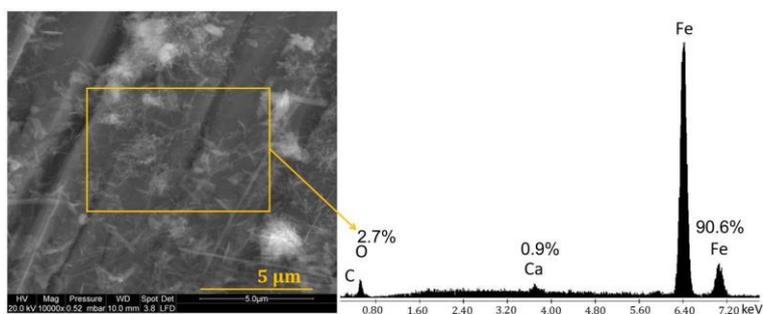


Figure 4.10 : Image MEB et spectre EDX de l'acier immergé dans la solution simulant les pores de béton avec Lawsons.

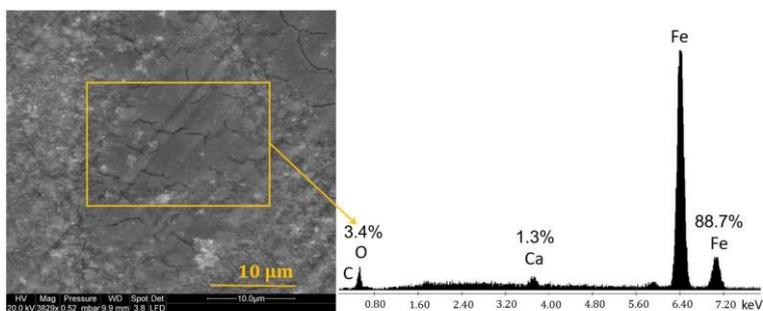


Figure 4.11 : Image MEB et spectre EDX de l'acier immergé dans la solution simulant les pores de béton avec acide gallique.

L'image MEB et le spectre EDX de l'acier de surface immergé dans la (SSPB) sans inhibiteur sont présentés dans la Figure 4.8. On observe que des particules blanches sont dispersées et déposées sur la surface de l'acier. Le spectre EDX met en évidence la présence d'oxygène (O : 36,7 % en poids), de calcium (Ca : 43,1 % en poids) et de fer (Fe : 8,1 % en poids) en absence d'inhibiteurs. Cette composition chimique laisse suggérer la formation d'un film sur la surface de l'acier qui est préalablement immergée pendant une durée de 14 jours, dans la solution simulant les pores de béton et qui contient de la

portlandite (hydroxyde de calcium) à une quantité de 0,027 M. De plus, le spectre EDX de la Figure 4.8 montre une forte intensité des pics O et Ca qui peuvent être attribués aux principaux éléments des constituants du milieu étudié. Par conséquent, les particules blanches présentent le dépôt d'hydroxyde de calcium comme évalué dans la littérature par Fazayel *et al.* (Fazayel et al., 2018) et Etteyeb *et al.* (Etteyeb et al., 2015), qui prouvent par la suite la formation du film passif sur la surface de l'acier. En outre, le pic de fer (Fe) se réfère à l'échantillon d'acier testé lui-même (Wang and Zuo, 2017).

La morphologie de la surface des inhibiteurs testés est représentée dans les Figures 4.9 - 4.11. En présence de l'EFH, l'image MEB montre un film sur la surface de l'acier avec des liaisons fortes. Cependant, la morphologie du film formé pour la Lawsons et l'acide gallique présente une forme de fibres sur la surface de l'acier. Par conséquent, les inhibiteurs testés dans la (SSPB) ont adhérents à la surface de l'acier et forment une couche protectrice. A partir de cette observation, on peut voir que le film d'EFH est plus fort avec des liaisons plus épaisses comparé au film formé par la Lawsons et l'acide gallique. Cela signifie l'existence de l'effet synergique entre les principaux composants de l'extrait de Henné.

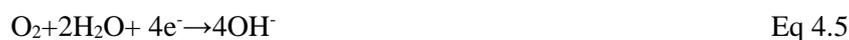
Les spectres EDX montrent que l'intensité du pic Fe a augmentée (Figures 4.9 - 4.11). Cela peut être attribué à l'action des composants organiques des inhibiteurs sur la surface de l'acier par adsorption (Wang et al., 2017). De plus, la réduction des pics de Ca et de O, confirme l'existence de la couche protectrice adsorbée par la superposition et l'adhérence du film inhibiteur sur l'échantillon d'acier (Fouda et al., 2019), ce qui indique que le processus d'inhibition de la corrosion était associé au développement d'un film inhibiteur sur la surface du métal. Ceci permet de confirmer les résultats électrochimiques obtenus.

4.5 Mécanisme d'inhibition

La solution d'essai simulant les pores du béton agit comme un électrolyte, les ions chlorure de cette solution peuvent pénétrer et affecter la barre d'acier, ce qui initie le processus de corrosion (Asipita et al., 2014). Cette armature en acier contient deux zones différentes qui sont l'anode et la cathode, elle s'oxyde en ions ferreux (Fe^{2+}) et migre de l'anode vers la cathode, selon la réaction d'oxydation suivante:



La réaction de réduction de l'oxygène peut avoir lieu à la cathode, ce qui produit des ions hydroxyde (OH^{-}) selon l'équation 4.5 :



Les ions OH^- de la solution d'essai se combinent avec les ions ferreux (Fe^{2+}) pour former de l'hydroxyde ferreux sur la surface de l'acier, selon l'équation suivante :



L'influence des ions chlorure provoque la dégradation de la couche de passivation (Anitha et al., 2019). L'ion chlorure Cl^- réagit avec Fe^{2+} pour former du chlorure de fer qui réagit ensuite avec OH^- pour donner de l'hydroxyde de fer qui s'oxyde et forme des taches de rouille. Le mécanisme est le suivant :



Sur la base des méthodes électrochimiques, de l'isotherme d'adsorption et des analyses MEB-EDX, il est clairement confirmé que le mécanisme d'inhibition de la corrosion est basé sur l'adsorption des molécules de l'inhibiteur sur la surface de l'acier. En fait, l'adsorption dépend de la nature du métal, de la structure chimique de l'inhibiteur, des charges de la surface métallique et des composants de la solution testée (Zhou et al., 2018).

Dans la présente étude, l'EFH, la Lawsonsone et l'acide gallique sont adsorbés sur la surface de l'acier dans la solution simulant les pores de béton contenant 0,5M en NaCl. L'adsorption est due à la formation de complexes sur la surface de l'acier selon Kumar *et al.* (Kumar et al., 2018), et pour déterminer ces complexes, il est nécessaire d'examiner la structure moléculaire des inhibiteurs organiques testés. Les molécules de la Lawsonsone et de l'acide gallique contiennent des cycles aromatiques, des cycles benzènes, les groupes hydroxyle (O-H) et carbonyle (C=O) (Figure 4.12) et qui comprennent des centres actifs riches en électrons. Cependant, l'adsorption de l'EFH est favorisée par le transfert d'électrons entre le pair d'électrons libres des monoatomes d'oxygène (O) de la Lawsonsone, des atomes C de l'acide gallique, des électrons π , des cycles benzènes et des cycles aromatiques agissant comme des centres actifs vers l'orbitale *d*-vide du Fe. Subséquemment, il se forme des liaisons fortes appelées *liaisons de coordination covalentes* qui stabilisent les molécules d'inhibiteur avec les atomes de Fe en formant des complexes inhibiteur-Fe (Fe-O et Fe-C) (Zulkifli et al., 2018, Alibakhshi et al., 2018).

Toutefois, les résultats relatifs à l'acide ascorbique obtenus à partir des mesures électrochimiques et de l'isotherme d'adsorption, laissent conclure que le mécanisme d'inhibition est basé sur l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier. Selon la littérature (Valek Zulj et al., 2007, Valek et al., 2008, M'hiri et al., 2016), l'acide ascorbique forme des chélates via les groupes hydroxyle du cycle

lactone qui sont adsorbés sur la surface de l'acier par la formation de chélates stables avec les ions Fe. (Sekine et al., 1988, Martinez S et al., 2007).

Le schéma représentatif de la protection contre la corrosion avec les résultats de notre étude est présenté dans la Figure 4.12.

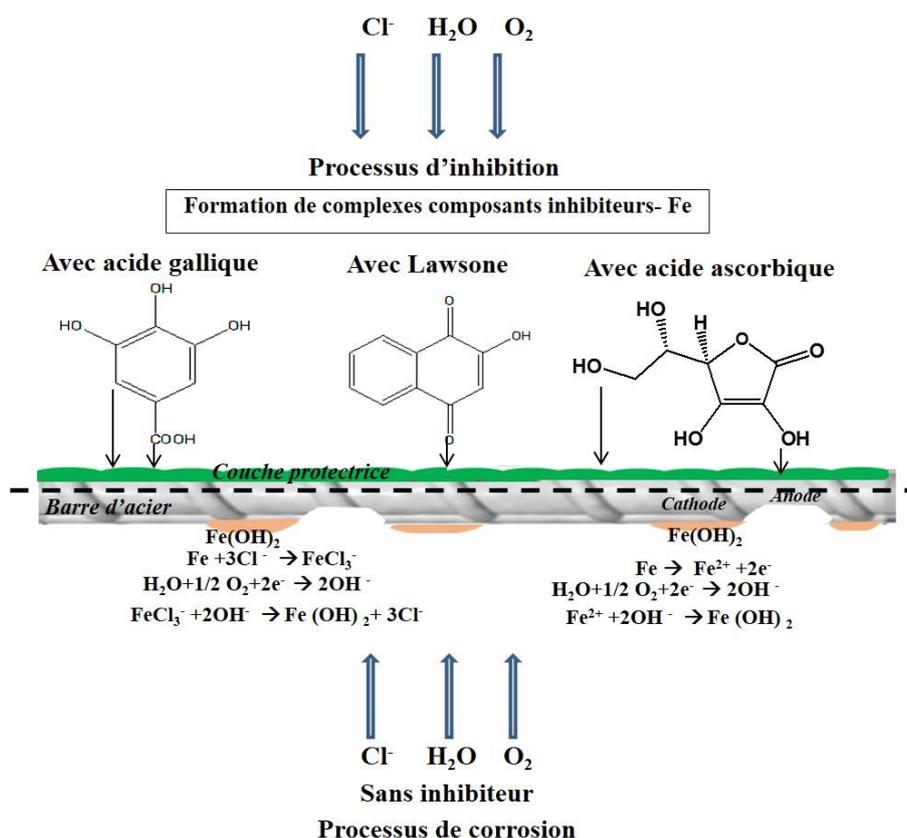


Figure 4.12 : Schéma représentatif de la protection contre la corrosion avec les inhibiteurs testés.

4.6 Etude comparative

Une comparaison entre les paramètres d'inhibition trouvés par les méthodes de PM, PPD et SIE pour les inhibiteurs testés : extrait de feuille de henné et acide ascorbique est représentée sur la figure 4.13. Les résultats obtenus par ces différentes méthodes utilisées sont en bon accord.

L'extrait de feuille de henné (EFH) a montré des valeurs des efficacités inhibitrices qui suivent la même tendance, c'est-à-dire vers une augmentation continue et stable. Cependant, l'EFH a donné une meilleure efficacité inhibitrice de 93% à 0,2 g/L. En revanche, l'acide ascorbique a offert une EI d'une moyenne de 88,89% à la concentration de 0,1g/L dans la SSPB contenant 0,5M NaCl et qui reste légèrement inférieure à celle de l'EFH: $EI_{AA} < EI_{EFH}$.

Il est intéressant de noter que l'EFH a été préparé au niveau du laboratoire EOLE, et l'extrait d'acide ascorbique pur a été commercialisé. Ceci dit, que l'extrait de feuille de henné prouve son pouvoir inhibiteur à son maximum et représente totalement l'inhibiteur de corrosion vert. Toutefois, l'acide ascorbique a répondu favorablement aux essais effectués dans le milieu alcalin qui simule les pores de béton contaminés par des chlorures.

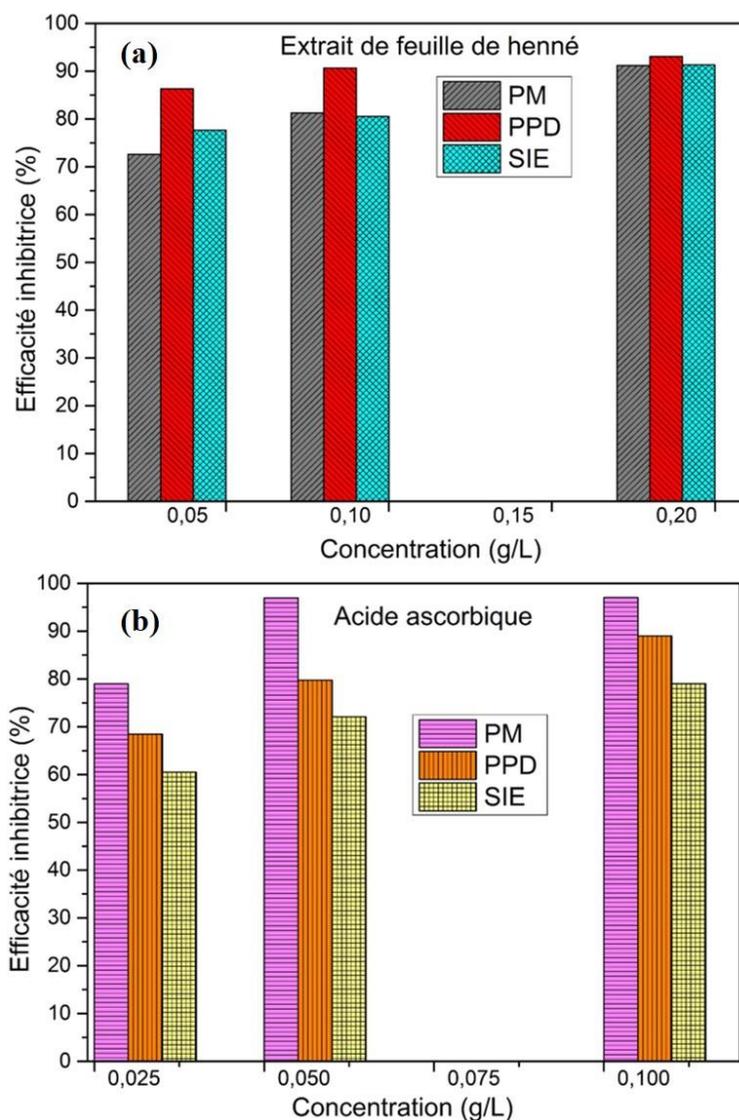


Figure 4.13 : Comparaison des taux des efficacités inhibitrices obtenues par la méthode de perte de masse (PM), polarisation potentiodynamique (PPD) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour (a)Extrait de feuille de henné (EFH), (b) Acide ascorbique (AA).

Le tableau 4.4 récapitule une synthèse comparative sur les efficacités d'inhibition des inhibiteurs verts utilisés dans cette étude et ceux traités dans la littérature dans le même milieu d'étude.

Tableau 4.4: Une Comparaison des performances d'EFH et de l'acide ascorbique avec d'autres inhibiteurs de corrosion récemment étudiés dans le même milieu d'étude.

Références	Inhibiteur	C (g/L)	EI (%)	Solution d'essai	Méthodes
dans la présente étude	EFH	0,20	93,06		
	Acide ascorbique	0,1	88,98		
Hassoune et al. (2017)	DMEA	11,14	80	Sat.Ca(OH) ₂ + KOH +NaOH+CaSO ₄ 2H ₂ O + 0.5M NaCl	PM, PPD et SIE
Sail et al. (2014)	K ₂ HPO ₄	0,43	75		SIE
	Na ₃ PO ₄	1,23	70		
	Na ₂ PO ₃ F	7,20	67		
Zhang et al. (2019)	Extrait de farine de gluten de maïs	1	83,15	Sat.Ca(OH) ₂ + KOH +NaOH+ 0.5 M NaCl	PPD et SIE
Anitha et al. (2019)	Extrait de Rosa damascena	94,92*	80,20	Ca(OH) ₂ + KOH +NaOH+ 0.5M NaCl	

***12% de 100ml d'éthanol représente 9,492g de Rosa damascena.**

Le tableau 4.4 représente des inhibiteurs récemment utilisés en tant qu'inhibiteurs de synthèse et/ou extraits naturels de plantes. Ces inhibiteurs ont prouvé leurs propriétés d'inhibition dans la SSPB contaminée par des chlorures d'où on distingue que leurs efficacités restent inférieures aux résultats de notre étude.

Il est nécessaire de rappeler que ces inhibiteurs sont généralement commercialisés, présentés en quantités limitées, souvent indisponibles et très chers comme (DMEA, Phosphates, acide ascorbique...). D'autre part, ces inhibiteurs verts nécessitent des méthodes d'extraction compliquées. Pour ces

contraintes, la présente étude a obéi à l'utilisation de l'EFH qui a été obtenu par un procédé très facile avec un équipement de base, efficace et peu coûteux. L'EFH a présenté une efficacité de 93% qui reste relativement supérieure à celle des autres inhibiteurs utilisés dans la littérature (cf. Tableau 4.4) avec une concentration de 0,2 g/L, ou aussi pour l'acide ascorbique qui a présenté une EI de 88,98% à une concentration de 0,1g/L par contre cet extrait a été commercialisé. De même, ces concentrations restent également inférieures à celles présentées dans le tableau 4.4. Ainsi, on peut conclure que l'extrait de feuille de henné a répondu suffisamment à tous les exigences d'un inhibiteur de corrosion économique, écologique et largement disponible par rapport à ceux commercialisés.

4.7 Conclusion

Cette partie de travail rapporte l'étude de l'efficacité d'inhibition de corrosion de l'extrait de feuille de henné (EFH) et ses principaux dérivés, la lawsone et l'acide gallique, ainsi que l'étude de l'efficacité inhibitrice de l'acide ascorbique pour les barres d'armature en acier immergé dans une solution simulant les pores de béton contenant 0,5M NaCl. L'investigation couvre les méthodes gravimétriques et électrochimiques à citer, la méthode de polarisation potentiodynamique (PPD), spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ainsi que les mesures d'analyses de surface comportant la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'énergie dispersive par rayon-X (EDX).

En conclusion, les produits testés, extrait de feuille de henné (EFH), lawsone, acide gallique et acide ascorbique ont présenté un ralentissement considérable de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans la solution d'essai tout en augmentant leurs efficacités inhibitrices. En effet, l'EFH agit comme un inhibiteur anodique tout en présentant une efficacité d'inhibition maximale de 93% obtenue à une concentration optimale de 0,2g/L. Par ailleurs, les principaux constituants de l'EFH à savoir la lawsone et l'acide gallique agissent respectivement comme un inhibiteur de corrosion de type mixte et de type anodique. De même, l'acide ascorbique a montré une bonne inhibition de la corrosion de l'acier dans la solution simulant les pores de béton en présence de chlorures. Sa concentration optimale de 0,1 g/L, a fourni une efficacité inhibitrice maximale de 88,96 % avec un mécanisme d'inhibition de type anodique.

Les mesures SIE révèlent que l'introduction des inhibiteurs verts testés diminue la vitesse de corrosion de l'acier d'armature car les composants organiques sont adsorbés sur les points actifs et maintiennent l'interface solution/acier dans un état passif. L'adsorption des inhibiteurs, EFH, lawsone, acide gallique et acide ascorbique sur la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir avec un mécanisme inhibition de type chimisorption. En conséquence, les images MEB et les spectres EDX ont confirmé la formation de la couche protectrice de l'EFH, Lawsone et de l'acide gallique sur la surface de l'acier. Ceci révèle que l'efficacité d'inhibition élevée d'EFH est attribuée à l'effet synergique de la Lawsone et de l'acide gallique, d'où ces derniers ont présenté une forte adhérence à la surface d'atome de fer par la

formation des complexes inhibiteur-Fe. Parallèlement, l'acide ascorbique a présenté une adsorption des molécules inhibitrices organiques sur la surface des barres d'armature en acier par la formation de composés antioxydants organiques avec Fe^{2+} (formation de complexes acide ascorbique-acier).

La comparaison des résultats obtenus, montre que le film passif formé sur la surface de l'acier immergé dans la solution d'essai contenant l'extrait de feuille de henné, est le plus résistant en présence de chlorures en comparaison avec celui de ses constituants, la lawsonie, l'acide gallique et aussi par rapport à celui de l'acide ascorbique. Ceci peut être traduit par une augmentation du temps d'amorçage de la corrosion, et par conséquent, une amélioration de la durabilité des structures en béton armé exposées à l'environnement marin.

Dans le chapitre qui suit, l'effet de l'addition de ces inhibiteurs, EFH et acide ascorbique sur les propriétés du mortier à l'état durci, la porosité accessible à l'eau, l'absorption capillaire, et les résistances mécaniques seront déterminés afin d'étudier leur effet préventif et réparateur via l'amorçage de la corrosion de l'acier dans la solution simulant les pores de béton et dans le mortier.

CHAPITRE 5 : EFFET PREVENTIF ET/OU REPARATEUR
DES INHIBITEURS ÉTUDIÉS DANS LES MILIEUX
CIMENTAIRES CONTAMINÉS PAR LES CHLORURES

CHAPITRE 5 : EFFET PREVENTIF ET/OU REPARATEUR DES INHIBITEURS ÉTUDIÉS DANS LES MILIEUX CIMENTAIRES CONTAMINÉS PAR LES CHLORURES

5.1 Introduction

Afin de confirmer les résultats obtenus dans le chapitre précédent, nous tentons dans ce chapitre d'étudier l'effet d'EFH et d'acide ascorbique sur l'acier de construction exposé aux conditions réelles. Afin de se rapprocher des structures soumises à un environnement marin, les performances de l'EFH et de l'acide ascorbique ont été discutées selon deux configurations : l'effet préventif et réparateur par des mesures électrochimiques non-destructives comme le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p). Ces deux paramètres ont été mesurés sur des barres d'armature d'acier immergées dans la solution simulant les pores de béton (SSPB avec et sans EFH/acide ascorbique) et noyées dans le mortier exposé aux chlorures.

L'influence des inhibiteurs sur la résistance mécanique de ces mortiers ainsi que les différents indicateurs de durabilité, porosité accessible à l'eau et absorption capillaire ont été étudiés

5.2 Effet préventif des inhibiteurs dans une solution simulant les pores du béton

L'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) et de la résistance à la polarisation (R_p) des barres d'acier immergées dans la SSPB avec et sans 0,2 g/L de l'EFH sont présentés dans la Figure 5.1, or que les barres immergées dans la SSPB avec et sans 0,1 g/L d'acide ascorbique sont présentés dans la Figure 5.2.

Les figures 5.1 et 5.2 montrent qu'avant ajout du NaCl, E_{corr} et R_p des échantillons immergés dans la solution de pore de béton (échantillons à blanc) sont respectivement de -100 mV vs. ECS et 250 k Ω .cm², selon la norme ASTM C876-99 (ASTM C876-99, 1999). Les résultats mettent en évidence que les barres d'acier sont dans un état passif qui est dû à la formation de la couche passive sur la surface de l'acier. Après l'ajout progressif du NaCl, les valeurs d' E_{corr} et R_p de l'échantillon à blanc diminuent, et passent d'un état passif à un état de corrosion élevé (pour les concentrations de 0,05M et 0,1M NaCl) jusqu'à la corrosion sévère (pour les concentrations de 0,2M et 0,3M NaCl). Sur la base de la norme ASTM G5-94 (ASTM G5, 1994), les résultats mettent en évidence la décomposition de la couche passive formée à la surface des barres d'acier sous l'attaque des chlorures. Enfin, les résultats E_{corr} et R_p affirment que 0,05M NaCl semble être la valeur de concentration seuil pour initier la corrosion des barres d'armature d'acier passivée après seulement 7 jours d'exposition. Les résultats obtenus sont en accord avec la

littérature, où Ghods *et al.* (Ghods et al., 2010) ont démontré que le seuil de concentration de chlorure se situe entre 0,05 et 0,1M. De plus, Ormellese *et al.* (Ormellese et al., 2011) ont conclu que l'ajout de 0,05M de NaCl à la SSPB initie la corrosion de la barre d'armature, à 0,1M de NaCl, toutes les barres d'acier testées étaient corrodées, c'est-à-dire que le seuil de concentration en Cl^- pour les barres d'acier dans la SSPB varie entre 0,05 et 0,1M.

Par ailleurs, Mohamed *et al.* (Mohamed et al., 2013) considèrent que 0,05M de NaCl est la concentration seuil qui sépare l'état passif et l'état actif des armatures immergées dans la SSPB. Jiang *et al.* (Jiang et al., 2014) ont montré que la valeur seuil de chlorure des aciers immergés dans la SSPB est comprise entre 0,03 et 0,06M. Aussi, Liu *et al.* (Liu et al., 2017) ont révélé que la dépassivation et la corrosion de la barre d'acier immergée dans la solution simulant les pores de béton soumise aux chlorures ont été déterminées à une concentration de 0,05 M de NaCl.

En outre, le comportement des barres d'acier immergées dans la SSPB avec 0,2 g/L de l'EFH (sans NaCl) était relativement similaire à celui des échantillons à blanc immergés dans la SSPB uniquement (état passif). Cependant, l' E_{corr} et le R_p des barres d'acier immergées dans la SSPB avec 0,2 g/L de l'EFH restent dans un état de corrosion faible/modéré après l'ajout de NaCl (jusqu'à 0,2 M), contrairement aux échantillons sans inhibiteur et ceci est conforme à la norme ASTM C876-99 (ASTM C876-99, 1999).

Nous pouvons dire à partir de la figure 5.1 que l'ajout de 0,2 g/L de l'inhibiteur EFH assure une protection des barres d'acier jusqu'à une exposition à 0,2M de NaCl. Au-delà de cette concentration de NaCl, E_{corr} et R_p varient significativement et atteignent des valeurs correspondant à un état de corrosion sévère (par exemple E_{corr} de -500 mV vs. ECS pour 0,3M NaCl) et les échantillons immergés dans la solution simulant les pores de béton avec 0,2g/L de l'EFH présentent un état de corrosion élevé avec un R_p de $17 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Pour de telles concentrations de NaCl, le film passif des barres d'armature se détériore et la corrosion se développe même avec l'ajout de l'EFH.

Selon la figure 5.2 les échantillons traités à 0,1 g/L d'acide ascorbique, on a constaté que l' E_{corr} était approximativement égal à -243 mV vs. ECS, avec une résistance à la polarisation d'environ $35 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$, ce qui correspond à un état de corrosion faible/modéré et cela jusqu'à l'ajout de 0,2M NaCl, où les valeurs E_{corr} et R_p diminuent respectivement à -350 mV vs. ECS, et à $24 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ représentant ainsi un état de corrosion sévère des barres d'acier.

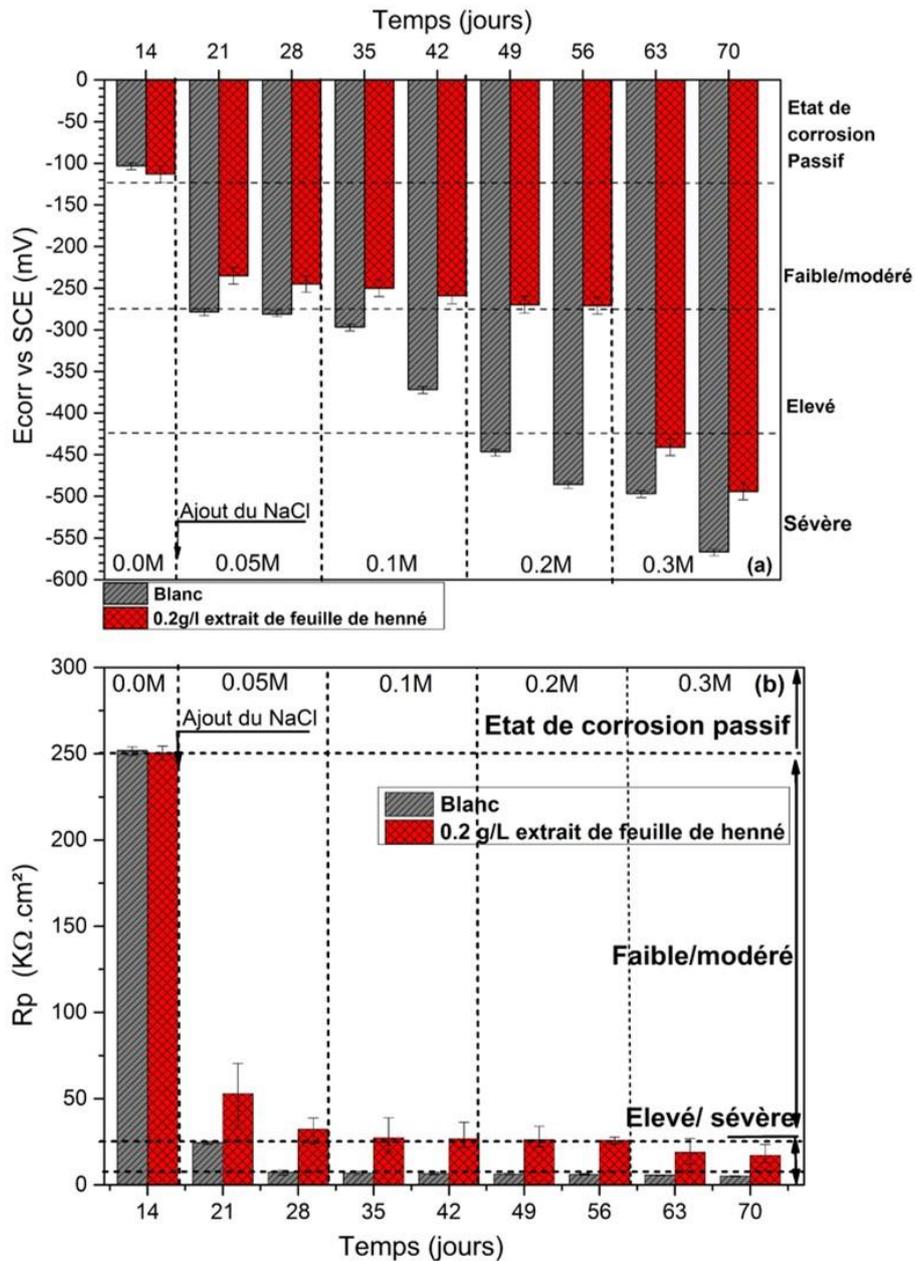


Figure 5.1: Effet de l'inhibiteur extrait de feuille de henné (EFH) sur les propriétés électrochimiques des barres d'acier immergées dans la SSPB avec et sans NaCl et/ou EFH : (a) potentiel de corrosion ; (b) résistance à la polarisation.

Enfin, le seuil de concentration de chlorure pour l'initiation de la corrosion passe de 0,05M pour les barres d'armature immergées dans une SSPB sans inhibiteur à 0,2M pour les barres d'armature dans SSPB avec 0,2 g/L d'EFH et 0,1 g/L d'acide ascorbique.

Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés dans la littérature. Ils permettent de confirmer que le traitement avec l'acide ascorbique favorise la stabilité de la couche inhibitrice formée à la surface de l'acier, cependant, celle-ci reste très dépendante du temps d'immersion et de la concentration de NaCl

dans la solution (Etteyeb et al., 2006). L'EFH a donné une performance préventive identique à celle obtenue par l'acide ascorbique.

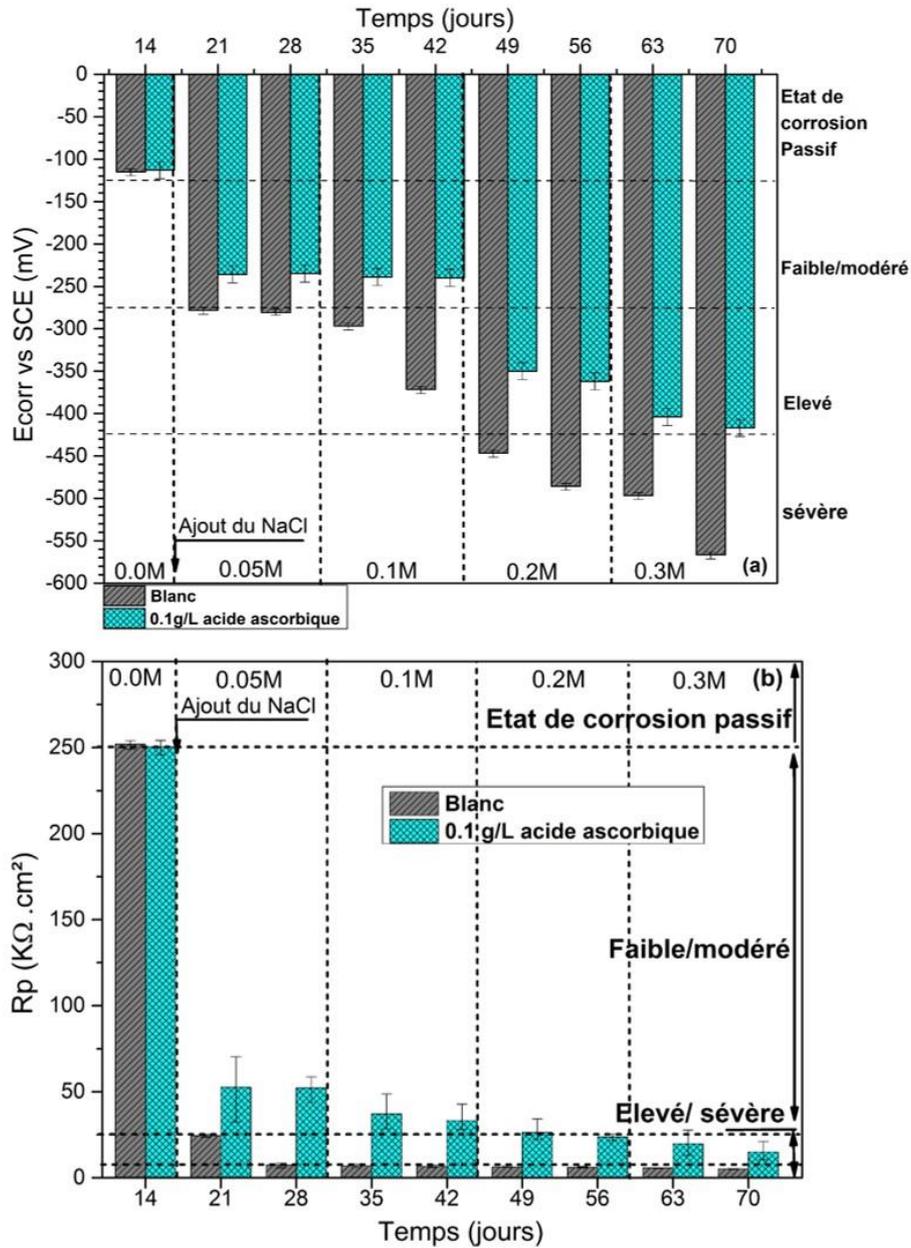


Figure 5.2 : Effet de l'acide ascorbique sur les propriétés électrochimiques des barres d'acier immergées dans la SSPB avec et sans NaCl et/ou acide ascorbique : (a) potentiel de corrosion ; (b) résistance à la polarisation.

5.3 Effet réparateur des inhibiteurs dans une solution simulant les pores du béton

L'effet réparateur de l'EFH et de l'acide ascorbique sur le potentiel de corrosion et la résistance à la polarisation des barres d'acier immergées dans la SSPB contenant 0,05M NaCl est illustré respectivement dans la Figure 5. 3 et 5.4.

Avant l'ajout de l'EFH, ou l'acide ascorbique, E_{corr} et R_p des barres d'acier sont égales à -600 mV vs.ECS et 5 k Ω .cm² (échantillons à blanc), ζ 'est-à-dire que les barres d'armature sont dans un état de corrosion "très élevé" selon la norme ASTM C876-99 (ASTM C876-99, 1999).

Par contre, les mesures après l'ajout de l'EFH montrent deux phases : une première "action de réparation" (jusqu'à 42 jours) et une seconde après 42 jours. En général, l'ajout de 0,2 g/L de l'EFH à la solution d'essai (SSPB contenant 0,05M NaCl) génère une augmentation de la valeur moyenne en E_{corr} et R_p , c'est-à-dire que les barres d'acier passent à un état de corrosion élevé par rapport à l'échantillon à blanc (sans EFH) (cf. figure 5.3). Ceci est dû au début de l'effet de réparation par l'EFH (Vennesland et al., 2007). Les barres d'acier réparées restent dans cet état de corrosion jusqu'à 42 jours d'immersion. Par la suite, les valeurs moyennes de E_{corr} et R_p passent à un état de corrosion faible/modéré (-230 mV vs.ECS et 40 k Ω .cm², respectivement) par rapport aux échantillons sans inhibiteur. Les résultats mettent en évidence l'effet réparateur de l'EFH et la repassivation de l'armature d'acier dans la solution d'essai en présence de 0,2g/L en EFH. Enfin, on peut déduire que l'inhibiteur EFH utilisé agit comme un inhibiteur de migration et/ou de réparation en réduisant la vitesse de corrosion des barres d'armature exposées à la concentration seuil de 0,05M NaCl après 56 jours.

Le même constat a été observé (cf. figure 5.4), après l'ajout de 0,1g/L d'acide ascorbique à la SSPB avec 0,05M NaCl, on remarque une légère augmentation de E_{corr} qui atteint -500 mV vs. ECS et R_p 18 k Ω .cm², ainsi, la barre d'acier passe d'un état élevé à un état de corrosion modéré selon la norme ASTM C876-99 jusqu'à une période d'immersion de 42 jours.

Après cette période, on remarque une augmentation continue de l'action réparatrice qui atteint un état de corrosion modéré (-250 mV vs.ECS en E_{corr} et 26 k Ω .cm² en R_p) en comparaison à l'échantillon à blanc (sans acide ascorbique).

Dans l'ensemble, on distingue une amélioration des résultats de E_{corr} et R_p en présence de 0,1g/L d'acide ascorbique et 0,2 g/l de l'EFH dans la solution simulant les pores de béton contenant 0,05M NaCl après une période d'immersion de 56 jours. Cet effet réparateur des barres d'acier se traduit dans le cas de présence de l'acide ascorbique, ou l'EFH par la couverture de la surface de l'acier tout en piégeant la

molécule d'antioxydant chélatant les cations Fe^{2+} ce qui mène à régénérer le film protecteur (M'hiri et al., 2016).

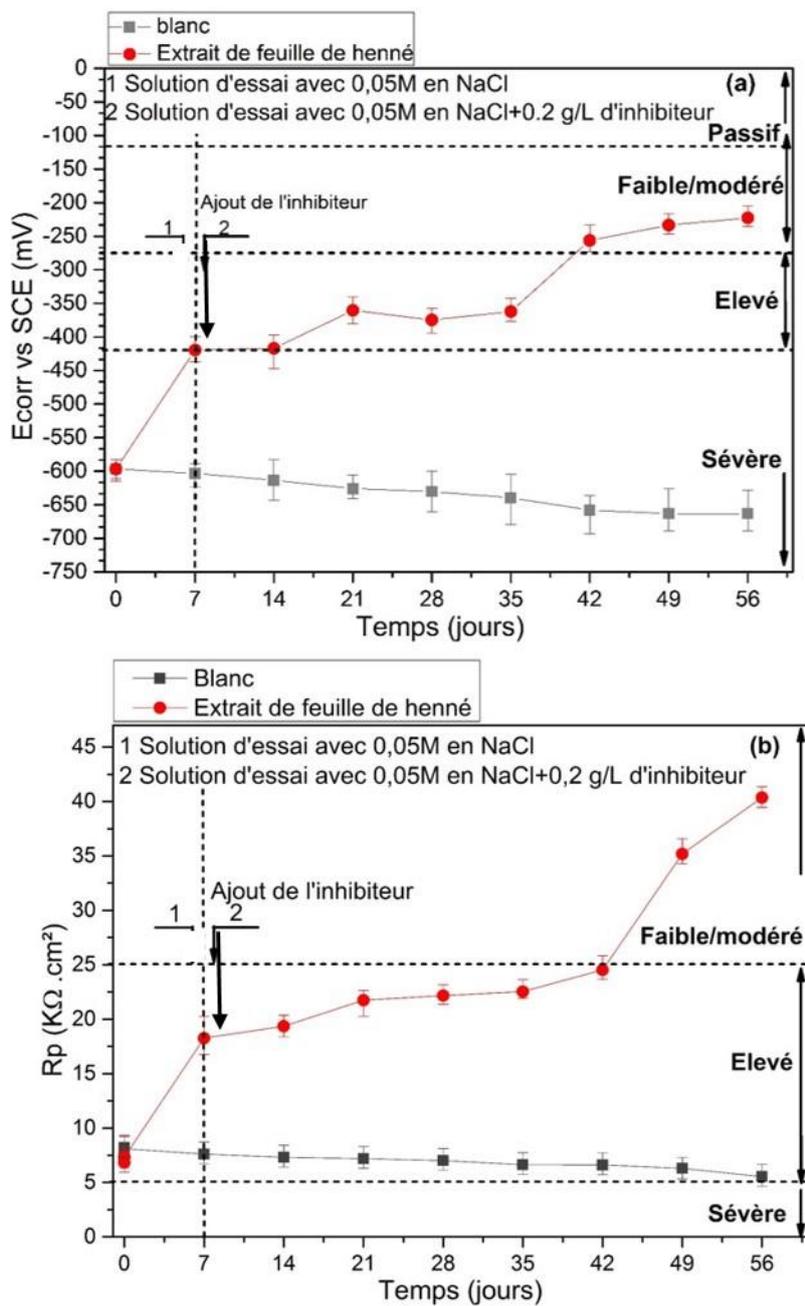


Figure 5.3: Effet réparateur de l'extrait de feuilles de henné dans une SSPB contenant 0,05M NaCl avec et sans 0,2g/L EFH: (a) potentiel de corrosion ; (b) résistance à la polarisation.

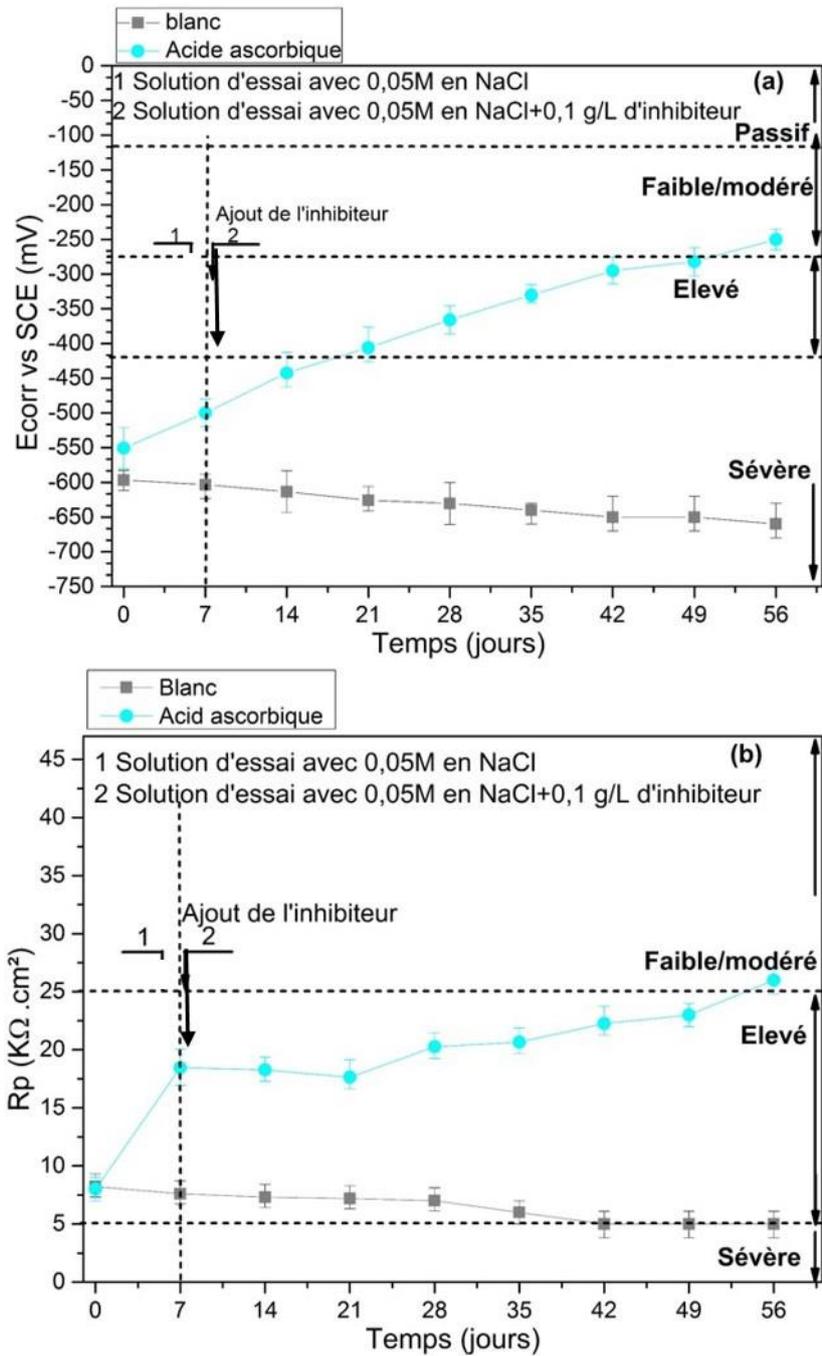


Figure 5.4: Effet réparateur de l'acide ascorbique dans SSPB contenant 0,05M NaCl avec et sans 0,1g/L d'acide ascorbique: (a) potentiel de corrosion ; (b) résistance à la polarisation.

5.4 Traitement de la corrosion des barres d'armatures d'acier noyées dans le mortier contenant l'inhibiteur

5.4.1 Effet sur les propriétés mécaniques et de durabilité

5.4.1.1 Résistance à la compression et porosité accessible à l'eau

Les résultats de la résistance à la compression obtenus à 28 jours pour les mortiers utilisés avec et sans l'ajout de l'EFH à l'eau de gâchage sont présentés dans la Figure 5.5a.

On peut voir sur la Figure 5.5 que la résistance à la compression du mortier contenant 0,2 g/L d'EFH dans le mélange d'eau est relativement similaire à celle du mortier blanc sans EFH (~ 40 MPa). Par contre, l'ajout de 2,0 g/L d'extrait de feuille de henné a donné une résistance à la compression de 35 MPa avec une diminution de 12% par rapport à l'échantillon à blanc. L'ajout de la concentration optimale d'EFH de 0,2 g/L dans l'eau de gâchage garde les mêmes propriétés mécaniques comparativement au mortier à blanc (sans inhibiteur), tandis que l'ajout d'une concentration plus élevée d'EFH (2,0 g/L) a réduit la résistance à la compression, cette chute peut être attribuée à la présence des constituants comme le α -D-glucose, et tannins dans l'EFH utilisé qui sont sous forme de sucre (Ostovari et al., 2009). Sachant que le sucre est un retardateur de prise, on peut dire que l'excès d'EFH retarde légèrement la prise ce qui a provoqué la chute de la résistance à la compression vers les 35MPa.

Les résultats de la porosité accessible à l'eau des mortiers avec et sans EFH confirment les résultats de la résistance mécanique (voir Figure 5.5b). La porosité des mortiers avec 0,2 g/L est de 5% par rapport aux échantillons sans EFH. En présence de 2,0 g/L, l'excès d'EFH a présenté une légère augmentation de la porosité par rapport aux échantillons à blanc qui de l'ordre de 6%, ceci peut être associé aux composants de l'EFH retardant l'hydratation du ciment tout en induisant cet accroissement en porosité. Néanmoins, ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature (Panesar and Shindman, 2012, Fan et al., 2012, Barnat-Hunek et al., 2017).

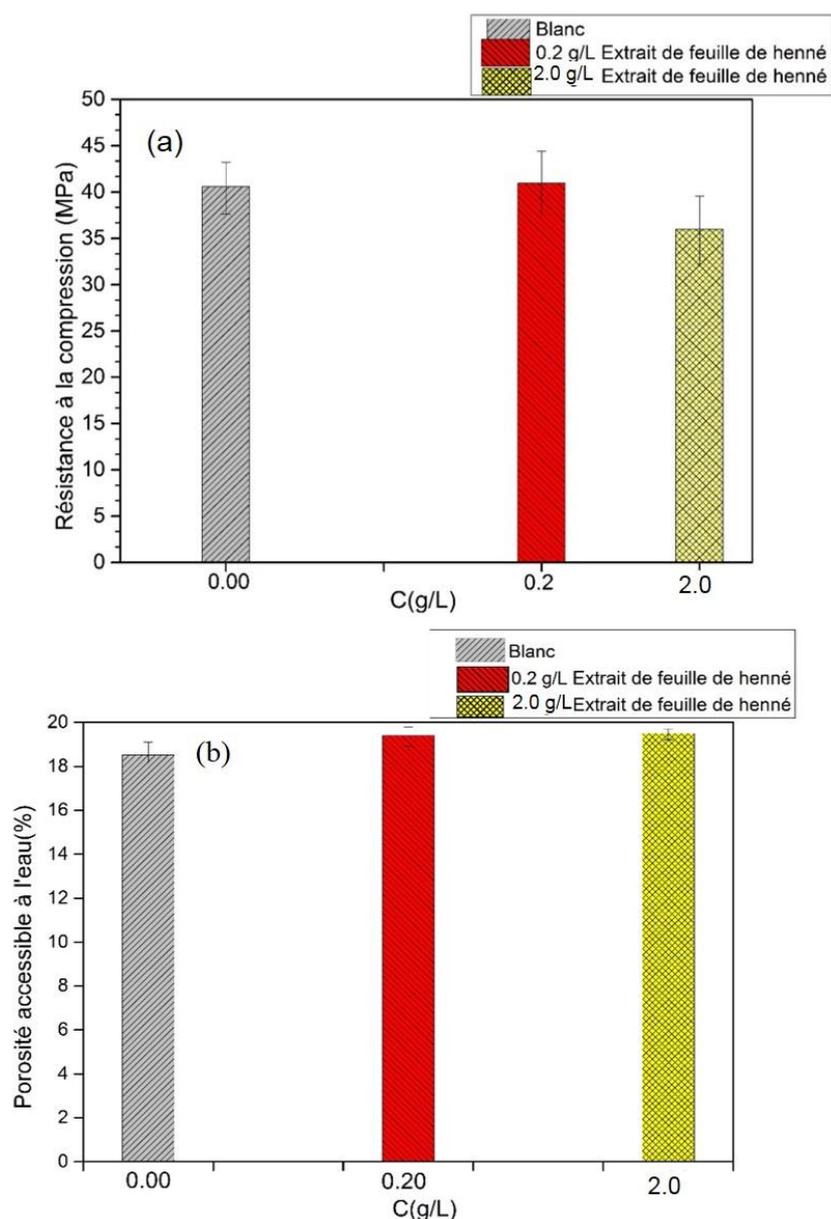


Figure 5.5:(a) la résistance à la compression et (b) la porosité à l'eau des mortiers utilisés avec et sans EFH dans le mélange d'eau après 28 jours de durcissement.

La Figure (5.6a) montre les résultats relatifs à la porosité accessible à l'eau des échantillons de mortier en absence et en présence de l'acide ascorbique, pendant 28 jours. Il a été constaté que l'incorporation de 0,1 g/L dans le mortier a généré une porosité de 2 %. Cependant, l'ajout de l'acide ascorbique à 1,0 g/L dans l'eau de gâchage du mortier a entraîné une réduction de la porosité de 11 % par rapport à l'échantillon à blanc. Cela signifie que l'augmentation de la concentration d'acide ascorbique a entraîné une diminution significative de la porosité. Selon (Kooshkaki and Eskandari-Naddaf, 2019), la diminution du rapport E/C de 0,5 à 0,4 conduit à une structure plus dense où les pores sont remplis par la formation de produits d'hydratation avec le ciment, tels que l'hydrate de silicate de calcium (C-S-H) et l'hydroxyde de calcium (CH), et finalement, la porosité est réduite. Cependant, nos résultats relatifs à

l'acide ascorbique ont prouvé une réduction de la porosité même avec un rapport de E/C=0.6. Des essais complémentaires sur les résistances à la compression ont été définis pour confirmer ce résultat.

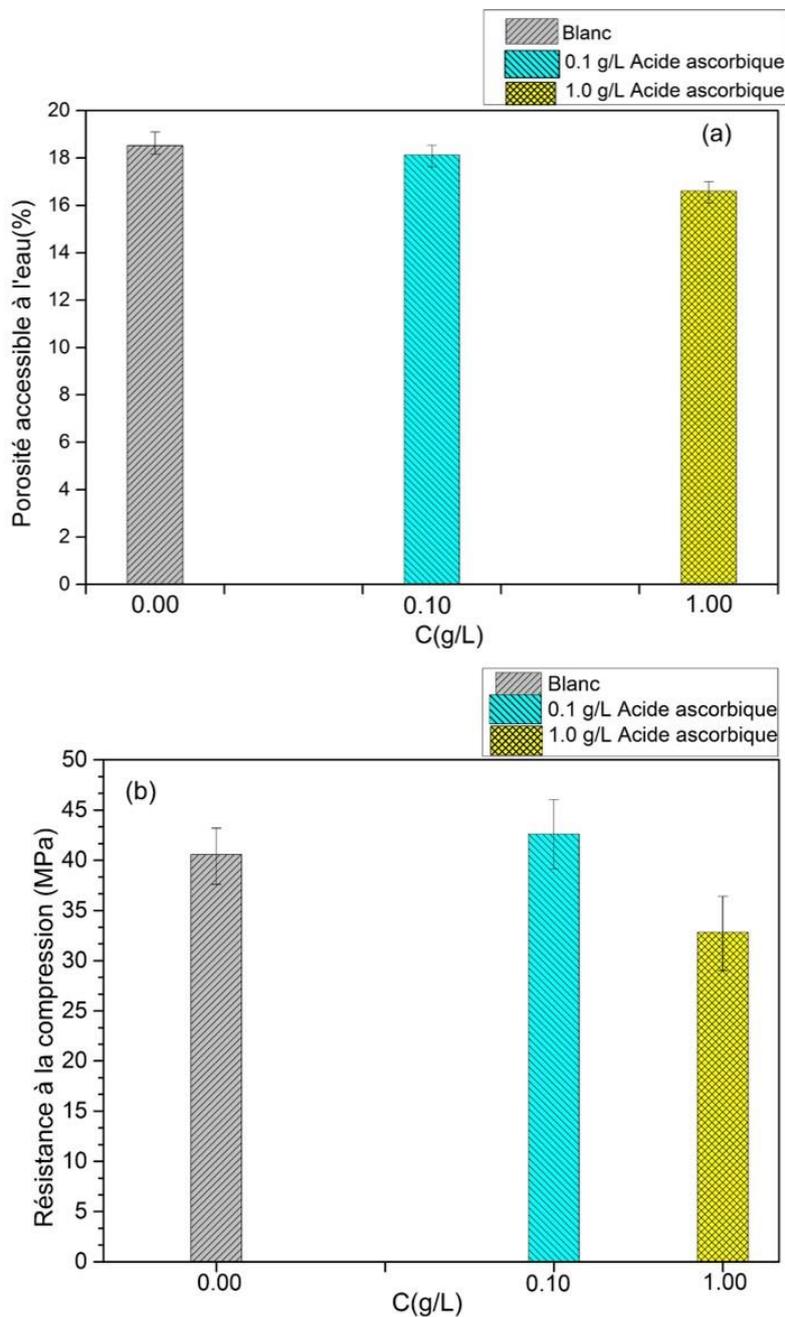


Figure 5.6: (a) porosité à l'eau, (b) résistance à la compression des mortiers utilisés avec et sans acide ascorbique dans l'eau de gâchage après 28 jours de cure.

Les données de résistance à la compression obtenues à 28 jours, pour les différentes séries de mortiers, sont résumées dans la Figure (5.6b).

La Figure (5.6b) montre que la résistance à la compression de l'échantillon de référence (mortier sans inhibiteur) est égale à 40 MPa. D'autre part, le mortier inhibé avec 0,1 g/L d'acide ascorbique présente une R_c de 42,6 MPa, ce qui représente une augmentation de 5% par rapport à l'échantillon de référence.

Cependant, l'échantillon contenant une concentration plus élevée d'acide ascorbique (1,0 g/L) a montré une résistance à la compression de 32 MPa avec une diminution de 19% par rapport à l'échantillon à blanc, ceci peut être relié au rapport $E/C = 0,6$ qui est élevé ainsi qu'à l'ajout par excès de l'acide ascorbique d'où la résistance à la compression diminue. Cette diminution peut être justifiée par la présence en excès des composants organiques de l'acide ascorbique dans le mortier qui gêne le processus d'hydratation du ciment (De Schutter and Luo, 2004). Ces résultats révèlent que l'ajout de la concentration optimale de l'acide ascorbique 0,1 g/L n'a pas eu une forte influence sur la résistance à la compression du mortier tandis que l'ajout d'une concentration plus élevée (1,0 g/L) influe négativement sur la résistance à la compression et la réduit. Lors du malaxage des différentes formulations de mortier, nous avons remarqué que l'ajout de l'inhibiteur "acide ascorbique" a montré une certaine fluidité avec l'augmentation de la concentration de 0,1 et 1,0 g/L par rapport au mortier à blanc. L'augmentation de la résistance à la compression en présence de 0,1 g/L en comparaison de l'échantillon à blanc est de 5%, cette amélioration de la résistance est probablement attribuée à la réduction de la porosité impliquant une amélioration de la compacité du mortier résultant de sa bonne fluidité. Cette probabilité reliée à la fluidité du mortier par rapport à l'ajout d'un inhibiteur vert à la matrice cimentaire d'un mortier est en accord avec les résultats trouvés par Wang *et al.* (Wang et al., 2019b).

D'après les résultats de cette étude, on peut conclure que l'ajout de 0,1 g/L d'acide ascorbique entraîne une légère augmentation de la résistance à la compression à 5% et une diminution de la porosité avec un rapport $E/C = 0,6$.

5.4.1.2 Absorption capillaire de l'extrait de feuille de henné et de l'acide ascorbique

La figure 5.7 illustre les essais d'absorption capillaires des échantillons de mortier préparés avec deux concentrations chacune avec l'EFH et l'acide ascorbique.

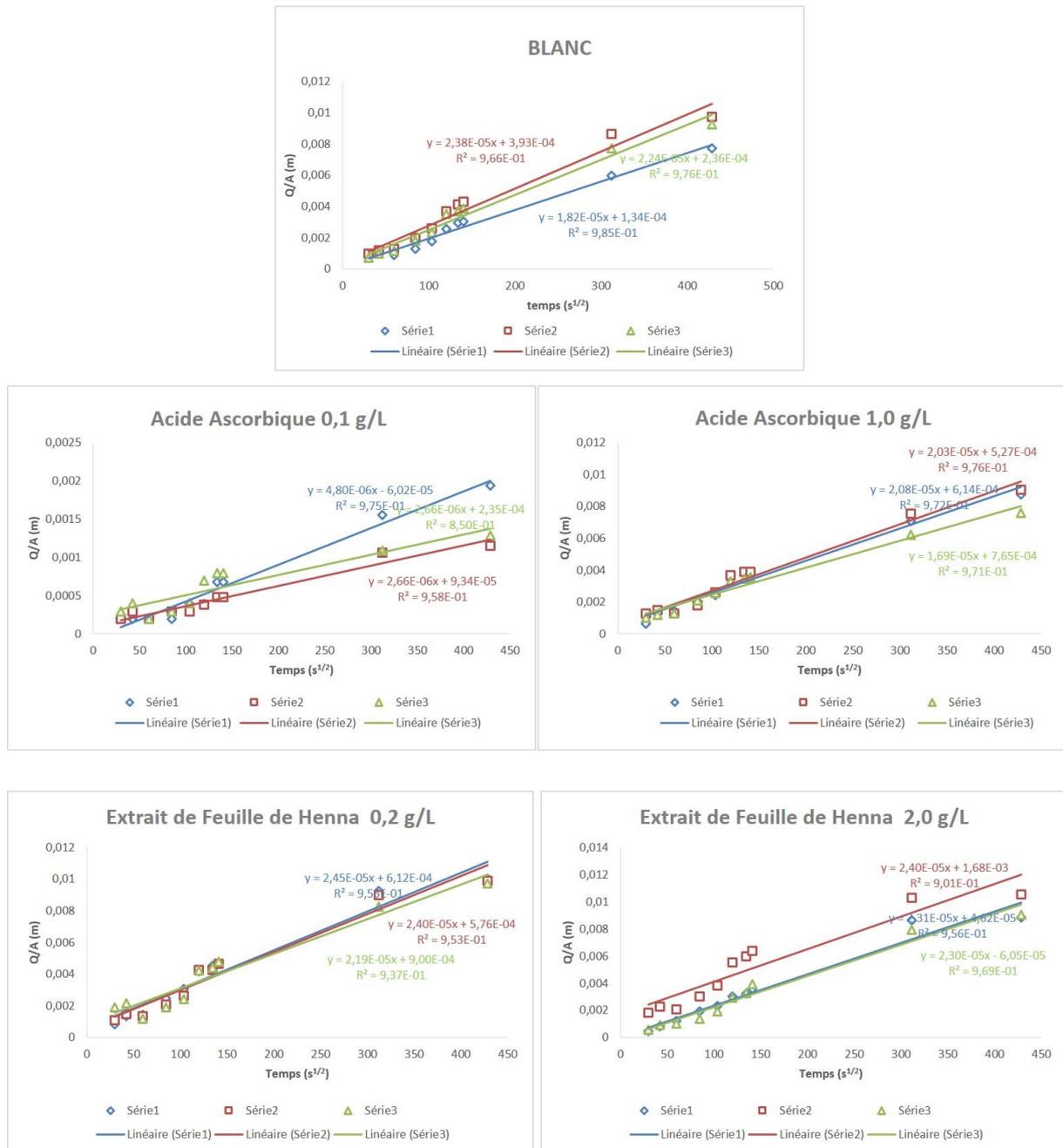


Figure 5.7 : Evaluation de l'absorption capillaire pour les échantillons de mortier mélangés avec les différentes concentrations en EFH et Acide ascorbique.

La figure 5.7 montre les coefficients d'absorption capillaire des échantillons de mortier pour différentes concentrations de l'extrait de feuille de henné et de l'acide ascorbique. Ces figures présentent l'évolution du rapport volume/surface (Q/A) en fonction de la racine carrée du temps ($t^{1/2}$). Il s'agit d'une fonction linéaire dont la pente représente le coefficient d'absorption d'eau du matériau testé.

La figure 5.8 indique que le coefficient d'absorption de l'eau est de l'ordre de 10^{-5} , avec des coefficients de régression supérieurs à 0,9, ce qui indique que la relation linéaire donne un bon ajustement pour ce test. Selon Alexander et al. (Alexander, 1999), lorsque le coefficient d'absorption de l'eau est inférieur

à $9,96 \times 10^{-5}$ (m/s^{1/2}), le matériau peut être considéré comme excellent en matière d'absorption d'eau. Il convient d'indiquer que l'EFH et l'acide ascorbique, qui sont de bons inhibiteurs de corrosion, ne modifient pas ce paramètre.

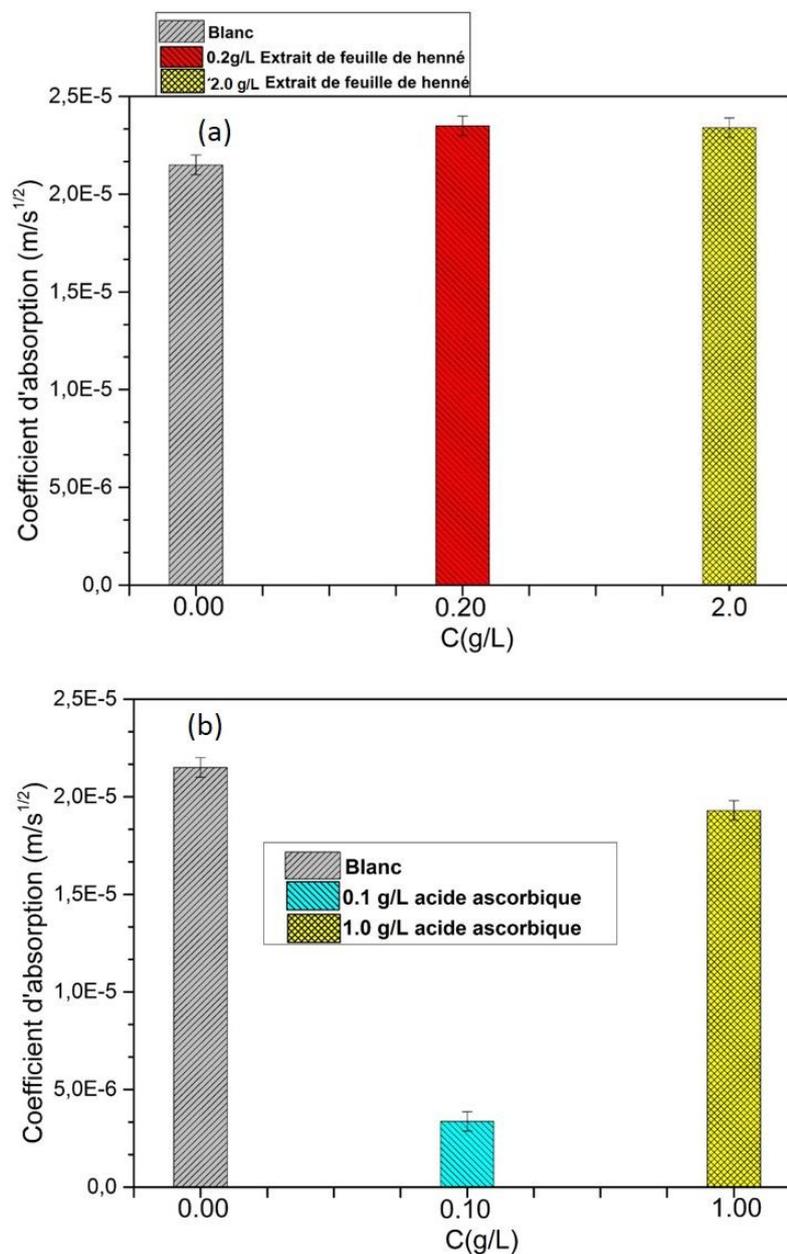


Figure 5.8 : Absorption capillaire : (a) de l'EFH et (b) de l'acide ascorbique.

5.4.2 Effet préventif de l'EFH et l'acide ascorbique dans les échantillons de mortier

Les résultats des échantillons de mortier immergés dans la solution simulant les pores de béton (SSPB) contenant 0,5M en NaCl sont discutés. Les figures 5.9 et 5.10 montrent le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p) des échantillons de mortier en présence et en absence de l'EFH ou Acide ascorbique dans l'eau de gâchage. Nous rappelons que les mortiers ont été immergés dans la SSPB sans NaCl jusqu'à 28 jours, puis, une quantité de 0,5M NaCl a été ajoutée à la solution d'immersion.

Avant l'ajout de NaCl, dans les échantillons de mortier traité ou non- traité avec 0,2 g/L de l'EFH, 0,1 g/L ou 1 g/L d'acide ascorbique avaient des potentiels E_{corr} inférieur à -125 mV vs.ECS et des résistances de polarisation supérieure à 100 k Ω .cm², ce qui indique que les barres d'acier du mortier sont dans un état passif à état de corrosion faible selon (ASTMC876-99, 1999). Cet état est dû à la forte alcalinité du mortier (pH 13) où une couche passive se forme (Etteyeb et al., 2006), ainsi qu'à la présence des deux inhibiteurs aux concentrations cités, où un film protecteur supplémentaire se forme à la surface de l'armature en acier.

Par contre, l'échantillon avec 2,0 g/L représente un état de corrosion élevé (E_{corr} de -170 mV vs.ECS et un R_p de 16 k Ω .cm²) (ASTMC876-99, 1999, Wang et al., 2017), ceci peut être dû à l'ajout d'une concentration importante en EFH lors de la confection des échantillons de mortier.

Après l'ajout de NaCl, les armatures de mortier sans inhibiteurs étudiées, passent à un état de corrosion sévère à la période de 42 jours. Cette chute brutale du E_{corr} avoisinant les -600 mV vs.ECS et R_p inférieur à 5 k Ω .cm² (cf. figure 5.9 et 5.10), signifie une dépassivation du film préalablement formé à la surface de l'acier à raison de la présence des chlorures qui s'infiltrèrent progressivement via les pores du mortier tout en induisant l'initiation de la corrosion.

En revanche, les résultats de E_{corr} et R_p des échantillons de mortier avec 0,2 g/L d'EFH restent élevés traduisant un état de corrosion des armatures du mortier faible à modéré (risque de corrosion intermédiaire) avec un $E_{corr} > -276$ mV vs.ECS et un $R_p > 25$ k Ω .cm² jusqu'à 71 jours. Après 100 jours d'immersion, les échantillons de mortier avec 0,2 g/L présentent un R_p de 11 k Ω .cm² alors que l' E_{corr} égale à -460 mV vs ECS. Selon wang *et al.* (Wang et al., 2017) la résistance de polarisation R_p donne une estimation plus précise du degré de corrosion que le potentiel de corrosion (E_{corr}) qui ne peut être utilisé que pour juger de la tendance relative à la corrosion de la barre d'acier. D'où, on peut constater que la présence de 0,2 g/L d'EFH dans les échantillons de mortier a pu renforcer le film protecteur au niveau des armatures ce qui a retardé significativement l'amorçage de la corrosion comparativement aux mortiers préparés sans EFH (cf. figure 5.9).

Par contre, les échantillons avec 2,0 g/L d'EFH pendant 100 jours d'immersion n'ont montré aucun apport sur les paramètres E_{corr} et surtout sur le R_p par rapport aux échantillons de mortier contenant 0,2 g/L d'EFH et qui sont représentés au-dessous des valeurs seuil indiqués par des lignes sur la figure 5.9.

En revanche, les armatures du mortier contenant 0,1g/L d'acide ascorbique présentaient un état de corrosion élevé avec E_{corr} de -430mV vs.ECS et R_p de $11 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ à 42 jours d'immersion. Bien que les mortiers contenant 1,0 g/L d'acide ascorbique présentent un état de corrosion avancé en comparaison à ceux contenant 0,1g/L d'acide ascorbique avec des valeurs en E_{corr} et en R_p à la limite des conditions présenté par la norme ASTM C876-99 ($E_{\text{corr}}-450\text{mV vs. ECS}$ et R_p de $7 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$) jusqu'à la fin du test (100 jours) d'où R_p atteint $3 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$.

Dans l'ensemble, l'initiation de la corrosion pour les échantillons de mortier sans inhibiteur se produit après vingt-huit (28) jours de contact dans une solution contenant 0,5 M NaCl, or l'ajout de 0,1 g/L d'acide ascorbique ou 0,2 g/L de l'EFH dans l'eau de gâchage a pu ralentir la corrosion des armatures respectivement à quarante-deux (42) et cent (100) jours.

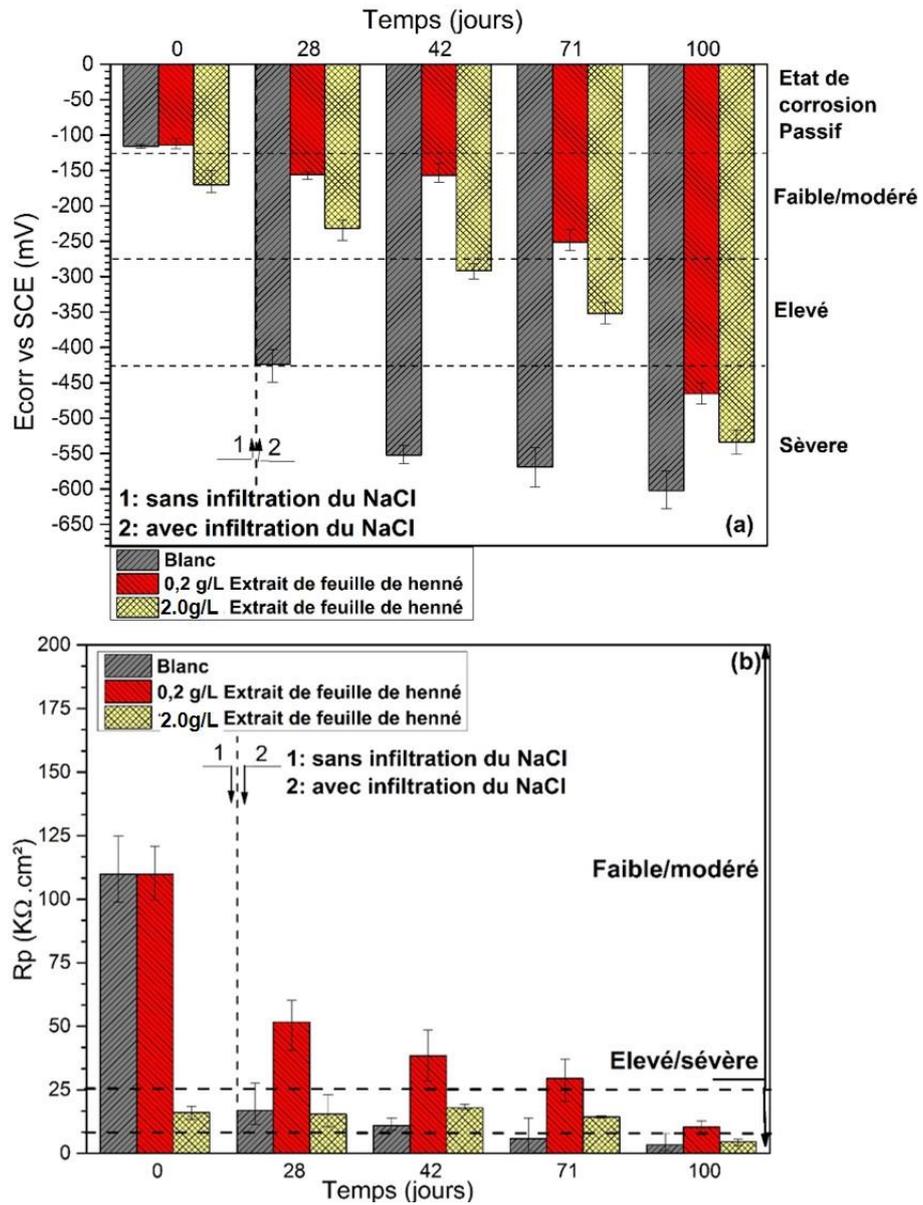


Figure 5.9: Effet de l'extrait de feuilles de henné sur l'évolution dans le temps des propriétés électrochimiques de barres d'acier insérées dans un mortier contenant 0,5M NaCl: (a) potentiel de corrosion ; (b) résistance à la polarisation.

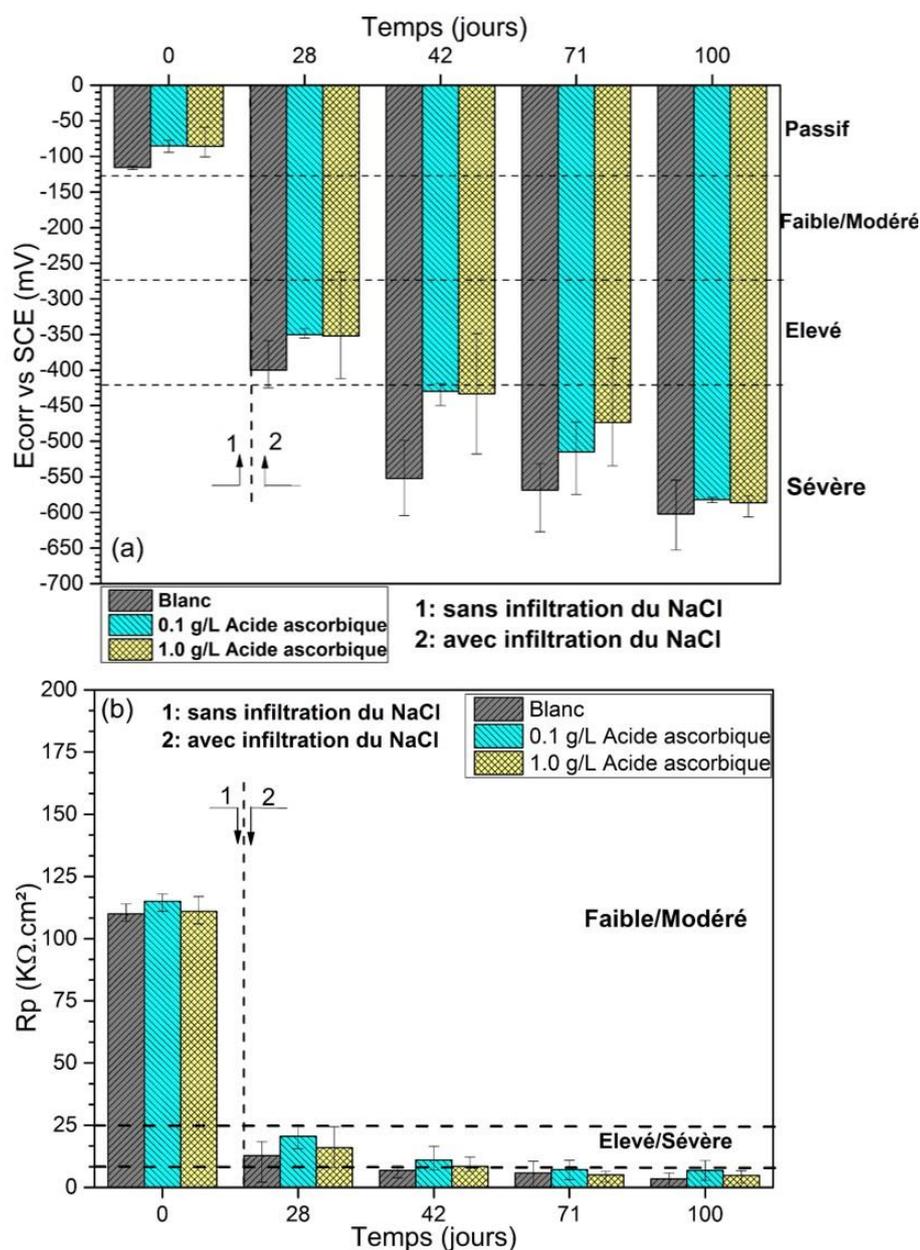


Figure 5.10: Effet de l'acide ascorbique sur l'évolution dans le temps des propriétés électrochimiques de barres d'acier insérées dans un mortier contenant 0,5MNaCl: (a) potentiel de corrosion ; (b) résistance à la polarisation.

5.5 Récapitulatif et constat

Cette partie d'étude s'intéresse à l'exploration de l'effet préventif de la corrosion des armatures dans les structures soumises à l'environnement marin avec un traitement par l'extrait de feuille de henné (EFH) et l'acide ascorbique et non pas à déterminer la concentration critique de NaCl pour l'amorçage de la corrosion comme le montre la plupart des études de la littérature (Nahali et al., 2017, Wang et al., 2017,

Hassoune et al., 2020), ainsi que de prouver si l'EFH et l'acide ascorbique ont la capacité suffisante à la prévention de la corrosion des armatures en acier insérées dans le mortier en fonction du temps.

On peut affirmer que l'augmentation de la concentration de l'EFH et de l'acide ascorbique n'a révélé aucune importante protection additionnelle. Ce comportement peut être assigné à une adsorption compétitive entre les molécules inhibitrices à la surface de l'acier préalablement couverte par une couche protectrice à partir de l'ajout d'une première concentration de l'inhibiteur (Valcarce and Vázquez, 2008, Hassoune et al., 2017).

Ainsi, on peut déduire que 0,2 g/L d'EFH et 0,1 g/L d'acide ascorbique présentent les concentrations protectrices adéquates pour prouver leur effet préventif.

On constate aussi que les barres d'acier noyées dans le mortier contenant l'acide ascorbique ont montré des signes de corrosion dans la solution d'essai contenant 0,5 M NaCl bien avant ceux traités avec l'extrait de feuille de henné.

5.6 Conclusion

Dans cette étude, on peut conclure que, l'ajout progressif des chlorures à la solution d'essai (SSPB) a confirmé l'effet protecteur de l'EFH à la concentration optimale de 0,2g/L et aussi à 0,1 g/L d'acide ascorbique par un déplacement du seuil de la concentration de NaCl de 0,05M à 0,2M. Aussi, l'ajout des concentrations optimales de 0,2 g/L d'EFH et 0,1 g/L d'acide ascorbique à la solution simulant les pores de béton contaminée par 0,05M NaCl à entraîner une repassivation des barres d'armature d'acier démontrant ainsi son effet réparateur, par un changement des conditions de corrosion d'un état de corrosion élevé à un état de corrosion modéré.

L'ajout de l'EFH à concentration optimale (0,2 g/L) dans l'eau de gâchage n'affecte ni les propriétés mécaniques ni la porosité à l'eau des mortiers utilisés. Par contre, l'ajout de la concentration optimale (0,1 g/L) d'acide ascorbique a montré une diminution de la porosité, avec une augmentation de la résistance à la compression à 28 jours en comparaison à l'échantillon sans inhibiteur. De plus, ces inhibiteurs testés n'ont pas affecté le coefficient d'absorption capillaire.

En revanche, l'extrait de feuille de henné (EFH) et l'acide ascorbique ont présenté un comportement efficace vis-à-vis l'augmentation du seuil de l'initiation de la corrosion. Cette augmentation de la valeur de la concentration de NaCl en utilisant l'EFH ou l'acide ascorbique, devrait se traduire, par une augmentation du temps d'amorçage de la corrosion, et par conséquent, une amélioration de la durabilité des structures en béton armé exposées à l'environnement marin.

Subséquentement, les résultats sur les mortiers étaient nécessaires pour confirmer ceux obtenus par l'immersion en solution afin de se rapprocher de la situation réelle des structures en béton. Ils indiquent

que les concentrations optimales de 0,2 g/L d'EFH et 0,1 g/L d'acide ascorbique ont été capables de prévenir l'initiation de la corrosion des armatures en acier tout en réduisant le transfert des chlorures ajouté à 0,5M NaCl dans les mortiers. Cette réduction a permis d'augmenter le temps d'amorçage de la corrosion d'une période de 28 jours par rapport aux échantillons de mortier (sans inhibiteur) à 42 jours et 100 jours respectivement, aux mortiers contenant l'acide ascorbique et l'extrait de feuille de Henné.

Enfin, on peut déduire que l'extrait de feuille de henné a prouvé sa haute capacité de passivation de la barre d'acier noyée dans le mortier contre les chlorures, principalement pour l'eau de mer, dont la concentration est d'environ 0,5M NaCl.

En se basant sur ces résultats, on peut déduire que la présence des inhibiteurs de corrosion, l'extrait de feuille de henné et l'acide ascorbique testés dans la présente étude comme adjuvants dans le mortier frais, défavorise les réactions menant à la corrosion des armatures, et donc, la durabilité du mortier armé est améliorée.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'analyse bibliographique nous a permis de conclure que les inhibiteurs vert issus des extraits de plantes peuvent montrer une efficacité inhibitrice élevée sur la corrosion des métaux, leurs utilisations ont été consacrées beaucoup plus dans le milieu acide. Par contre, très peu de travaux utilisant ces inhibiteurs verts dans un milieu alcalin, représentant l'acier noyé dans le béton, ont été réalisés.

On trouve que l'extrait de feuille de henné et l'acide ascorbique ont été largement testés dans les milieux acides par différents chercheurs tout en prouvant leur capacité à bloquer les substances actives de la corrosion sur les métaux en milieu acide. A raison de leur grande disponibilité dans notre région, l'extrait de feuille de henné et l'acide ascorbique ont été sélectionnés pour la présente thèse.

La revue de la littérature, a permis de définir la démarche à suivre pour étudier l'extrait de feuille de Henné comme inhibiteur vert utilisé dans le béton. Elle se présente comme suit : d'abord le mode d'extraction de ces feuilles ; puis l'étude de l'efficacité inhibitrice et les mécanismes d'action de l'extrait de feuille de henné (EFH) et ses principaux dérivés lawsone et acide gallique de l'acier dans un milieu simulant le béton tout en le comparant à l'acide ascorbique pur inhibiteur commercialisé ; ensuite l'étude de la prévention et de la réparation par l'extrait de feuille de henné et l'acide ascorbique sur les armatures d'aciers, à la fois dans la solution simulant les pores de béton ou noyées dans le mortier et exposées aux chlorures ; enfin l'étude de l'influence de l'extrait de feuille de henné et en acide ascorbique sur les propriétés du mortier.

Les résultats obtenus ont montré que les produits testés, extrait de feuille de henné (EFH), lawsone, acide gallique et acide ascorbique présentent un ralentissement considérable de la vitesse de corrosion de l'acier immergé dans la solution d'essai tout en augmentant leurs efficacités inhibitrices. En effet, l'EFH agit comme un inhibiteur anodique présentant une efficacité d'inhibition maximale de 93% obtenue à une concentration optimale de 0,2g/L. Par ailleurs, les principaux constituants de l'EFH qui sont la lawsone et l'acide gallique agissent respectivement comme un inhibiteur de corrosion de type mixte et de type anodique.

De même, l'acide ascorbique a montré une bonne inhibition de la corrosion de l'acier dans la solution simulant les pores de béton en présence de chlorures. Sa concentration optimale de 0,1 g/L, a fourni une efficacité inhibitrice maximale de 88,96 % avec un mécanisme d'inhibition de type anodique.

Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) révèlent que l'introduction des inhibiteurs verts testés diminue la vitesse de corrosion de l'acier d'armature car les composants organiques sont adsorbés sur les points actifs et maintiennent l'interface solution/acier dans un état

passif. L'adsorption des inhibiteurs, EFH, lawsone, acide gallique et acide ascorbique sur la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir, et son mécanisme principal d'inhibition est la chimisorption. En conséquence, les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) et les spectres d'énergie dispersive par rayon X (EDX) ont confirmé la formation de la couche protectrice de l'EFH, Lawsone et de l'acide gallique sur la surface de l'acier. Ceci révèle que l'efficacité d'inhibition élevée d'EFH est attribuée à l'effet synergique de la Lawsone et de l'acide gallique, ces derniers ont présenté une forte adhérence à la surface d'atome de fer par la formation des complexes inhibiteur-Fe. Parallèlement, l'acide ascorbique a présenté une adsorption des molécules inhibitrices organiques sur la surface des barres d'armature en acier par la formation de composés antioxydants organiques avec Fe^{2+} (formation de complexes acide ascorbique-acier).

Par ailleurs, la comparaison des résultats obtenus, montre que le film passif formé sur la surface de l'acier immergé dans la solution simulant les pores de béton (SSPB) contaminée avec 0,5M en NaCl contenant l'extrait de feuille de henné, est le plus résistant en présence de chlorures en comparaison avec celui de ses constituants, la lawsone, l'acide gallique et aussi par rapport à celui de l'acide ascorbique. Ceci peut être traduit par une augmentation du temps d'amorçage de la corrosion, et par conséquent, une amélioration de la durabilité des structures en béton armé exposées à l'environnement marin.

L'ajout progressif des chlorures à la solution d'essai (SSPB) a confirmé l'effet protecteur de l'EFH à concentration optimale de 0,2 g/L et aussi à 0,1 g/L d'acide ascorbique par un déplacement du seuil de la concentration de NaCl de 0,05M à 0,2M. Aussi, l'ajout des concentrations optimales de 0,2 g/L d'EFH et 0,1 g/L d'acide ascorbique à la solution simulant les pores de béton contaminée par 0,05M en NaCl a entraîné une repassivation des barres d'armature d'acier démontrant ainsi son effet réparateur, par un changement des conditions de corrosion d'un état de corrosion élevé à un état de corrosion modéré. En revanche, l'extrait de feuille de henné (EFH) et l'acide ascorbique ont présenté un comportement efficace vis-à-vis de l'augmentation du seuil de l'initiation de la corrosion. Cette augmentation de la valeur de la concentration de NaCl en utilisant l'EFH ou l'acide ascorbique, devrait se traduire, par une augmentation du temps d'amorçage de la corrosion, et par conséquent, une amélioration de la durabilité des structures en béton armé exposées à l'environnement marin.

Des essais sur mortiers étaient nécessaires pour confirmer les résultats obtenus sur des solutions simulant les pores du béton afin de se rapprocher de la situation réelle des structures en béton. Ces essais indiquent que les concentrations optimales de 0,2 g/L d'EFH et 0,1 g/L d'acide ascorbique ont été capables de prévenir l'initiation de la corrosion des armatures tout en assurant une protection supplémentaire à l'acier noyé dans un mortier qui est immergé dans une solution de 0,5M NaCl. Les mortiers non traités ont subi une corrosion après 28 jours de contact alors que les mortiers traités à l'extrait de feuille de henné ont été protégés jusqu'à 100 jours tandis que ceux traités à l'acide ascorbique restaient intacts jusqu'à 42

jours. De cela, on peut déduire que l'extrait de feuille de henné a prouvé sa haute capacité de passivation de la barre d'acier noyée dans le mortier contre les chlorures, principalement pour l'eau de la mer méditerranéenne, dont la concentration est d'environ 0,5M en NaCl.

Par ailleurs, l'ajout de l'EFH à concentration optimale (0,2 g/L) dans l'eau de gâchage n'a affecté ni les propriétés mécaniques ni la porosité à l'eau des mortiers utilisés. En outre, l'ajout de la concentration optimale (0,1 g/L) d'acide ascorbique a montré une diminution de la porosité, avec une augmentation de la résistance à la compression à 28 jours en comparaison à l'échantillon à blanc. De plus, ces inhibiteurs testés n'ont pas affecté le coefficient d'absorption capillaire. On peut déduire que la présence des inhibiteurs de corrosion, l'extrait de feuille de henné et l'acide ascorbique testés dans la présente étude comme adjuvants dans le mortier frais, défavorise les réactions menant à la corrosion des armatures, et donc, la durabilité vis-à-vis de la corrosion est améliorée.

Les travaux effectués au cours de cette thèse ont conduit à de maints résultats prometteurs, ouvrant ainsi la voie à plusieurs perspectives qui pourraient conduire à de nouvelles recherches sur le phénomène de la corrosion des armatures dans le béton. Comme perspectives pour cette recherche ;

Tout d'abord, il serait intéressant de voir l'effet curatif de ces inhibiteurs en extrait de feuille de henné et en acide ascorbique sur la corrosion des armatures d'acier noyées dans une matrice cimentaire mortier/béton.

Des essais en analyse de surface comme le MEB couplée à l'EDX restent toujours efficaces afin de déterminer le comportement de ces inhibiteurs à l'interface de la matrice cimentaire/acier et pour mieux comprendre et développer toutes les interprétations et les informations nécessaires. L'ajout des inhibiteurs verts à la matrice cimentaire reste pratiquement introuvable dans la littérature, ce qui présente davantage un intérêt fructueux pour un éventuel travail sur ce volet comme perspectif pour cette recherche.

En revanche, les conclusions présentées dans ce travail sont basées sur des manipulations réalisées au laboratoire qui présente un environnement contrôlé pour les échantillons testés. Pour cela et dans le cadre d'une recherche future et plus approfondie, il se serait intéressant de suivre cette expérience à grande échelle, dans un environnement naturel représentant les conditions réelles de structures en béton armé exposées au milieu marin, afin de compléter et d'enrichir les résultats présents.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABDEL-GABER, A. M., ABD-EL-NABEY, B. A., KHAMIS, E. & ABD-EL-KHALEK, D. E. 2008. Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for CaCO₃ calcareous deposits. *Desalination*, 230, 314-328.
- ABDULRAHMAN, A. S. & ISMAIL, M. 2012. Evaluation of corrosion inhibiting admixtures for steel reinforcement in concrete. *International Journal of the Physical Sciences*, 7.
- ABDULRAHMAN, A. S., ISMAIL, M. & HUSSAIN, M. S. 2011. Corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete: A review. *SCIENTIFIC RESEARCH AND ESSAYS*, 6, 4152-4162.
- ABIOLA, O. K. & TOBUN, Y. 2010. Cocos nucifera L. water as green corrosion inhibitor for acid corrosion of aluminium in HCl solution. *Chinese Chemical Letters*, 21, 1449-1452.
- AFPC-AFREM 1997. Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Compte-rendu des Journées Techniques AFPC-AFREM "Durabilité des Bétons", 11-12 décembre 1997, Toulouse, France.
- AHAMAD, I., PRASAD, R. & QURAIISHI, M. A. 2010. Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media. *Corrosion Science*, 52, 1472-1481.
- AL-SEHAIBANI, H. 2000. Evaluation of Extracts of Henna Leaves as Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors for Metals. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 31, 1060-1063.
- ALEXANDER, M., MACKECHNIE, J. & BALLIM, Y. 1999. Guide to the use of durability indexes for achieving durability in concrete structures. *Achieving durable and economic concrete construction in the South African context*, , Research Monograph n°2, 5-11.
- ALIBAKHSHI, E., RAMEZANZADEH KARATI, M., HADDADI, S. A., BAHLAKEH, G., RAMEZANZADEH, B. & MAHDAVIAN, M. 2018. Persian Liquorice extract as a highly efficient sustainable corrosion inhibitor for mild steel in sodium chloride solution. *Journal of Cleaner Production*, 210.
- ANDRADE, C. & ALONSO, C. 2001. On-site measurement of corrosion rate of reinforcements. *Construction and Building Materials*, 15, 141-145.
- ANDRADE, C., ALONSO, C., ACHA, M. & MALRIC, B. 1992. Preliminary testing of Na₂PO₃F as a curative corrosion inhibitor for steel reinforcements in concrete. *Cement and Concrete Research*, 22, 869-881.
- 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.
- ANN, K. Y. & SONG, H.-W. 2007. Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*, 49, 4113-4133.
- ASIPITA, S. A., ISMAIL, M., MAJID, M. Z. A., MAJID, Z. A., ABDULLAH, C. & MIRZA, J. 2014. Green Bambusa Arundinacea leaves extract as a sustainable corrosion inhibitor in steel reinforced concrete. *Journal of Cleaner Production*, 67, 139-146.
- ASTMC876-99 1999. Standard Test Method for Half-Cell Potential of Reinforcing Steel in Concrete," Annual Book of ASTM Standards. *ASTM International, West Conshohocken*.
- ASTMC1585-04 2004. Standard Test Method for Measurement of Rate of Absorption of Water by Hydraulic-Cement Concretes. *American Society for Testing and Materials*, 1-6.
- ASTMG5 1994. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. *ASTM International, West Conshohocken, PA*.
- BAMMOU, L., MIHIT, M., SALGHI, R., BOUYANZER, A., AL-SALEM, S., BAZZI, L. & HAMMOUTI, B. 2011. Inhibition Effect of Natural Artemisia Oils Towards Tinplate Corrosion in HCl solution: Chemical Characterization and Electrochemical Study. *International Journal of Electrochemical Science*, 6.

- BARNAT-HUNEK, D., SIDDIQUE, R. & LAGOD, G. 2017. Properties of hydrophobised lightweight mortars with expanded cork. *Construction and Building Materials*, 155, 15-25.
- BEN HARB, M., ABUBSHAIT, S., ETTEYEB, N., KAMOUN, M. & DHOUIB, A. 2020. Olive leaf extract as a green corrosion inhibitor of reinforced concrete contaminated with seawater. *Arabian Journal of Chemistry*, 13, 4846-4856.
- BENALI, O., BENMEHDI, H., OKKACHA, H., SELLES, C. & SALGHI, R. 2013. Green corrosion inhibitor: Inhibitive action of tannin extract of *Chamaerops humilis* plant for the corrosion of mild steel in 0.5M H₂SO₄. *Journal of Materials and Environmental Science*, 4, 127-138.
- BLANCO, G., BAUTISTA, A. & TAKENOUTI, H. 2006. EIS study of passivation of austenitic and duplex stainless steels reinforcements in simulated pore solutions. *Cement and Concrete Composites*, 28, 212-219.
- BOMMERSBACH, P., ALEMANY-DUMONT, C., MILLET, J. P. & NORMAND, B. 2006. Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film: Characterization by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA*, 51, 4011-4018.
- BOTHI RAJA, P. & SETHURAMAN, M. G. 2008. Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel. *Materials Letters*, 62, 2977-2979.
- BOUAMMALI, H., OUSSLIM, A., BEKKOUCH, K., BOUAMMALI, B., AOUNITI, A., AL-SALEM, S., JAMA, C., BENTISS, F. & HAMMOUTI, B. 2013. The Anti-Corrosion Behavior of *Lavandula dentata* Aqueous Extract on Mild Steel in 1M HCl. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 6005-6013.
- BOUKNANA, D., HAMMOUTI, B., SERGHINI CAID, H., JODEH, S., BOUYANZER, A., AOUNITI, A. & WARAD, I. 2015. Aqueous extracts of olive roots, stems, and leaves as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl medium. *International Journal of Industrial Chemistry*, 6, 233-245.
- BOUYANZER, A., HAMMOUTI, B. & MAJIDI, L. 2006. Pennyroyal oil from *Mentha pulegium* as corrosion inhibitor for steel in 1M HCl. *Materials Letters*, 60, 2840-2843.
- BOUZEGHAIA, N., MIHI, A., AÏT-MOKHTAR, A. & NAOUN, M. 2017. Effect of passivation on chloride concentration threshold of steel reinforcement corrosion. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 64, 588-598.
- CAPELLO, C., FISCHER, U. & HUNGERBÜHLER, K. 2007. What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. *Green Chemistry*, 9, 927-934.
- CHAUDHARI, H. G. & VASHI, R. T. 2016. The study of henna leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acetic acid. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 8, 280.
- CHERIF, R., HAMAMI, A. & AÏT-MOKHTAR, A. 2020a. Global quantitative monitoring of the ion exchange balance in a chloride migration test on cementitious materials with mineral additions. *Cement and Concrete Research*, 138.
- CHERIF, R., HAMAMI, A. E. A. & AÏT-MOKHTAR, A. 2020b. Effects of leaching and chloride migration on the microstructure and pore solution of blended cement pastes during a migration test. *Construction and Building Materials*, 240, 117934.
- CHIDIEBERE, M. A., OGUZIE, E. E., LIU, L., LI, Y. & WANG, F. 2014. Ascorbic acid as corrosion inhibitor for Q235 mild steel in acidic environments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 182-192.
- CONFORTO, E., JOGUET, N., BUISSON, P., VENDEVILLE, J.-E., CHAIGNEAU, C. & MAUGARD, T. 2015. An optimized methodology to analyze biopolymer capsules by environmental scanning electron microscopy. *Materials Science and Engineering: C*, 47, 357-366.
- COWAN, M. M. 1999. Plant Products as Antimicrobial Agents. *Clinical Microbiology Reviews*, 12, 564-582.
- DE SCHUTTER, G. & LUO, L. 2004. Effect of corrosion inhibiting admixtures on concrete properties. *Construction and Building Materials*, 18, 483-489.
- DE SOUZA, F. S. & SPINELLI, A. 2009. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science*, 51, 642-649.

- DEGHANIAN, C. 2003. Study of surface irregularity on corrosion of steel in alkaline media. *Cement and Concrete Research*, 33, 1963-1966.
- DUAN, H., WANG, D. & LI, Y. 2015. Green chemistry for nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, 44, 5778-5792.
- EDDY, N. O., EBENSO, E. E. & IBOK, U. J. 2010. Adsorption, synergistic inhibitive effect and quantum chemical studies of ampicillin (AMP) and halides for the corrosion of mild steel in H₂SO₄. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 445-456.
- EL-ETRE, A. Y., ABDALLAH, M. & EL-TANTAWY, Z. E. 2005. Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract. *Corrosion Science*, 47, 385-395.
- ETTEYEB, N., DHOUBI, L., SANCHEZ, M., ALONSO, C., ANDRADE, C. & TRIKI, E. 2007. Electrochemical study of corrosion inhibition of steel reinforcement in alkaline solutions containing phosphates based components. *Journal of Materials Science*, 42, 4721-4730.
- ETTEYEB, N., DHOUBI, L., TAKENOUTI, H. & TRIKI, E. 2015. Protection of reinforcement steel corrosion by phenyl phosphonic acid pre-treatment PART I: Tests in solutions simulating the electrolyte in the pores of fresh concrete. *Cement and Concrete Composites*, 55, 241-249.
- 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.
- ETTEYEB, N., SÁNCHEZ MORENO, M., DHOUBI, L., ALONSO, C., ANDRADE, C. & TRIKI, E. 2006. Corrosion protection of steel reinforcement by a pretreatment in phosphate solutions: Assessment of passivity by electrochemical techniques. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 41, 336-341.
- EYU, G., HAMZAH, E., CHUKWUEKEZIE, C., IDRIS, J. & ISMAIL, M. 2013. Effect of green inhibitor on the corrosion behaviour of reinforced carbon steel in concrete. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 8, 326-332.
- FAN, M., NDIKONTAR, M. K., ZHOU, X. & NGAMVENG, J. N. 2012. Cement-bonded composites made from tropical woods: Compatibility of wood and cement. *Construction and Building Materials*, 36, 135-140.
- FATHIMA SABIRNEEZA, A. A., GEETHANJALI, R. & SUBHASHINI, S. 2015. Polymeric Corrosion Inhibitors for Iron and Its Alloys: A Review. *Chemical Engineering Communications*, 202, 232-244.
- FAZAYEL, A. S., KHORASANI, M. & SARABI, A. A. 2018. The effect of functionalized polycarboxylate structures as corrosion inhibitors in a simulated concrete pore solution. *Applied Surface Science*, 441, 895-913.
- FERREIRA, E. S., GIACOMELLI, C., GIACOMELLI, F. & SPINELLI, A. 2004. Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel. *Materials Chemistry and Physics*, 83, 129-134.
- FINŠGAR, M. & JACKSON, J. 2014. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. *Corrosion Science*, 86, 17-41.
- FOUDA, A. S., ELEWADY, G. Y., SHALABI, K. & ABD EL-AZIZ, H. K. 2015. Alcamines as corrosion inhibitors for reinforced steel and their effect on cement based materials and mortar performance. *RSC Advances*, 5, 36957-36968.
- FOUDA, A. S., ISMAIL, M. A., AL-KHAMRI, A. A. & ABOUSALEM, A. S. 2019. Experimental, quantum chemical and molecular simulation studies on the action of arylthiophene derivatives as acid corrosion inhibitors. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111178.
- FREIRE, L., CATARINO, M. A., GODINHO, M. I., FERREIRA, M. J., FERREIRA, M. G. S., SIMÕES, A. M. P. & MONTEMOR, M. F. 2012. Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media. *Cement and Concrete Composites*, 34, 1075-1081.
- FUCHS-GODEC, R., PAVLOVIĆ, M. G. & TOMIC, M. 2013. The Inhibitive Effect of Vitamin-C on the Corrosive Performance of Steel in HCl Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 1511-1519.
- GAIDIS, J. M. 2004. Chemistry of corrosion inhibitors. *Cement and Concrete Composites*, 26, 181-189.

- GHODS, P., ISGOR, O. B., MCRAE, G. & MILLER, T. 2009. The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement. *Cement and Concrete Composites*, 31, 2-11.
- GHODS, P., ISGOR, O. B., MCRAE, G. A. & GU, G. P. 2010. Electrochemical investigation of chloride-induced depassivation of black steel rebar under simulated service conditions. *Corrosion Science* 52, 1649–1659.
- GONI, K. M. O. & MAZUMDER, M. A. J. 2019a. Green corrosion inhibitors. In: *Corrosion Inhibitors*. pp. 1-18.
- GONI, L. K. M. O. & MAZUMDER, M. A. J. 2019b. Green corrosion inhibitors. In: *Corrosion Inhibitors*. 1-18.
- GROMBONI, M. F., SALES, A., REZENDE, M. D. A. M., MORETTI, J. P., CORRADINI, P. G. & MASCARO, L. H. 2021. Impact of agro-industrial waste on steel corrosion susceptibility in media simulating concrete pore solutions. *Journal of Cleaner Production*, 284, 124697.
- GUO, L., ZHANG, R., TAN, B., LI, W., LIU, H. & WU, S. 2020. Locust Bean Gum as a green and novel corrosion inhibitor for Q235 steel in 0.5 M H₂SO₄ medium. *Journal of Molecular Liquids*, 310, 113239.
- HALDHAR, R., PRASAD, D., SAXENA, A. & SINGH, P. 2018. Valeriana wallichii root extract as a green & sustainable corrosion inhibitor for mild steel in acidic environments: experimental and theoretical study. *Materials Chemistry Frontiers*, 2, 1225-1237.
- HAMDY, A. & EL-GENDY, N. S. 2013. Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium. *Egyptian Journal of Petroleum*, 22, 17-25.
- HANINI, K., MERZOUG, B., BOUDIBA, S., SELATNIA, I., LAOUER, H. & AKKAL, S. 2019. Influence of different polyphenol extracts of *Taxus baccata* on the corrosion process and their effect as additives in electrodeposition. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 14, 100189.
- HARISH, E. L., KARTHIKEYAN, S. & SEKAR, S. K. 2015. Corrosion inhibition of reinforcing steel in simulated concrete pore solution- An ecofriendly approach. *International Journal of ChemTech Research*, 7, 2003-2006.
- HASSOUNE, M. 2018. AMORÇAGE DE LA CORROSION DES ARMATURES DANS LE BÉTON EXPOSÉ AU MILIEU MARIN : PRÉDICTION ET PRÉVENTION PAR INHIBITION. *doctoral thesis*.
- HASSOUNE, M., BEZZAR, A., SAIL, L. & GHOMARI, F. 2017. Corrosion inhibition of carbon steel by N,N'-Dimethylaminoethanol in simulated concrete pore solution contaminated with NaCl. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 32, 68-90.
- HASSOUNE, M., BEZZAR, A., SAIL, L. & GHOMARI, F. 2020. Chloride threshold value to initiate steel corrosion in simulated concrete pore solution, and the effectiveness of DMEA as an amino-alcohol-based corrosion inhibitor. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1-18.
- HELEN, L. Y. S., RAHIM, A., SAAD, B., SALEH, M. & RAJA, B. 2014. Aquilaria Crassna Leaves Extracts - a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in 1 M HCl Medium. *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 830-846.
- HUSSIN, M. H. & KASSIM, J. 2011. Electrochemical, Thermodynamic and Adsorption Studies of (+)-Catechin Hydrate as Natural Mild Steel Corrosion Inhibitor in 1 M HCl. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 1396-1414.
- IBRAHIM, T. & ABOUZOUR, M. 2011. Corrosion Inhibition of Mild Steel using Fig Leaves Extract in Hydrochloric Acid Solution. *International journal of electrochemical science*, 6, 6442-6455.
- IBRAHIM, T., ALAYAN, H. & MOWAQET, Y. A. 2012. The effect of Thyme leaves extract on corrosion of mild steel in HCl. *Progress in Organic Coatings*, 75, 456-462.
- JAMIL, H. E., SHRIRI, A., BOULIF, R., MONTEMOR, M. F. & FERREIRA, M. G. S. 2005. Corrosion behaviour of reinforcing steel exposed to an amino alcohol based corrosion inhibitor. *Cement and Concrete Composites*, 27, 671-678.
- JAVAHERDASHTI, R. 2000. How corrosion affects industry and life. *Anti-corrosion Methods and Materials - ANTI-CORROS METHOD MATER*, 47, 30-34.

- JIANG, L., LIU, H., CHU, H., ZHU, C., XIONG, C., YOU, L., XU, J., ZHANG, Y. & QIN, Y. 2014. Influence of compression fatigue on chloride threshold value for the corrosion of steels in simulated concrete pore. *Construction and Building Materials*, 73, 699-704.
- JMIAI, A., EL IBRAHIMI, B., TARA, A., OUKHRIB, R., EL ISSAMI, S., JBARA, O., BAZZI, L. & HILALI, M. 2017. Chitosan as an eco-friendly inhibitor for copper corrosion in acidic medium: protocol and characterization. *Cellulose*, 24, 3843-3867.
- JODEH, S., SALGHI, R., HMAMOU, D., OMAR, B., WARAD, I., HAMED, O., EBENSO, E., AMRI, O., TAHROUCH, S. & HAMMOUTI, B. 2015. Study of the Corrosion Inhibition Effect of Pistachio Essential Oils in 0.5 M H₂SO₄. *International Journal of Electrochemical Science*, 11, 8403-8411.
- JU, H., KAI, Z. & LI, Y. 2008. Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: A quantum chemical calculation. *Corrosion Science*, 50, 865-871.
- KHALED, K. F. 2010. Understanding Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acid Medium by Some Furan Derivatives: A Comprehensive Overview. *Journal of The Electrochemical Society*, 157, C116.
- KHOUDALI, S., BENMESSAOUD LEFT, D., ESSAQUI, A., ZERTOUBI, M., MOHAMMED, A. & BENAÏSSA, M. 2014. Étude de l'activité antioxydante et de l'action anti corrosion de l'extrait méthanolique des feuilles du palmier nain (*Chamaerops humilis* L.) du Maroc Study of antioxidant activity and anticorrosion action of the methanol extract of dwarf palm leaves (*Chamaerops humilis* L.) from Morocco.
- KOOSHKAKI, A. & ESKANDARI-NADDAF, H. 2019. Effect of porosity on predicting compressive and flexural strength of cement mortar containing micro and nano-silica by multi-objective ANN modeling. *Construction and Building Materials*, 212, 176-191.
- KUMAR, D., JAIN, V. & RAI, B. 2018. Unravelling the mechanisms of corrosion inhibition of iron by henna extract: A density functional theory study. *Corrosion Science*, 142, 102-109.
- KUZNETSOV, Y. I., MERCER, A. D. & THOMAS, J. G. N. 1996. The Effect of Organic Compounds of the Initial Stages of Localized Corrosion. In: KUZNETSOV, Y. I., MERCER, A. D. & THOMAS, J. G. N. (eds.) *Organic Inhibitors of Corrosion of Metals*. Boston, MA: Springer US.
- LI, X., DENG, S. & FU, H. 2012. Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract. *Corrosion Science*, 62, 163-175.
- LI, X., DENG, S., FU, H. & XIE, X. 2014. Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H₃PO₄ solution. *Corrosion Science*, 78, 29-42.
- LIU, G., ZHANG, Y., WU, M. & HUANG, R. 2017. Study of depassivation of carbon steel in simulated concrete pore solution using different equivalent circuits. *Construction and Building Materials*, 157, 357-362.
- LIU, J., GAO, G., FANG, X., WANG, L., TANG, S., XING, X., LI, Z., CUI, G., HE, G. & WANG, Z. 2020a. Synergistic Inhibition Effect of Imidazoline and Thiourea: Evidence from Experiments and Molecular Dynamics Simulation. *CORROSION*, 76.
- LIU, Q., SONG, Z., HAN, H., DONKOR, S., JIANG, L., WANG, W. & CHU, H. 2020b. A novel green reinforcement corrosion inhibitor extracted from waste *Platanus acerifolia* leaves. *Construction and Building Materials*, 260, 119695.
- LIU, Y., SONG, Z., WANG, W., JIANG, L., ZHANG, Y., GUO, M., SONG, F. & XU, N. 2019. Effect of ginger extract as green inhibitor on chloride-induced corrosion of carbon steel in simulated concrete pore solutions. *Journal of Cleaner Production*, 214, 298-307.
- LOTO, C., JOSEPH, O., LOTO, R. & POPOOLA, P. 2013. Inhibition Effect of Vernonia amygdalina Extract on the Corrosion of Mild Steel Reinforcement in Concrete in 3.5M NaCl Environment. *International journal of electrochemical science*, 8, 11087-11100.
- LOTO, C. & POPOOLA, P. 2012. Electrochemical potential monitoring of corrosion and inhibitors protection of mild steel embedded in concrete in NaCl solution. *Journal of Materials and Environmental Science*, 3, 816-825.

- M'HIRI, N., VEYS-RENAUX, D., ROCCA, E., IOANNOU, I., BOUDHRIOUA, N. M. & GHOUL, M. 2016. Corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and its main antioxidant compounds. *Corrosion Science*, 102, 55-62.
- MANNA, M. 2009. Effect of steel substrate for phosphate treatment: An option to simulate TMT rebar surface. *Corrosion Science*, 51, 451-457.
- MARSOUL, A., IJJAALI, M., ELHAJJAJI, F., TALEB, M., SALIM, R., BOUKIR, A., MOHAMMED, S., ABDELLAH, B. & FEZ, M. 2020. Phytochemical screening, total phenolic and flavonoid methanolic extract of pomegranate bark (*Punica granatum* L): Evaluation of the inhibitory effect in acidic medium 1 M HCl. *Materials today: proceedings*, 27, 3193-3198.
- MARTINEZ S, VALEK L & STIPANOVIĆ OSLAKOVIĆ I 2007. Adsorption of Organic Anions on Low-Carbon Steel in Saturated Ca (OH)₂ and the HSAB Principle. *Journal of The Electrochemical Society*, 154.
- MILLARD, S. G., LAW, D., BUNGEY, J. H. & CAIRNS, J. 2001. Environmental influences on linear polarisation corrosion rate measurement in reinforced concrete. *NDT & E International*, 34, 409-417.
- MIRALRIO, A. & ESPINOZA VÁZQUEZ, A. 2020. Plant Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Different Metal Surfaces and Corrosive Media: A Review. *Processes*, 8, 942.
- MOHAMED, N., BOULFIZA, M. & EVITTS, R. 2013. Corrosion of Carbon Steel and Corrosion-Resistant Rebars in Concrete Structures Under Chloride Ion Attack. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22, 787-795.
- MONTICELLI, C., FRIGNANI, A., BALBO, A. & ZUCCHI, F. 2011. Influence of two specific inhibitors on steel corrosion in a synthetic solution simulating a carbonated concrete with chlorides. *Materials and Corrosion*, 62, 178-186.
- MOURYA, P., BANERJEE, S. & SINGH, M. M. 2014. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor. *Corrosion Science*, 85, 352-363.
- MURTHY, Z. V. P. & VIJAYARAGAVAN, K. 2014. Mild steel corrosion inhibition by acid extract of leaves of *Hibiscus sabdariffa* as a green corrosion inhibitor and sorption behavior. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 7, 209-219.
- MUSA, A. Y., KADHUM, A. A. H., MOHAMAD, A. B. & TAKRIFF, M. S. 2010. Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion. *Corrosion Science*, 52, 3331-3340.
- MYRDAL, R. 2010. *Corrosion Inhibitors - State of the art*, COIN Project report 22 - 2010; , SINTEF Building and Infrastructure.
- NAHALI, H., BEN MANSOUR, H., DHOUBI, L. & IDRISSE, H. 2017. Effect of Na₃PO₄ inhibitor on chloride diffusion in mortar. *Construction and Building Materials*, 141, 589-597.
- NF-EN12390-3 2009. Testing hardened concrete. Part 3: Compressive strength of test specimens.
- NGOUNE, B., PENGOU, M., NANSEU-NJIKI, C. & NGAMENI, E. 2019. A comparative study using solution analysis, electrochemistry and mass change for the inhibition of carbon steel by the plant alkaloid Voacangine. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 55, 1-7.
- NWABANNE, J. T. & OKAFOR, V. N. 2012. Adsorption and Thermodynamics Study of the Inhibition of Corrosion of Mild Steel In H₂SO₄ Medium Using *Vernonia Amygdalina*. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, Vol.11.
- ODEWUNMI, N. A., UMOREN, S. A. & GASEM, Z. M. 2015. Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 239-247.
- OGUZIE, E. E., LI, Y. & WANG, F. H. 2007. Effect of ascorbic acid on mild steel dissolution in sulphuric acid solution investigated by electrochemical polarization and surface probe techniques. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, 1183-1190.

- ORMELLESE, M., BOLZONI, F., LAZZARI, L., BRENNI, A. & PEDEFERRI, M. 2011. Organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in reinforced concrete. *Materials and Corrosion*, 62, 170-177.
- OSTOVARI, A., HOSEINIEH, S. M., PEIKARI, M., SHADIZADEH, S. R. & HASHEMI, S. J. 2009. Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsonie, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid). *Corrosion Science*, 51, 1935-1949.
- PALANISAMY, S. P., MAHESWARAN, G., SELVARANI, A. G., KAMAL, C. & VENKATESH, G. 2018. Ricinus communis – A green extract for the improvement of anti-corrosion and mechanical properties of reinforcing steel in concrete in chloride media. *Journal of Building Engineering*, 19, 376-383.
- PANESAR, D. K. & SHINDMAN, B. 2012. The mechanical, transport and thermal properties of mortar and concrete containing waste cork. *Cement and Concrete Composites*, 34, 982-992.
- PAPAVINASAM, S., DOIRON, A., PANNEERSELVAM, T. & REVIE, R. W. 2007. Effect of Hydrocarbons on the Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines. *Corrosion*, 63, 704-712.
- PAPAVINASAM, S., REVIE, R. W., ATTARD, M., DEMOZ, A. & MICHAELIAN, K. 2003. Comparison of Techniques for Monitoring Corrosion Inhibitors in Oil and Gas Pipelines. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 59, 1096-1111.
- POPOOLA, L. 2019. Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): A critical review. *Corrosion Reviews*, 37.
- POUPARD, O., AÏT-MOKHTAR, A. & DUMARGUE, P. 2003a. Impedance spectroscopy in reinforced concrete: Experimental procedure for monitoring steel corrosion Part II Polarization effect. *Journal of Materials Science*, 38, 3521-3526.
- POUPARD, O., AÏT-MOKHTAR, A. & DUMARGUE, P. 2003b. Impedance spectroscopy in reinforced concrete: Procedure for monitoring steel corrosion Part I Development of the experimental device. *Journal of Materials Science*, 38, 2845-2850.
- POURSAEE, A. & HANSSON, C. M. 2007. Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution. *Cement and Concrete Research*, 37, 1127-1133.
- PRABAKARAN, M., KIM, S.-H., KALAISELVI, K., HEMAPRIYA, V. & CHUNG, I.-M. 2016. Highly efficient *Ligularia fischeri* green extract for the protection against corrosion of mild steel in acidic medium: Electrochemical and spectroscopic investigations. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, 553-562.
- PRADIPTA, I., KONG, D. & TAN, J. B. L. 2019. Natural organic antioxidants from green tea form a protective layer to inhibit corrosion of steel reinforcing bars embedded in mortar. *Construction and Building Materials*, 221, 351-362.
- QIAN, B., WANG, J., ZHENG, M. & HOU, B. 2013. Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H₂SO₄. *Corrosion Science*, 75, 184-192.
- QIAN, S. & CUSSON, D. 2004. Electrochemical evaluation of the performance of corrosion-inhibiting systems in concrete bridges. *Cement and Concrete Composites*, 26, 217-233.
- QIN, M., AÏT-MOKHTAR, A. & BELARBI, R. 2010. Two-dimensional hygrothermal transfer in porous building materials. *Applied Thermal Engineering*, 30, 2555-2562.
- QURAIISHI, M. A., SINGH, A., SINGH, V. K., YADAV, D. K. & SINGH, A. K. 2010. Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves. *Materials Chemistry and Physics*, 122, 114-122.
- RAHMOUN, N., BOUCHERIT, Z., BOUCHERIT, K., BENABDALLAH, M. & CHOUKCHOU-BRAHAM, N. 2012. Antifungal activity of the Algerian *Lawsonia inermis* (henna). *Pharmaceutical biology*, 51.
- RAJA, P. B., GHOREISHIAMIRI, S. & ISMAIL, M. 2015. NATURAL CORROSION INHIBITORS FOR STEEL REINFORCEMENT IN CONCRETE — A REVIEW. *Surface Review and Letters*, 22, 1550040.
- RAJA, P. B., ISMAIL, M., GHOREISHIAMIRI, S., MIRZA, J., ISMAIL, M. C., KAKOOEI, S. & RAHIM, A. A. 2016. Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View. *Chemical Engineering Communications*, 203, 1145-1156.

- RAMANAVICIUS, A., FINKELSTEINAS, A., CESIULIS, H. & RAMANAVICIENE, A. 2010. Electrochemical impedance spectroscopy of polypyrrole based electrochemical immunosensor. *Bioelectrochemistry*, 79, 11-16.
- RANI, B. E. A. & BASU, B. B. J. 2012. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. *International Journal of Corrosion*, 2012, 380217.
- REHAN, H. H. 2003. Corrosion Control by water-soluble extracts from leaves of economic plants. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 34, 232-237.
- RIVETTI, M., ANDRADE NETO, J., AMORIM JÚNIOR, N. & RIBEIRO, D. 2018. Corrosion Inhibitors for Reinforced Concrete. In book; *Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications*.
- RYU, H.-S., SINGH, J. K., LEE, H.-S., ISMAIL, M. A. & PARK, W.-J. 2017. Effect of LiNO₂ inhibitor on corrosion characteristics of steel rebar in saturated Ca(OH)₂ solution containing NaCl: An electrochemical study. *Construction and Building Materials*, 133, 387-396.
- SAEED, M. T., SALEEM, M., USMANI, S., MALIK, I. A., AL-SHAMMARI, F. A. & DEEN, K. M. 2019. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl by sweet melon peel extract. *Journal of King Saud University - Science*, 31, 1344-1351.
- SAIL, L. 2013. Étude de la performance d'inhibiteurs de corrosion à base de phosphate pour les constructions en béton armé. *Thèse de Doctorat, Abou Bekr Belkaid University, Tlemcen, Algérie* p.228.
- SAIL, L., GHOMARI, F., KHELIDJ, A. & BEZZAR, A. 2014. Properties evolution of phosphate film inhibitor as function of immersion time. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 18, 699-720.
- SAIL, L., GHOMARI, F., KHELIDJ, A., BEZZAR, A. & BENALI, O. 2013. LA PERTE DE MASSE DANS L'INHIBITION DE LA CORROSION D'UN ACIER. *Lebanese Science Journal*, 14, 87-106.
- SALLEH, S. Z., YUSOFF, A. H., ZAKARIA, S. K., TAIB, M. A. A., ABU SEMAN, A., MASRI, M. N., MOHAMAD, M., MAMAT, S., AHMAD SOBRI, S., ALI, A. & TEO, P. T. 2021. Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review. *Journal of Cleaner Production*, 304, 127030.
- SÁNCHEZ, M. & ALONSO, M. C. 2011. Electrochemical chloride removal in reinforced concrete structures: Improvement of effectiveness by simultaneous migration of calcium nitrite. *Construction and Building Materials*, 25, 873-878.
- SAREMI, M. & MAHALLATI, E. 2002. A study on chloride-induced depassivation of mild steel in simulated concrete pore solution. *Cement and Concrete Research*, 32, 1915-1921.
- SAXENA, A., PRASAD, D., HALDHAR, R., SINGH, G. & KUMAR, A. 2018. Use of Saraca ashoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄. *Journal of Molecular Liquids*, 258, 89-97.
- SEAL, T. 2016. Quantitative HPLC analysis of phenolic acids, flavonoids and ascorbic acid in four different solvent extracts of two wild edible leaves, *Sonchus arvensis* and *Oenanthe linearis* of North-Eastern region in India. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 6, 157-166.
- SEKINE, I., NAKAHATA, Y. & TANABE, H. 1988. The corrosion inhibition of mild steel by ascorbic and folic acids. *Corrosion Science*, 28, 987-1001.
- SELLES, C., OMAR, B., BOUFELDJA, T., LARABI, L. & HAREK, Y. 2012. Green corrosion inhibitor: Inhibitive action of aqueous extract of *Anacyclus pyrethrum* L. For the corrosion of mild steel in 0.5M H₂SO₄. *J. Mater. Environ. Sci.*, 3, 206-219.
- SEO, J., LEE, S., ELAM, M. L., JOHNSON, S. A., KANG, J. & ARJMANDI, B. H. 2014. Study to find the best extraction solvent for use with guava leaves (*Psidium guajava* L.) for high antioxidant efficacy. *Food Science & Nutrition*, 2, 174-180.
- SHARMA, S., MUDHOO, A. & KHAMIS, E. 2011. *Adsorption studies, modeling and use of green inhibitors in corrosion inhibition: An Overview of Recent Research*.
- SHI, J.-J. & SUN, W. 2012. Electrochemical and analytical characterization of three corrosion inhibitors of steel in simulated concrete pore solutions. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 19, 38-47.

- SHIRMOHAMMADLI, Y., EFHAMISISI, D. & PIZZI, A. P. 2018. Tannins as a sustainable raw material for green chemistry: A review. *Industrial Crops and Products*, 126, 316-332.
- SIDERIS, K. K. & SAVVA, A. E. 2005. Durability of mixtures containing calcium nitrite based corrosion inhibitor. *Cement and Concrete Composites*, 27, 277-287.
- SIMESCU, F. 2008. Élaboration des revêtements de phosphates de zinc sur armature à béton. Étude de leur comportement à la corrosion en milieu neutre et alcalin. *Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France*, Thèse de Doctorat, P:202.
- SINGH, A. K., MOHAPATRA, S. & PANI, B. 2016. Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: Gravimetric and electrochemical study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, 288-297.
- SOLOMON, M. M. & UMOREN, S. A. 2015. Performance evaluation of poly (methacrylic acid) as corrosion inhibitor in the presence of iodide ions for mild steel in H₂SO₄ solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29, 1060-1080.
- SÖYLEV, T. A. & RICHARDSON, M. G. 2008. Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report. *Construction and Building Materials*, 22, 609-622.
- SRIVASTAV, K. & SRIVASTAVA, P. 1981. Studies on Plant Materials as Corrosion Inhibitors. *British Corrosion Journal*, 16, 221-223.
- STERN, M. & GEARY, A. L. 1957. Electrochemical Polarization, A theoretical Analysis of the shape of polarization curves. *Journal of the electrochemical society*, 104, 56-63.
- TALEB H, I. & ABOU ZOUR, M. 2011. Corrosion Inhibition of Mild Steel using Fig Leaves Extract in Hydrochloric Acid Solution. *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 6, 6442 - 6455.
- TALEB, I., HISHAM, A. & YASMIN, A. M. 2012. The effect of Thyme leaves extract on corrosion of mild steel in HCl. *Progress in Organic Coatings*, 75, 456-462.
- TAN, K. W., KASSIM, M. J. & OO, C. W. 2012. Possible improvement of catechin as corrosion inhibitor in acidic medium. *Corrosion Science*, 65, 152-162.
- TOUIL, B., GHOMARI, F., BEZZAR, A., KHELIDJ, A. & BONNET, S. Etude des performances de durabilité des bétons locaux. 29^{èmes} rencontres universitaires AUGC, Tlemcen, 2011. Vol 2, pp.53-64.
- UMOREN, S. A. & EDUOK, U. M. 2016. Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review. *Carbohydrate Polymers*, 140, 314-341.
- VALCARCE, M. B. & VÁZQUEZ, M. 2008. Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions. *Electrochimica Acta*, 53, 5007-5015.
- VALEK, L., MARTINEZ, S., MIKULIĆ, D. & BRNARDIĆ, I. 2008. The inhibition activity of ascorbic acid towards corrosion of steel in alkaline media containing chloride ions. *Corrosion Science*, 50, 2705-2709.
- VALEK ZULJ, L., MARTINEZ, S., SERDAR, M. & STIPANOVIC, I. 2007. Ascorbic Acid as Corrosion Inhibitor for Steel in Alkaline Media Containing Chloride Ions. *Chemical & Biochemical Engineering Quarterly (cabeq@pbf.hr)*; Vol.21 No.1.
- VARMA, R. 2014. Journey on greener pathways: From the use of alternate energy inputs and benign reaction media to sustainable applications of nano-catalysts in synthesis and environmental remediation. *Green Chemistry*, 16, 2027-2041.
- VASANTHAJOTHI, R., SARATHA, R. & KRISHNAVENI, K. 2020. Mild steel green inhibition by Hardwickia binata Roxb. leaves extract in acid medium. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 35, 296-312.
- VENNESLAND, Ø., RAUPACH, M. & ANDRADE, C. 2007. Recommendation of Rilem TC 154-EMC: "Electrochemical techniques for measuring corrosion in concrete"—measurements with embedded probes. *Materials and Structures*, 40, 745-758.
- VERMA, C., EBENSO, E. E., BAHADUR, I. & QURAIISHI, M. A. 2018. An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 577-590.
- VERMA, C., OLASUNKANMI, L. O., EBENSO, E. E., QURAIISHI, M. A. & OBOT, I. B. 2016. Adsorption Behavior of Glucosamine-Based, Pyrimidine-Fused Heterocycles as Green Corrosion Inhibitors

- for Mild Steel: Experimental and Theoretical Studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 11598-11611.
- VIDELA, H. A. 1996. *Manual of Biocorrosion*, CRS LEWIS PUBLISHERS : Boca Raton, New York, London, Tokyo, p. 304.
- VOLOLONIRINA, O. M. 2011. Contribution à l'évaluation des capacités des glycérophosphates pour la maintenance dans le béton armé. *Université de Toulouse, France*, Thèse de Doctorat, p:213.
- WANG, P., WANG, Y., ZHAO, T., XIONG, C., XU, P., ZHOU, J. & FAN, Z. 2020. Effectiveness Protection Performance of an Internal Blending Organic Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Chloride Contaminated Simulated Concrete Pore Solution. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 18, 116-128.
- WANG, Q., TAN, B., BAO, H., XIE, Y., MOU, Y., LI, P., CHEN, D., SHI, Y., LI, X. & YANG, W. 2019a. Evaluation of Ficus tikoua leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl media. *Bioelectrochemistry*, 128, 49-55.
- WANG, W., CHEN, H., LI, X. & ZHU, Z. 2017. Corrosion behavior of steel bars immersed in simulated pore solutions of alkali-activated slag mortar. *Construction and Building Materials*, 143, 289-297.
- WANG, W., SONG, Z., GUO, M., JIANG, L., XIAO, B., JIANG, Q., CHU, H., LIU, Y., ZHANG, Y. & XU, N. 2019b. Employing ginger extract as an eco-friendly corrosion inhibitor in cementitious materials. *Construction and Building Materials*, 228, 116713.
- WANG, Y. & ZUO, Y. 2017. The adsorption and inhibition behavior of two organic inhibitors for carbon steel in simulated concrete pore solution. *Corrosion Science*, 118, 24-30.
- XU, B., LIU, Y., YIN, X., YANG, W. & CHEN, Y. 2013a. Corrigendum to "Experimental and theoretical study of corrosion inhibition of 3-pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone for mild steel in hydrochloric acid" [Corros. Sci. 74 (2013) 206–213]. *Corrosion Science*, 74, 206–213.
- XU, J.-X., JIANG, L.-H., WANG, W.-L., TANG, L. & CUI, L. 2013b. Effectiveness of inhibitors in increasing chloride threshold value for steel corrosion. *Water Science and Engineering*, 6, 354-363.
- YADAV, M. & KUMAR, S. 2014. Experimental, thermodynamic and quantum chemical studies on adsorption and corrosion inhibition performance of synthesized pyridine derivatives on N80 steel in HCl solution. *Surface and Interface Analysis*, 46.
- YARO, A. S., KHADOM, A. A. & WAEL, R. K. 2013. Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid. *Alexandria Engineering Journal*, 52, 129-135.
- YEE, Y. P., SAUD, S. N. & HAMZAH, E. 2020. Pomelo Peel Extract as Corrosion Inhibitor for Steel in Simulated Seawater and Acidic Mediums. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29, 2202-2215.
- YILDIRIM, A. & ÇETIN, M. 2008. Synthesis and evaluation of new long alkyl side chain acetamide, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 50, 155-165.
- ZHANG, D. Q., XIE, B., GAO, L. X., CAI, Q. R., JOO, H. G. & LEE, K. Y. 2011. Intramolecular synergistic effect of glutamic acid, cysteine and glycine against copper corrosion in hydrochloric acid solution. *Thin Solid Films*, 520, 356-361.
- ZHANG, Z., BA, H. & WU, Z. 2019a. Sustainable corrosion inhibitor for steel in simulated concrete pore solution by maize gluten meal extract: Electrochemical and adsorption behavior studies. *Construction and Building Materials*, 227, 117080.
- ZHANG, Z., BA, H., WU, Z. & ZHU, Y. 2019b. The inhibition mechanism of maize gluten meal extract as green inhibitor for steel in concrete via experimental and theoretical elucidation. *Construction and Building Materials*, 198, 288-298.
- ZHENG, H., LI, W., MA, F. & KONG, Q. 2014. The performance of a surface-applied corrosion inhibitor for the carbon steel in saturated Ca(OH)₂ solutions. *Cement and Concrete Research*, 55, 102-108.

- ZHOU, L., LV, Y.-L., HU, Y.-X., ZHAO, J.-H., XIA, X. & LI, X. 2018. Experimental and theoretical investigations of 1,3,5-tris(4-aminophenoxy)benzene as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl. *Journal of Molecular Liquids*, 249, 179-187.
- ZULKIFLI, M. F. R., WAN NIK, W. S., MOHAMAD ISA, M. I. N. & EL-ETRE, A. Y. 2018. Corrosion inhibition of aluminium alloy 5083 by *Lawsonia inermis* in tropical seawater. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, 9, 654-670.