

LISTE DES SYMBOLES

- I_{corr} : La vitesse instantanée de corrosion.
- E_{corr} : Le potentiel de corrosion.
- R_p : La résistance de polarisation.
- R_s : La résistance de la solution.
- R_{ct} : La résistance de transfert de charge.
- $R_{ct(i)}$: La résistance de transfert de charge en présence d'inhibiteur.
- $R_{ct(b)}$: La résistance de transfert de charge en absence d'inhibiteur.
- Q_{dl} : La capacité de la double couche.
- R_f : La résistance du film.
- Q_f : La capacité du film.
- EI : L'efficacité inhibitrice.
- I_{corr}^0 : La densité du courant de corrosion en absence d'inhibiteur.
- I'_{corr} : La densité du courant de corrosion en présence d'inhibiteur.
- C_{dl} : La capacité de la double couche.
- C_{inh} : La concentration d'inhibiteur.
- K : Le coefficient d'adsorption.
- n : L'intensité d'adsorption, reflétant la tendance de l'isotherme.
- a : Le coefficient d'attraction.
- ΔG° : Variation d'enthalpie libre standard (J/mol).
- R : Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
- T : Température (K).
- K_{ads} : La constante de distribution de sorption.
- R^2 : Le coefficient de corrélation.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	i
Résumé.....	ii
Abstract	iii
ملخص.....	iv
Liste des figures.....	v
Liste des photos.....	vi
Liste des tableaux.....	vii
Liste des SYMBOLES	viii
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Généralités et synthèse bibliographique sur la corrosion	3
1.1 Introduction :.....	4
1.2 Définitions générales.....	4
1.2.1 Le béton armé :	4
1.2.2 Les armatures en acier :	4
1.2.3 Passivation des armatures :	4
1.2.4 La corrosion :	5
1.3 La protection par les inhibiteurs de corrosion :	8
1.3.1 Classification des inhibiteurs de corrosion	9
1.4 Synthèse bibliographique:	11
1.4.1 Extraction des inhibiteurs verts & Milieux d'études :	11
1.4.2 La méthode du potentiel à circuit ouvert (PCO) :	13
1.4.3 Les méthodes de polarisation :	13

1.4.4 La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	15
1.4.5 Calcul de l'efficacité inhibitrice par mesures électrochimiques :	16
1.5 conclusion :	18
Chapitre 2 : Matériaux et méthodes	19
2.1 INTRODUCTION :	20
2.2. Matériaux :	20
2.2.1 Solution d'étude :	20
2.2.2 Acier utilisé :	20
2.2.3 L'inhibiteur étudié :	21
2.3. Méthodes électrochimiques :	22
2.3.1 Définition de la méthode :	22
2.3.2 Mesure du potentiel à circuit ouvert (PCO) :	23
2.3.3 Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	23
2.4. Isothermes d'adsorption :	23
2.4.1 Isotherme de Langmuir :	23
2.4.2 Isotherme de Freundlich :	24
2.4.3 Isotherme de Temkin :	25
2.4.4 Isotherme de Frumkin :	26
2.4 Paramètres thermodynamiques (K_{ads} et ΔG)	27
2.4 Conclusion :	30
Chapitre 3 : Résultats et interprétations.....	31
3.1 Introduction :	32
3.2 Résultats et discussion :	32
3.2.1 Potentiel à circuit ouvert (PCO) :	32

3.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :.....	33
3.3. Isothermes d'adsorption :	36
3.4. Conclusion :.....	39
Conclusion générale :	40
Bibliographie	41

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Tous les aciers ordinaires tendent à se dégrader lorsqu'ils sont soumis à des milieux corrosifs et en particulier à des environnements agressifs contenant les chlorures. La corrosion est la détérioration des matériaux par interactions physico-chimiques avec leurs environnements entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnée d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.).

Les mécanismes mis en jeu sont divers et conduisent à des formes différentes de corrosion. En fonction des conditions thermodynamiques, les métaux sont plus ou moins stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Néanmoins, si la vitesse de réaction de la corrosion est lente et si on emploie des techniques de protection adéquates, ils peuvent remplir la fonction prévue avec la durée de vie espérée.

Plusieurs études et recherches ont été menées afin de trouver des solutions pour lutter contre le phénomène de corrosion qui attaque les structures en béton armé et plus précisément les armatures enfoncées dans le béton.

Les inhibiteurs de corrosion ont connu une large application durant ces dernières décennies, toutefois ils doivent répondre aux critères suivants : être non toxiques, moins coûteux, disponibles et offrent une efficacité inhibitrice élevée.

Est-ce que l'Acide Ascorbique est un moyen de protection qui peut atteindre un taux d'inhibition suffisant afin de l'utiliser comme inhibiteur de corrosion des armatures? Est-il un inhibiteur qui répond aux critères ci-dessus ?

Notre projet d'étude présente une modeste contribution dans le domaine de la lutte contre la corrosion de l'acier par l'utilisation de l'acide ascorbique dans une solution simulant les pores du béton (SSPB) contaminés par les chlorures.

Afin d'étudier l'effet de ce produit vert sur le phénomène d'inhibition de la corrosion, la combinaison suivante a été retenue : acide ascorbique (inhibiteur), acier ordinaire (milieu de travail) et (SSPB) contenant 3% de NaCl (milieu environnant agressif).

Le présent travail est scindé en trois chapitres.

Le premier présente une étude bibliographique de la corrosion et les méthodes de prévention par l'utilisation des extraits à base d'inhibiteurs verts.

Le deuxième concerne le matériel et méthodes adoptées dans notre étude. Il décrit l'appareillage utilisé et les méthodes électrochimiques employées pour effectuer l'analyse de l'efficacité de l'inhibiteur retenu. L'étude de la nature d'adsorption des molécules inhibitrices ainsi que le modèle ajustant leur fixation ont été aussi abordés dans ce chapitre.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques étudiées tout en précisant l'isotherme d'adsorption le plus adéquat qui prédit la fixation des molécules inhibitrices.

Enfin, on achève ce modeste travail avec une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE 1:
GENERALITES ET SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE
SUR LA CORROSION

1.1 Introduction :

Le béton armé, à nos jours, est le matériau le plus utilisé au monde dans le domaine de la construction. Ce dernier est touché par la pathologie de la corrosion des armatures qui est connue depuis longtemps. L'importance économique de ce phénomène dans la vie quotidienne n'est plus à démontrer. Elle engendre des dégâts qui entraînent dans le monde des pertes qui se chiffrent chaque année à des milliards de dollars et sans méthodes de prévention et protection, ces chiffres peuvent être plus élevés. Selon une estimation prudente, un investissement de l'ordre de 100 milliards de dollars serait nécessaire afin de réhabiliter l'ensemble des ouvrages qui sont dégradés selon (Braun, et al., 1993). Parmi les méthodes de protection existante nous pouvons citer :

- Protection par revêtement,
- Protection électrochimique,
- L'utilisation des inhibiteurs naturels ou industriels.

Concernant notre projet d'étude, on va tester le pouvoir anti-oxydant d'inhibiteurs de corrosion, souvent présents dans des extraits de plantes vertes, dans une solution alcaline simulant la solution des pores du béton (SSPB) contaminée par les chlorures.

1.2 DEFINITIONS GENERALES

1.2.1 Le béton armé :

Le béton armé est un ensemble d'armatures en acier et de béton, ce dernier leur fournit une protection à la fois physique et chimique. La protection physique est assurée par le matériau constituant l'enrobage de la structure. La protection chimique quant à elle provient de la forte basicité du milieu ($\text{pH} > 12.5$) de la solution interstitielle contenue dans les pores du béton (Glass, et al., 1997)

1.2.2 Les armatures en acier :

Les armatures souvent utilisées pour renforcer le béton sont soit de l'acier doux ou de l'acier au carbone très susceptible à la corrosion. Des études récentes assez développées proposent l'utilisation d'armatures qui résistent à la corrosion telles que les aciers inoxydables ou encore des armatures en polymères renforcées de fibres ; mais ces armatures composites sont plus onéreuses que les armatures classiques. Pour l'heure, l'utilisation des aciers au carbone reste la solution privilégiée, en particulier pour un meilleur rapport qualité/prix. (Perier, et al., 2013) (Chakri, 2015)

1.2.3 Passivation des armatures :

Lors du coulage du béton, l'acier va se trouver noyé dans un milieu très basique (la solution interstitielle du béton d'un pH de l'ordre de 13) ce qui induit la formation autour de l'armature d'une couche extrêmement mince appelée couche de passivation. Cette dernière

est constituée principalement de composés d'oxyde ferrique ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et de magnétite (Fe_3O_4), la présence de cette couche n'arrête pas la réaction de corrosion ; mais elle la limite à quelques microns par année. (Abd El Haleem, et al., 2010)

1.2.4 La corrosion :

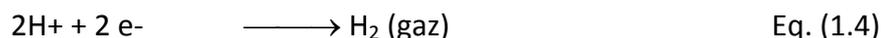
Le nom « corrosion » vient du latin « corroder » qui signifie ronger ou attaquer. En effet, la corrosion est une dégradation du matériau ou des propriétés (physicochimiques, mécaniques, etc.) par interaction chimique avec le milieu environnant.

La corrosion est un phénomène électrochimique qui se produit par la formation de piles à la surface de l'acier, dans lesquelles une des électrodes appelée « anode », se consomme au bénéfice de l'autre « cathode », qui reste intacte. L'électrolyte est constitué principalement d'eau (dans les milieux marins), plus ou moins conductrice et oxygénée. En pratique, ces piles se forment dès qu'il y a hétérogénéité à la surface de l'acier en formant des zones anodiques et cathodiques, dans lesquelles se produisent deux réactions électrochimiques élémentaires (oxydation et réduction). Exemple :

- L'oxydation de l'acier (assimilée ici à celle de la dissolution du fer)
- Réduction d'espèces oxydantes (oxygène dissous) présentes au sein de la solution :



Dans l'eau pure, les réactions cathodiques associées sont :



Les couches de produits de corrosion formées lors de la dégradation de l'acier dans de l'eau aérée agissent comme une barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau (Kurz, et al., 2002) (Lefrou, et al., 2009)

1.2.4.1 Les Causes de la corrosion

Dans la nature tous les métaux, à l'exception des métaux nobles tels que l'or (Au) et le platine (Pt), se présentent dans la nature sous forme d'oxydes et de sulfures métalliques. Cet état du point de vue thermodynamique est très stable. Cependant, l'énergie considérable fournie pour l'obtention des métaux de ces minerais fait que les métaux obtenus se trouvent dans un niveau énergétique élevé, ils sont thermodynamiquement instables. C'est pour cette raison que tous les métaux usuels ont tendance à retourner à leur état initial en énergie, cela se fait à l'aide du milieu environnant

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxydes mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux ou les alliages passivés (aciers inoxydables, les alliages d'aluminium). Cette forme de corrosion comprend au moins deux étapes, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation (Figure 1.1). (Athmani.S, 2013)

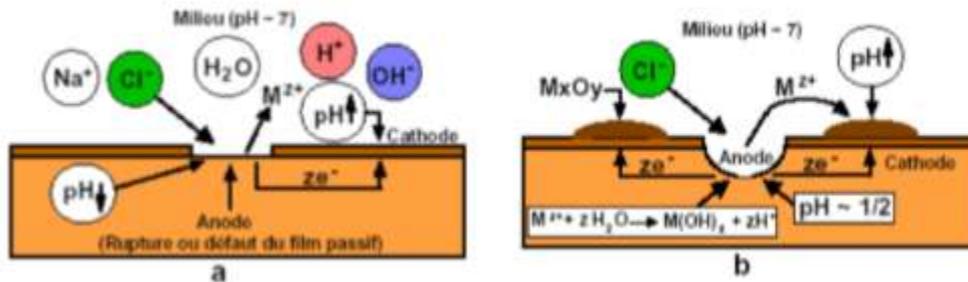


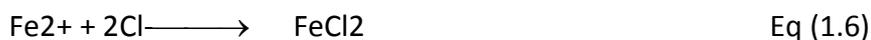
Figure 1.1. Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre (Beranger, et al., 1987)

Dans le site corrodé, la partie anodique de l'acier se dissout après son oxydation. Il s'ensuit alors une dissolution qui croît en profondeur, formant ainsi des piqûres et des cavernes. (Réaction anodique)



En fait, la surface des zones cathodiques (Zones passivées) devient plus importante par rapport à la surface des zones anodiques, les ions Cl^{-} réagissent avec les ions Fe^{2+} pour former du chlorure de fer.

(Réaction cathodique) :



1.2.4.2 Lutte contre la corrosion

Différentes mesures sont prises pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive due à la corrosion. La protection la plus fiable immédiate est la prévention à la corrosion par le choix des métaux ou alliages résistants aux milieux agressifs. La protection contre la corrosion doit être considérée, dès la phase de conception du projet en question, pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie.

La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation. Il existe plusieurs techniques de protection.

1.2.4.3 Les méthodes de protection contre la corrosion des armatures

L'organigramme suivant décrit les méthodes de protection les plus répandus contre la corrosion des aciers:

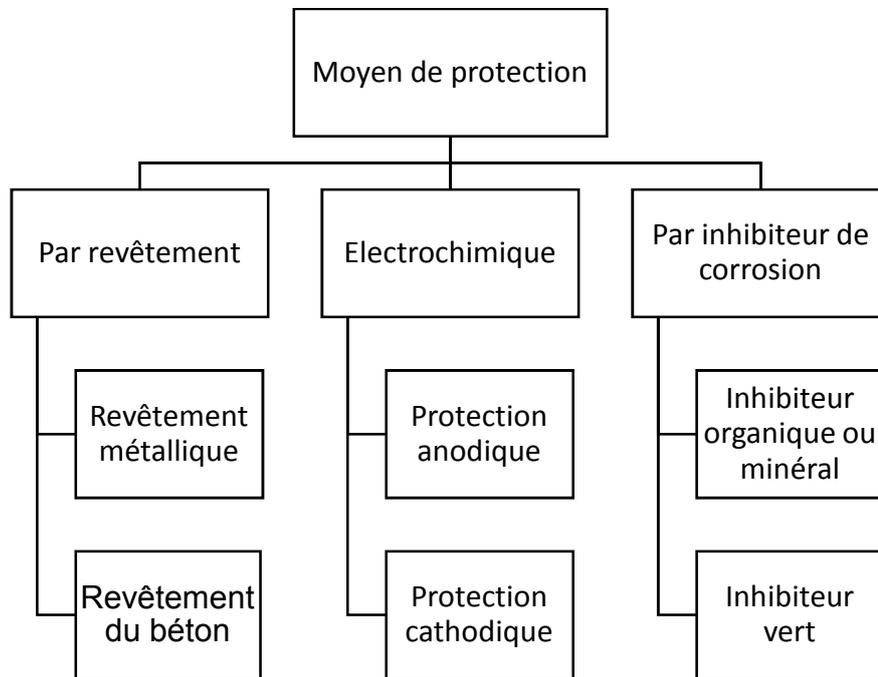


Figure 1.2 : Organigramme décrivant les modes de protection contre la corrosion des aciers

Parmi toutes les méthodes citées pour lutter contre la corrosion des armatures dans le béton, la nouvelle application qui a prouvé une efficacité remarquable pendant ces dernières décennies, s'avère l'introduction des inhibiteurs de corrosion.

1.3 LA PROTECTION PAR LES INHIBITEURS DE CORROSION :

La définition d'un inhibiteur donnée par National Association of Corrosion Engineers (NACE) est : «toute substance qui lorsqu'elle est ajoutée en faible concentration à un environnement retarde la réaction de corrosion». (Constantin, 2011)

La protection de la surface du matériau par un inhibiteur de corrosion peut être permanente ou temporaire suivant la nature de l'adsorption.

L'inhibiteur doit obéir à plusieurs exigences telle que la diminution de la vitesse de corrosion en affectant les caractéristiques physiques; une bonne efficacité inhibitrice même à faible concentration et une stabilité en présence des autres constituants du milieu/aux différentes températures d'utilisation. L'inhibiteur utilisé doit également être compatible avec les normes et réglementations en vigueur surtout celles liées à la toxicité, qui sont très strictes.

Le choix d'un inhibiteur de corrosion à des fins pratiques suppose la connaissance de son mécanisme d'action.

1.3.1 Classification des inhibiteurs de corrosion

De nombreuses substances présentent une action inhibitrice, elles sont classées selon plusieurs critères :

- Leurs compositions chimiques ;
- Leurs modes d'actions ;
- La nature électrochimique du processus ;

1.3.1.1 Selon leurs compositions chimiques :

- **Les inhibiteurs organiques** : ils représentent une classe très importante d'inhibiteurs de corrosion. Leurs efficacités sont liées à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée. Parmi les inhibiteurs organiques, on peut citer : Benzoate de sodium, Benzotriazole, Nitrite de dicycloexylamine,... (Hassoune, 2018)
- **Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)** : ils sont généralement utilisés en milieu alcalin. Plus rarement en milieu acide. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les inhibiteurs inorganiques les plus fréquemment utilisés. De nos jours, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé à cause de leurs conséquences sur l'environnement. (Sail, 2013)
- **Les inhibiteurs verts** : Les inhibiteurs verts sont souvent des huiles ou bien des extraits obtenus à partir des plantes : des écorces, des racines, des feuilles, des graines, contiennent souvent les phénols, les hydrocarbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones (Sebouai, et al., 2017)

Dans notre étude, nous nous sommes intéressées à l'utilisation d'un inhibiteur vert qui est l'acide ascorbique (vitamine C) se trouvant généralement dans les citrons, utilisé comme mode de protection contre la corrosion des armatures dans un milieu simulant les pores du béton contaminé par les chlorures.

1.3.1.2 Selon leur mode d'action

- **Les inhibiteurs d'adsorption** : Ils se basent sur deux types de liaisons électrostatiques : physique (physisorption) et chimique (chimisorption). (Quraishi, et al., 2010)
- **Les inhibiteurs passivants** : Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface du métal et les molécules inhibitrices. Ils sont également incorporés dans les couches barrières. Ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité (Quraishi, et al., 2010)

1.3.1.3 Selon la nature électrochimique du processus

- **Les inhibiteurs anodiques :** Ils sont très nombreux. Il s'agit de substances inorganiques comme les orthophosphates, les silicates et les chromates. Leur mode d'action consiste à déplacer le potentiel de corrosion du matériau vers des valeurs plus nobles afin d'obtenir un film passif protecteur sur l'anode (Elmouwahidi, et al., 2012)

Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable si la teneur en inhibiteur est progressivement abaissée, la surface métallique n'est plus entièrement couverte et fonctionnera comme une anode. Une combinaison dangereuse se forme en conduisant une corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur sera plus néfaste que bénéfique. C'est pourquoi les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux.

- **Les inhibiteurs cathodiques :** L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles.

Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant ainsi des films adhérents et compacts. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins, des combinaisons d'arsenic. Leur mode d'action les rend utiles dans les environnements très acides.

- **Les inhibiteurs mixtes :** Ces inhibiteurs peuvent à la fois bloquer les sites de réaction anodique et cathodiques. Seuls quelques-uns des inhibiteurs mentionnés ci-dessus peuvent devenir pleinement effectifs en liaison avec l'oxygène dissous ou avec les sels de calcium. L'ajout simultané de deux inhibiteurs peut donner comme résultat la croissance d'effet inhibiteur et peut aussi éliminer aux faibles concentrations, le risque de la corrosion par piqûres. Un tel inhibiteur consiste souvent en une combinaison d'agent oxydant (comme le nitrate ou les chromates) et d'un agent non oxydant (mais qui précipite comme orthophosphate ou silicate). Des exemples de tels inhibiteurs sont le mélange nitrate/benzoate, qui est l'inhibiteur le plus répandu et efficace pour les radiateurs d'automobile et le mélange orthophosphate/chromate, qui est très performant même en eau salée. Dans d'autres cas, l'inhibiteur mixte est un mélange entre un inhibiteur cathodique et un inhibiteur anodique, tels que les polyphosphates et chromate.

1.4 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE :

1.4.1 Extraction des inhibiteurs verts & Milieux d'études :

Le Tableau 1.1 résume les quelques travaux effectués durant les dix dernières années traitant les inhibiteurs verts. L'extraction de produits verts utilisant différentes plantes : *A. djalensis*, *P. juliflora*, *R. communis*, gluten de la farine de maïs, Déchets de canne de sucre, Algues, Réglisse, Thé vert, Gingembre, montre l'existence d'éléments phénoliques et flavonoïdes à fort pouvoir antioxydant comme Gingerol, Glycyrrhizin, Licochalcone et Glabridin....

Ces études montrent que ces inhibiteurs sont testés, soit dans des milieux simulant les pores du béton (Eau distillée + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation + différentes concentrations de NaCl) ou bien dans des mortiers et/ou bétons placés dans un milieu contenant NaCl à la concentration de l'eau de mer.

Tableau 1.1 : Modes d'extraction des inhibiteurs verts.

Référence	Inhibiteur utilisé	Mode d'extraction	Analyse chimique & molécules	Milieu d'étude
(Okeniyi, et al., 2014)	<i>A. djalensis</i>	Un extrait obtenu à l'aide de méthanol, après séchage et broyage des feuilles d' <i>Adjalensis</i>	—	Béton 35 g/l NaCl
(Saker, et al., 2015)	L'acide tétraphosphorique	TPA	—	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation 1,5 g/l + 30 g/l NaCl
(Palanisamy, et al., 2016)	<i>P. juliflora</i>	Chauffage au Reflux 6h Avec du méthanol évaporation et filtration	—	Béton 35 g/l NaCl
(Palanisamy, et al., 2018)	<i>R. communis</i>	Chauffage au Reflux 6h Avec du méthanol évaporation et filtration	—	Béton 35 g/l NaCl
(Zhang, et al., 2019)	gluten de la farine de maïs	<ol style="list-style-type: none"> 1) Broyage et criblage des matières premières 2) Homogénéisation à l'eau distillée 3) Ajout de l'acétone 10%, puis centrifugation. 4) Précipitants solubles dans l'éthanol 70% et séparés par centrifugation 	Asparagine Glutamic- acid Serine Histidine Glycine Threonine Arginine Alanine Tyrosine Cysteine	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ à saturation 1,5 g/l + 30 g/l NaCl

		5) Traitement du résultant avec NaOH 0,1 M 6) Extraction d'alcalins à 60°C.	Valine Methionine Phenylalanine Isoleucine Leucine Lysine Proline	
(Liu, et al., 2019)	Gingembre	Passage et tamisage à 1.25 mm et séchage à 60°C	Gingerol	Ca(OH) ₂ à saturation 1,5 g/l + 0,585 g/l NaCl / jours durant 10 jours
(Liu, et al., 2019)	Algue	Passage et tamisage à 0.63 mm et séchage à 60°C	Sodium alginate	Ca(OH) ₂ à saturation 1,5 g/l + 0,585 g/l NaCl / jours durant 10 jours
(Yaro, et al., 2019)	Déchets de canne de sucre	—	—	Béton 35 g/l NaCl
(Alibakhshi, et al., 2019)	Réglisse perse	—	Glycyrrhizin, Licochalcone, Glabridin	Solution à 35 g/l NaCl
(Pradipta, et al., 2019)	Thé vert	1) Extraction Thé vert dans l'eau chaude(10 g/100 ml) 2) Filtration	—	Mortier 30 g/l NaCl
(Wang, et al., 2019)	Gingembre & Algues	3) Séchage à 60°C 4) Tamisage à 1.25 mm 5) Les poudres obtenues sont mises en solution à un dosage de 6 % dans 0,1 Mol/l de NaOH.	Gingerol Cyclocurcumine	Mortier 80g/l NaCl

1.4.2 La méthode du potentiel à circuit ouvert (PCO) :

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte. Il est référé par rapport à une électrode au calomel saturé.

E_{corr} est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des courbes de polarisation, et des diagrammes d'impédance électrochimique (Muthukrishnan, et al., 2013).

Le tableau 1.2 résume les résultats des travaux qui ont utilisé le Potentiel à circuit ouvert (PCO) pour mesurer la corrosion. Ces résultats nous montrent que lorsque le milieu testé est contaminé aux chlorures et sans inhibiteur le Potentiel de circuit ouvert (PCO) est plus petit qu'un milieu avec chlorures et avec inhibiteur.

Tableau 1.2 : Synthèse de quelques travaux effectués sur les inhibiteurs verts en utilisant le Potentiel de circuit ouvert (PCO)

Référence	Concentration de NaCl et en inhibiteur		Durée essai (s)	(PCO) la fin de l'essai (mV)
(Saker, et al., 2015)	Sans inhibiteur	3 % NaCl	25min	-567,9
	$10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (TPA)			-439,3
(Yaro, et al., 2019)	Sans inhibiteur	Béton partiellement immergé dans l'eau 3.5% NaCl	24 semaines	-400
	17 % (Déchets de canne de sucre)			-280
	Sans inhibiteur	Béton totalement immergé 3.5% NaCl	24 semaines	-420
	8 % (Déchets de canne de sucre)			-330

1.4.3 Les méthodes de polarisation :

Cette méthode permet aussi de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple. (Yurt, et al., 2006)

1.4.3.1 La mesure de la polarisation linéaire :

Le Tableau 1.3 synthétise les travaux effectués durant les dix dernières années utilisant les inhibiteurs verts, le paramètre (I_{corr}) permet ici de quantifier le niveau de corrosion, plus le (I_{corr}) est faible plus la corrosion est moindre. Un (I_{corr}) > 1 représente un niveau de corrosion élevé, or $0,1 < I_{corr} < 1$ représente un taux de corrosion modéré jusqu'à élevé et in fini un (I_{corr}) < $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ représente un état passivé des armatures (Sail, 2013), (Hassoune, 2018).

Tableau 1.3: Synthèse de quelques travaux effectués sur les inhibiteurs verts en utilisant la méthode de polarisation linéaire.

Référence	Inhibiteurs étudiés	Concentration de NaCl et en inhibiteur		Durée essai (s)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
(Zhang, et al., 2019)	Extrait de gluten de la farine de maïs (EGFM)	Sans inhibiteur	3% NaCl	02 à 04 heures	21,03
		1,0 mmol/l (EGFM)			4,14
		1,77 mmol/l (Glutamic acid)			6,45
		0,88 mmol/l (Proline)			9,15
		1,93 mmol/l (Leucine)			7,73
(Yaro, et al., 2019)	Déchets de canne à sucre (bagasse)	Sans inhibiteur	Béton exposé à l'air 3,5% NaCl	24 semaines	0,16
		8 %			0,07
		11 %			0,13
		14 %			0,04
		17 %			0,11
		Sans inhibiteur	Béton partiellement immergé 3,5% NaCl	24 semaines	0,73
		8 %			0,13
		11 %			0,27
		14 %			0,13
		17 %			0,24
		Sans inhibiteur	Béton totalement immergé 3,5% NaCl	24 semaines	0,98
		8 %			0,34
		11 %			0,76
		14 %			0,69
		17 %			0,81
(Liu, et al., 2019)	Extrait de gingembre et Extrait des algues	Sans inhibiteur	SSPB + 0,1 M NaCl	10 jours	7,00
		1% Extrait gingembre			1,40
		2 % Extrait gingembre			0,38
		3 % Extrait gingembre			0,44
		1% Extrait d'algue			0,70
		2 % Extrait d'algue			0,80

SSPB : Solution Simulant les Pores du Béton.

1.4.3.2 La méthode de polarisation potentiodynamique :

Elle repose sur la variation de façon continue du potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine anodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine cathodique et en enregistrant pour chaque valeur du potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante. Elle commence d'un point du domaine cathodique et elle balaye toutes les valeurs du potentiel tout en passant par le point 0 et revient au point de départ.

Le tableau 1.4 montre une synthèse sur les travaux que nous avons choisis utilisant les inhibiteurs verts, souvent les extraits de ces produits sont mixtes.

Tableau 1.4 : Synthèse de quelques travaux effectués sur les inhibiteurs verts utilisant la méthode de polarisation potentiodynamique.

Référence	Concentration de NaCl et en inhibiteur		Balayage potentiel (mV)	Densité de courant I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Nature de l'inhibiteur
(Palanisamy, et al., 2016)	Blanc	3,5 % NaCl	± 85	650	Inhibiteur mixte
	25 ppm (P.Juliflora)			478	
	50 ppm (P.Juliflora)			412	
	100 ppm (P.Juliflora)			318	
(Palanisamy, et al., 2018)	Blanc	3,5 % NaCl	± 85	663	Inhibiteur mixte
	25 ppm (R.Communis)			418	
	50 ppm (R.Communis)			385	
	100 ppm (R.Communis)			318	
(Alibakhshi, et al., 2019)	Blanc	3,5 % NaCl	± 200	18.6 ± 0.4	Inhibiteur mixte
	200 ppm (la réglisse de Perse)			6.7 ± 0.3	
	400 ppm (la réglisse de Perse)			5.3 ± 0.3	
	600 ppm (la réglisse de Perse)			4.6 ± 0.2	

1.4.4 La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique transitoire, qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires du processus électrochimique global, se déroulant à l'interface électrode/électrolyte qui y prennent place en termes de circuits électriques équivalents. Ces circuits ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode.

Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption,) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité, ...) qui sont placés en parallèle et/ou en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents.

Le tableau 1.5 montre une synthèse de quelques travaux effectués sur les inhibiteurs verts utilisant la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Tableau 1.5 : Synthèse de quelques travaux effectués sur les inhibiteurs verts utilisant la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE):

Référence	Concentration de NaCl et en inhibiteur		R_s (Ω)	R_{ct} ($K\Omega$. cm^2)	Q_d ($\mu Sn\Omega^{-1} cm^{-2}$)	R_f ($K\Omega$. cm^2)	Q_f ($\mu Sn\Omega^{-1} cm^{-2}$)	Circuits
(Palanisamy, et al., 2016)	Blanc	3,5 % NaCl	-	0,11	248	-	-	
	25 ppm P.Juliflora		-	0,17	225	-	-	
	50 ppm P.Juliflora		-	0,19	216	-	-	
	100 ppm P.Juliflora		-	0,22	204	-	-	
(Palanisamy, et al., 2018)	Blanc	3,5 % NaCl	-	0,05	248	-	-	
	25 ppm R.Communis		-	0,06 9	225	-	-	
	50 ppm R.Communis		-	0,07 4	216	-	-	
	100 ppm R.Communis		-	0,09 9	204	-	-	
(Zhang, et al., 2019)	Blanc	3% NaCl	0,0264	1,14 1	-	-	-	
	1,0 mmol/l (EGFM)		0,0406	8,16 4	-	-	-	
	1,77 mmol/l (Glutamic acid)		0,0240	3,74 4	-	-	-	
	0,88 mmol/l (Proline)		0,0186	2,33 2	-	-	-	
	1,93 mmol/l (Leucine)		20.69	2999	-	-	-	
(Alibakhshi, et al., 2019)	Blanc	3.5% NaCl	-	0,81 0	1218.2	-	-	
	200 ppm PL		-	14,6 5	120.6	0,07 5	64.5	
	400 ppm PL		-	13,9 5	99.3	0,80 2	144.2	
	600 ppm PL		-	35,4 2	130.1	1,82 2	91.1	

(EGFM) : Extrait de Gluten de la Farine de Maïs

1.4.5 Calcul de l'efficacité inhibitrice par mesures électrochimiques :

La mesure de l'efficacité inhibitrice peut se faire par les méthodes de polarisation à partir de l'équation suivante : (Şahin, et al., 2003)

$$EI(\%) = \frac{I_{corr}^0 - I'_{corr}}{I_{corr}^0} \times 100 \quad \text{Eq (1.10)}$$

Où I_{corr}^0 et I'_{corr} sont les densités de courant de corrosion en l'absence et en présence de l'inhibiteur, respectivement

La mesure de l'efficacité inhibitrice peut se faire aussi par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) à partir de l'équation suivante (Ashassi-Sorkhab., et al., 2005) et (Hassoune, 2018).

$$EI(\%) = \frac{R_{ct(i)} - R_{ct(b)}}{R_{ct(i)}} \times 100 \quad \text{Eq (1.11)}$$

Où $R_{ct(i)}$ et $R_{ct(b)}$ sont les résistances de transfert de charge en présence et en absence de l'inhibiteur, respectivement

Une synthèse de quelques travaux utilisant les inhibiteurs verts et leurs efficacités inhibitrices est donnée dans le tableau 1.6. Selon ce tableau ces produits peuvent offrir des efficacités inhibitrices parfois supérieures à 90 %.

Tableau 1.6 : Synthèse des différents travaux effectués sur des inhibiteurs verts et leurs efficacités inhibitrices.

Référence	Concentration de NaCl et en inhibiteur	Efficacité inhibitrice (EI%)	Méthodes utilisées
(Okeniyi, et al., 2014)	Béton immergé dans une solution 3,5% (NaCl) (0,0833 ; 0,1667 ; 0,25 ; 0,3333 et 0,4167)% Anthocleistadjalensis	C=0.4167% EI= 98%	(PCO) et (PL).
(Saker, et al., 2015)	NaCl à 3% (5.10 ⁻⁵ ; 10 ⁻⁴ ; 5.10 ⁻⁴ ; 10 ⁻³) mol.L ⁻¹ de TPA	C=10 ⁻³ mol.L ⁻¹ EI=88%	(PCO) et (SIE).
(Palanisamy, et al., 2016)	3,5% NaCl (25 ; 50 et 100) ppm P.Juliflora	C=100 ppm EI=51%	(SIE) et(PSD)
(Palanisamy, et al., 2018)	3,5% NaCl (25 ; 50 et 100) ppm R.Communis	C=100 ppm EI=52%	(SEI) ; (PSD) et (PCO)
(Zhang, et al., 2019)	SSDB+ 3% NaCl C(EGMF)= 1,0 mmol/l C(Glutamic acid)= 1,77 mmol/l C(Proline)= 0,88 mmol/l	EI = 86,02 % EI = 69,52 % EI = 51,07 %	(SIE)

	C(Leucine) = 1,93 mmol/l	EI = 61,09 %	
(Liu, et al., 2019)	(SSPB) +NaCl)ajouté 0,01 mol / L par jour pendant 10 jours		(SIE) ; (PSD) et(PL)
	1, 2 et 3% extrait de gingembre	C=3% ; EI = 93,7%	
	1,2 et 3 % extrait d'algues	C=3% ; EI = 88,6%	
(Yaro, et al., 2019)	3,5% de NaCl (8, 11, 14 et 17) ppm de Déchets de canne à sucre	C=17 ppm EI=94,74%	(PCO) et (PSD)
(Alibakhshi, et al., 2019)	3,5% de NaCl (200 ; 400 et 600) ppm	C=400 ppm et EI=98,8%	(SIE) et (PCO)
(PCO) : Potentiel à circuit ouvert ; (PSD) Polarisation potentio-dynamique ; (SIE) Spectroscopie d'impédance électrochimique ; (PL)Polarisation linéaire. (EGFM) : Extrait de Gluten de la Farine de Maïs			

1.5 CONCLUSION:

La corrosion est un phénomène qui touche les constructions au voisinage des milieux marins. D'un point de vue chimique, elle se manifeste par l'attaque des ions chlorures. Plusieurs méthodes sont utilisées pour tenter de prévenir cette réaction.

Ce chapitre contient une synthèse bibliographique de quelques articles relatifs à l'étude de l'efficacité des inhibiteurs verts et de leurs modes d'extraction. Les résultats présentés montrent une efficacité inhibitrice des inhibiteurs verts allant jusqu'à 98,8%. De plus, les propriétés des inhibiteurs verts : disponibles, peu coûteux et surtout non-toxiques, les rendent particulièrement adaptés à ce genre d'usage.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les méthodes expérimentales utilisées pour caractériser l'inhibiteur étudié : l'acide ascorbique (vitamine C). Il s'agit de l'analyse électrochimique tout en introduisant les isothermes d'adsorption.

CHAPITRE 2:
MATERIAUX ET METHODES

2.1 INTRODUCTION :

Dans ce chapitre nous allons présenter les méthodes utilisées dans cette étude afin de définir le pouvoir inhibiteur de l'acide ascorbique dans une solution simulant les pores du béton (SSPB) en présence de chlorures.

Nous avons procédé à l'évaluation de l'inhibition de la corrosion de l'acier par l'acide ascorbique (vitamine C) inhibiteur vert souvent présent dans les agrumes et leurs écorces.

Dans cette optique, nous avons procédé à des mesures électrochimiques en utilisant le matériel nécessaire présent au laboratoire EOLE au niveau de l'équipe durabilité et vieillissement des matériaux.

2.2. MATERIAUX :

2.2.1 Solution d'étude :

Le tableau 2.1 monte la composition de la solution d'étude qui est une solution simulant les pores du béton (SSPB).

Tableau 2.1 : Composants de la (SSPB) (Sail, 2013), (Hassoune, 2018)

Composant	Ca(OH) ₂	NaOH	KOH	CaSO ₄ 2H ₂ O
Dosage (g/L)	2	0,4	0,56	0,27

2.2.2 Acier utilisé :

Les échantillons d'acier utilisés dans cette étude sont découpés à une longueur de 10 cm à partir d'armatures de haute adhérence de diamètres 8mm. Ces armatures sont ensuite nettoyées à la brosse métallique pour enlever toutes traces de rouille (cf. photo 2.1). Afin de favoriser la passivation de ces échantillons, ils seront immergés dans (SSPB) au moins quinze jours (Hassoune, 2018)



Photo2.1 : Les échantillons en acier retirés de la solution neutre.

Une fois les barres d'aciers passivées, une couche de 5 cm de résine époxy est enduite au centre en laissant une surface de $3,06 \text{ cm}^2$ en bas qui sera exposée à la (SSPB) contaminés aux chlorures, tandis que la partie supérieure restante va servir pour la connexion électrique des barres avec le Potentiostat/Galvanostat. (cf. photo 2.2 & 2.3)



Photo2.2 : Préparation de la barre

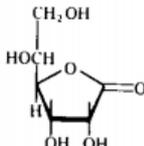


Photo2.3 : les échantillons prêts

2.2.3L'inhibiteur étudié :

Dans cette étude, nous avons choisi l'acide ascorbique connu sous le nom de vitamine C, un produit que nous pouvons trouver et extraire dans les légumes (piment, poivron, chou) et fruits (agrumes, cassis, Kiwi, goyave,) ou plante le persil ... Afin de tester l'efficacité de cet inhibiteur, des concentrations d'acide ascorbique sont ajoutées à la (SSPB) contaminée avec 3% de NaCl. Le tableau 2.2 donne quelques caractéristiques de l'acide ascorbique.

Tableau 2.2 : Caractéristiques de l'inhibiteur d'étude

Inhibiteur	Acide Ascorbique
Désignation	Vitamine C
Structure chimique	 <p>[Sekine, et al., 1988]</p>
Masse molaire	176,12 g/mol
Densité	$1,65 \text{ g/cm}^3$ à 20°C

Le rôle antioxydant de l'acide ascorbique découle de ses propriétés réductrices. C'est le plus puissant des antioxydants hydrosolubles. Il est capable de réagir directement avec les espèces réactives oxygénées et azotées. Il réduit l'anion superoxyde sous forme acide ou basique (Renaud, 2003)

2.3. METHODES ELECTROCHIMIQUES :

2.3.1 Définition de la méthode :

Cette méthode nécessite un appareillage bien spécifique qui comprend, une cellule conventionnelle à trois électrodes, contenant une grille de Titane comme contre électrode (CE), une électrode au calomel saturé (SCE) comme électrode de référence et l'acier utilisé comme électrode de travail ; ces trois paramètres sont nécessaires pour lancer les mesures électrochimiques (cf. figure 2.1).

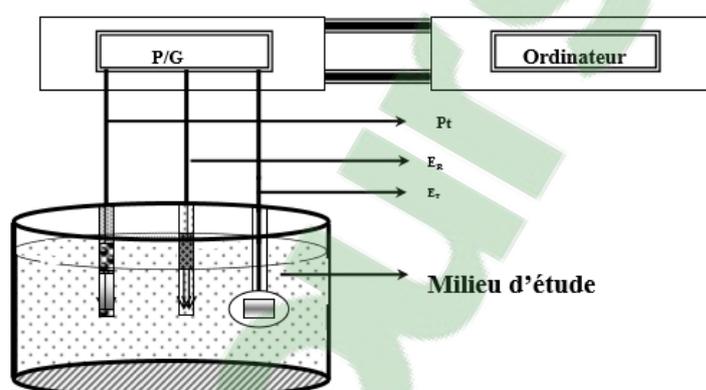


Figure 2.1: Montage électrochimique (Dob, 2018)

Pour effectuer les essais électrochimiques, nous avons utilisé un Potentiostat/Galvanostat (PGZ 402) équipée d'un ordinateur, ce qui permet l'acquisition des données électrochimiques. Ces derniers sont traités et enregistrés automatiquement grâce au logiciel "Volta -Master 4.

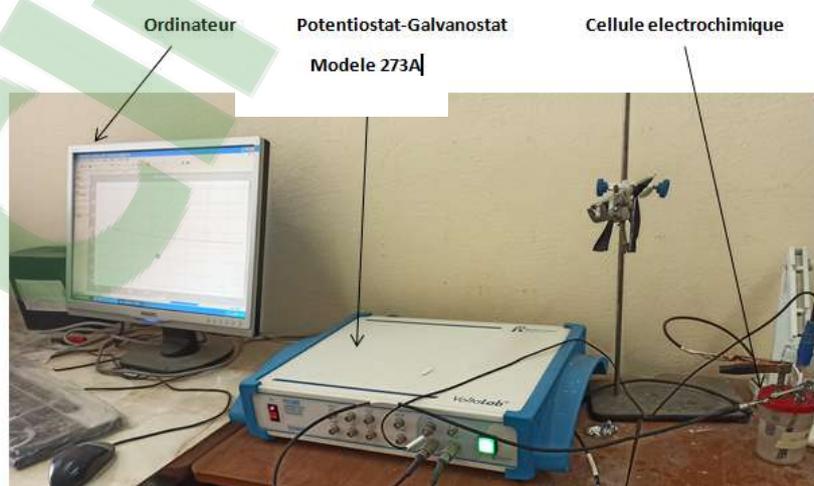


Photo2.4: Potentiostat/Galvanostat piloté par ordinateur**2.3.2 Mesure du potentiel à circuit ouvert (PCO):**

La mesure du potentiel à circuit ouvert est l'une des techniques électrochimiques les plus simples permettant de suivre l'évolution du potentiel d'un matériau immergé dans un milieu. Elle consiste à mesurer la différence de potentiel entre le matériau lui-même et une électrode de référence. La mesure a été effectuée en continu pendant 2 minutes.

2.3.3 Mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les mesures de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été effectuées sur une plage de fréquence allant de 100 kHz à 50 mHz, avec une variation d'amplitude de 10 mV. Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_t) ont été obtenues à partir de l'analyse des diagrammes de Nyquist, en ajustant un modèle de circuit électrique équivalent.

2.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION :

La relation, à une température donnée, entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et l'activité de cette espèce dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec le matériau s'appelle l'isotherme d'adsorption (Sail, 2013).

L'influence des inhibiteurs sur la concentration d'adsorption des aciers peut être étudiée au moyen de différents modèles d'isothermes classiques comme : Langmuir, Frumkin, Temkin et Freundlich....

2.4.1 Isotherme de Langmuir :

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante. (Landolt, 1993)

L'isotherme de Langmuir décrit l'adsorption de l'adsorbat (A) à la surface de l'adsorbant (S), prouvant que l'adsorption est proportionnelle à la concentration et à la fonction de l'inhibiteur. Sites d'adsorptions inoccupées ($1-\theta$).

L'établissement de cette loi est fait à partir de certaines hypothèses appelées hypothèses de Langmuir (Sail, 2013) qui sont:

- Le nombre de sites d'adsorption à la surface du solide est fixe et le recouvrement du solide s'effectue en couche mono moléculaire,
- L'enthalpie d'adsorption est identique pour chaque site d'adsorption,
- A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption.

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule (Dob, 2018)

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad \text{Eq. (2.1)}$$

D'où :

K_{ads} : coefficient d'adsorption ;

C_{inh} : la concentration de l'inhibiteur ;

θ : le taux de recouvrement de l'inhibiteur sur les sites de corrosion ;

La figure 2.2 présente le modèle d'adsorption de Langmuir, qui nous donne le coefficient K d'adsorption déduit par l'inverse de la valeur obtenu de l'intersection de la droite avec l'axe d'ordonnée qui présente (C_{inh}/θ) en fonction de la concentration de l'inhibiteur (Faustin, 2013).

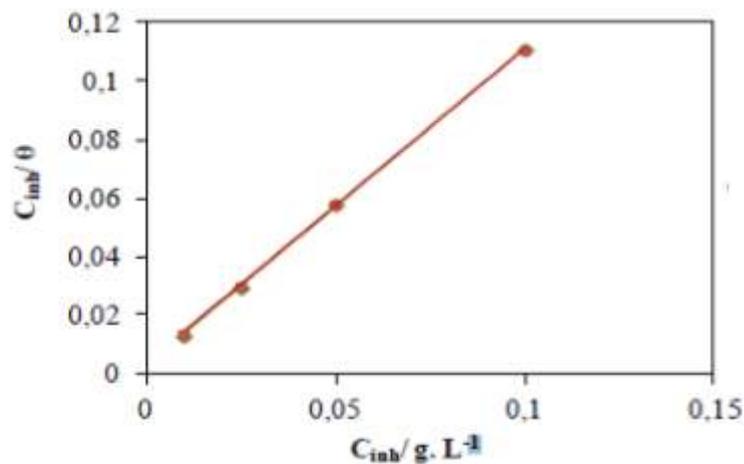


Figure 2.2: Courbe de l'adsorption de l'inhibiteur selon le modèle de Langmuir (Faustin, 2013)

2.4.2 Isotherme de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich et Travers a une origine purement empirique. En effet, contrairement à Langmuir qui suppose que l'enthalpie d'adsorption des fluides sur les solides est une constante avec le taux de recouvrement de la surface du solide. (Sail, 2013)

Freundlich a posé une équation de la forme logarithmique entre le taux de recouvrement et la concentration de l'inhibiteur : (Benali, 2007)

$$\ln \theta = \ln(K_{ads}) + n \ln(C_{inh}) \quad \text{Eq. (2.2)}$$

D'où :

n : intensité d'adsorption, reflétant la tendance de l'isotherme (Zarrouki, 1990)

$2 < n < 10$ l'adsorption est importante.

$0,5 < n < 2$ l'adsorption est faible.

$n < 0,5$ l'adsorption est très difficile.

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur ;

θ : Le taux de recouvrement de l'inhibiteur ;

K_{ads} : la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur ;

La figure 2.3 montre l'isotherme d'adsorption type Freundlich.

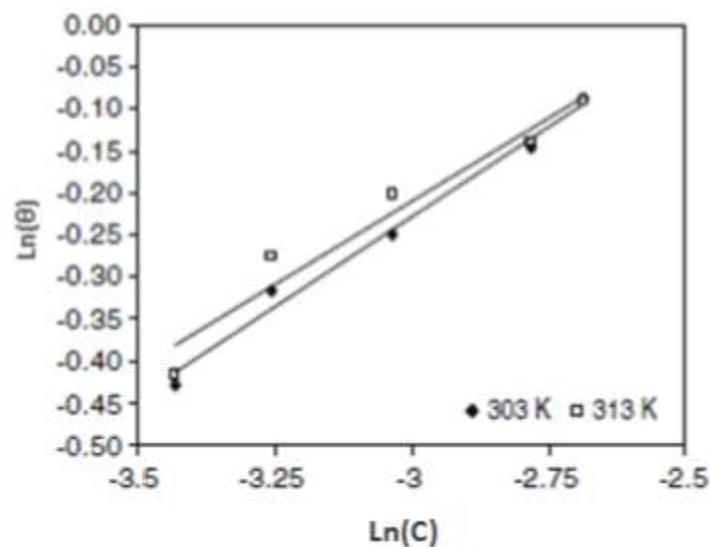


Figure 2.3 : La courbe de l'adsorption de l'inhibiteur selon l'isotherme de Freundlich (Badiea, et al., 2008)

2.4.3 Isotherme de Temkin :

L'énergie adsorbée par l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement. Toutefois, il y a attraction ou répulsion entre les substances adsorbées à la surface.

De cette équation, Temkin a donné l'équation qui permet le tracé du graphe (Nwabanne, et al., 2012).

$$\theta = \frac{-2,303 \cdot \text{Log}(K_{ads})}{2a} - \frac{2,303 \cdot \text{Log}(C_{inh})}{2a} \quad \text{Eq. (2.3)}$$

Avec :

a : le coefficient d'attraction ;

a > 0 cela indique qu'il y a une attraction latérale entre les molécules absorbantes et le métal;

a < 0 cela indique qu'il y a une répulsion (Azooz, 2012);

θ : le taux de recouvrement de l'inhibiteur;

K_{ads} : la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur ;

La Figure 2.4 montre l'isotherme d'adsorption type Temkin.

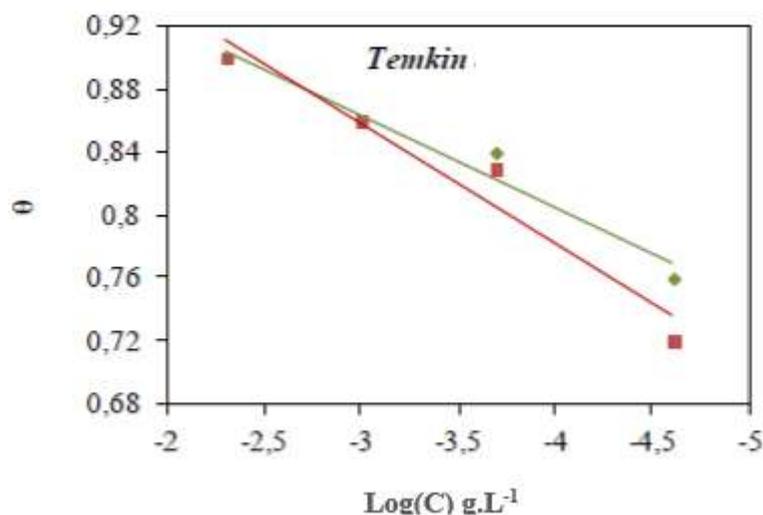


Figure 2.4 : Courbe de l'adsorption de l'inhibiteur selon le modèle de Temkin (Faustin, 2013).

Selon la courbe de Temkin, la pente de cette droite représente le coefficient d'attraction (a).

Le coefficient (K_{ads}) a été représenté par l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées (θ).

2.4.4 Isotherme de Frumkin :

Frumkin montre la variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration sous la forme de l'équation suivante : (Benali, 2007)

$$\text{Log}\left[C_{inh} \cdot \left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\right] = 2,303 \times \text{Log}(K_{ads}) + 2 \cdot a \cdot \theta \quad \text{Eq. (2.4)}$$

Où :

C_{inh} : concentration de l'inhibiteur ;

θ : Le taux de recouvrement de l'inhibiteur ;

K_{ads} : la constante d'équilibre d'adsorption de l'inhibiteur ;

a : paramètre d'interaction qui lie la variation de l'énergie d'adsorption en fonction de taux de recouvrement,

$a > 0$: les interactions entre deux espèces à la surface sont attractives;

$a < 0$: les interactions sont répulsives

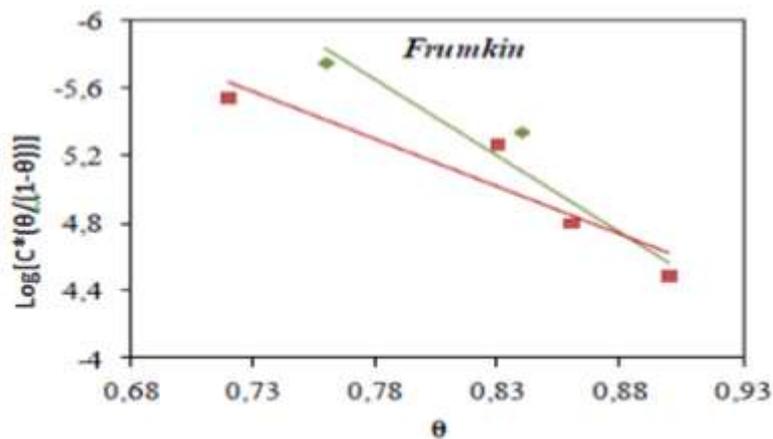


Figure 2.5 : Courbe de l'adsorption de l'inhibiteur selon le modèle de Frumkin (Faustin, 2013)

2.4 PARAMETRES THERMODYNAMIQUES (K_{ADS} ET ΔG)

L'enthalpie libre standard ΔG a une relation directe avec le coefficient d'équilibre d'adsorption K_{ads} . Ce dernier est obtenu par les différents modèles d'isotherme d'adsorption et ΔG est obtenu par la formule suivante :

$$\Delta G = -2,303 \times R \times T \times \text{Log}(55,5 \times K_{ads}) \quad \text{Eq. (2.5)}$$

Où : R est la constante de gaz, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$;

T : la température absolue (Kelvin) ;

La valeur constante de 55,5 est la concentration d'eau dans la solution exprimée en Mol.

Lorsque les valeurs de ΔG sont de l'ordre -20 kJ mol^{-1} on peut conclure que la réaction est spontanée de type physique, si elle est d l'ordre de -40 kJ mol^{-1} on déduit de la réaction est spontanée de type chimique. Si la valeur de ΔG est supérieure à -20 kJ mol^{-1} et inférieure à -40 kJ mol^{-1} , Cela indique que l'adsorption est ni physique ni chimique ; mais la physisorption est le mode prédominant d'adsorption (Sail, 2013), (Hassoune, 2018).

Le tableau 2.3 résume les paramètres ΔG obtenus de quelques travaux utilisant des inhibiteurs verts.

Tableau 2.3: Synthèse bibliographique des différents modèles d'isothermes

Référence	Inhibiteur	Les modèles d'isotherme d'adsorption	Les résultats	Interprétation
(Okeniyi, et al., 2014)	d'A. djalonensis	Isotherme expérimental de Langmuir	$\Delta G_{ads}(kJ/mol) = -47,005$	Ajustement excellent de modèle Isotherme expérimental de Langmuir Adsorption par Chimisorption
(Saker, et al., 2015)	TPA	Isotherme de Langmuir	$\Delta G (kJ mol^{-1}) = -33.23$	L'adsorption de l'inhibiteur obéit à l'isotherme de Langmuir. L'adsorption n'est niphysique ni chimique, mais la physisorption est le mode d'adsorption prédominant
(Palanisamy, et al., 2016)	P. juliflora	Isotherme Temkin	$\Delta G = -626.26$ kJ/mol (Energie libre)	Adsorption spontanée des molécules sur la surface d'acier noyée dans le béton
(Palanisamy, et al., 2018)	R. communis	Isotherme Temkin	$\Delta G = -11624$ kJ/mol	Adsorption spontanée des molécules sur la surface d'acier noyée dans le béton

2.4 CONCLUSION :

Il existe plusieurs inhibiteurs verts utilisés contre la corrosion des armatures en acier. Dans notre étude, nous avons testé l'acide ascorbique comme substance ajoutée à faible concentration afin de retarder la réaction de corrosion.

Ce chapitre décrit les caractéristiques de l'inhibiteur d'étude (la vitamine C) ajouté à une solution simulant les pores du béton (SSPB) et l'appareillage pour réaliser l'analyse électrochimique en citant les différentes isothermes d'adsorption.

Le chapitre suivant comprend les résultats des essais électrochimiques et leurs interprétations afin de déduire l'efficacité inhibitrice de la substance acide ascorbique dans le milieu d'étude.

The logo for Clicours.COM, featuring the text "Clicours.COM" in a white, sans-serif font centered within a solid blue rectangular background.

CHAPITRE 3:
RESULTATS ET INTERPRETATIONS

3.1 INTRODUCTION :

L'étude expérimentale a été effectuée au laboratoire EOLE afin de tester les effets de plusieurs produits inhibiteurs contre le phénomène de la corrosion des armatures noyées dans le béton.

Notre étude se concentre sur l'analyse électrochimique par deux méthodes qui sont : le potentiel à circuit ouvert (PCO) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour tester l'efficacité inhibitrice de l'acide ascorbique (AA) dans un milieu simulant les pores du béton en ajoutant 3% NaCl et en variant ses concentrations (0,025, 0,5 et 0,1 mol/l).

3.2 RESULTATS ET DISCUSSION :

Dans cette partie, on a testé l'effet inhibiteur de l'acide ascorbique sur la corrosion de l'acier dans un milieu qui contient 3% NaCl, nous avons adopté deux méthodes expérimentales, le potentiel à circuit ouvert(PCO) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

3.2.1 Potentiel à circuit ouvert (PCO) :

Les courbes obtenues à partir des diagrammes du potentiel à circuit ouvert pour l'acier dans une (SSPB) en absence et en présence de l'acide ascorbique pour différentes concentrations sont présentées dans la figure 3.1

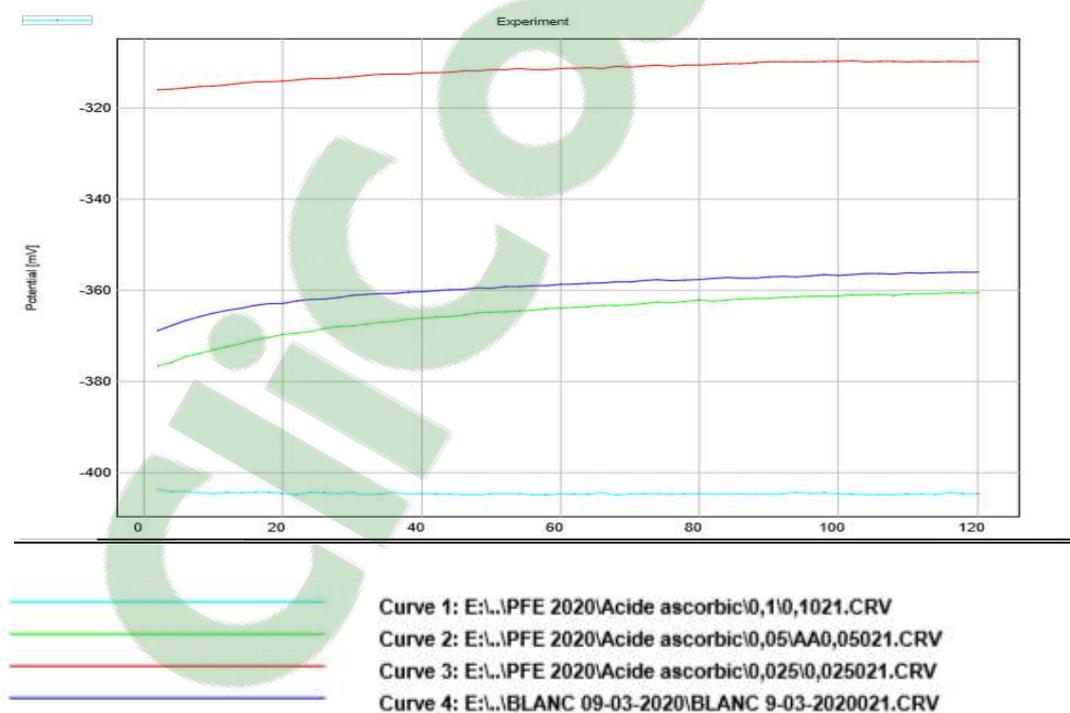


Figure 3.1: Diagrammes PCO de l'acier immergé dans le milieu d'étude en absence et en présence de différentes concentrations de l'acide ascorbique.

D'après le diagramme du potentiel à circuit ouvert réalisé sur des échantillons en acier immergés dans la (SSPB)contaminé par les chlorures (3% NaCl) en présence de différentes concentrations de l'acide ascorbique, on remarque que laconcentration 0.025 mol/l de l'inhibiteur acide ascorbique (la vitamine C) donne une valeur du potentiel égale à -320 mv, qui tend vers les valeurs les plus nobles.

Cela prouve que cette concentration donne la plus grandeefficacité inhibitrice, ceci sera justifié par les méthodes électrochimiques qui suivent.

Le Tableau 3.1 résume les valeurs du potentiel à circuit ouvert de l'acier immergé dans le milieu d'étude en absence et en présence de différentes concentrations de l'acide ascorbique.

Tableau 3.1 : Les valeurs du potentiel à circuit ouvert de l'acier immergé dans le milieu d'étude en absence et en présence de différentes concentrations de l'acide ascorbique (AA).

Concentrations(Mol/l)	E (mv)
Blanc	-355
0,025(mol/l)	-310
0,05(mol/l)	-360
0,1(mol/l)	-405

3.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE) :

Les diagrammes d'impédance de Nyquist de l'acier immergé dans (SSPB)avec NaCl à 3% en absence et en présence de l'inhibiteur sont présentés dans la figure 3.2.

Les paramètres d'impédance des barres d'acier en absence et en présence de l'Acide Ascorbique à différentes concentrations ont été obtenus en utilisant un modèle de circuit électrique équivalent qui est présenté dans la figure 3.3.

D'après la figure 3.2, on peut remarquer que l'augmentation des demis cercles des courbes de Nyquist est en relation avec la diminution de la concentration de l'inhibiteur qui est due à l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface du métal.

La concentration la plus faible de 0,025 Mol/l offre un diamètre de segment le plus grand par rapport aux autres courbes qui procure une protection contre la corrosion (Hassoune, 2018).

Par ailleurs, à une concentration plus élevée de 0,1 Mol/l d'acide ascorbique, on remarque que le diamètre du segment est le plus petit par rapport aux autres concentrations, ce qui

suggère un effet inverse de l'inhibition et une augmentation par ailleurs de la vitesse de corrosion à cette concentration.

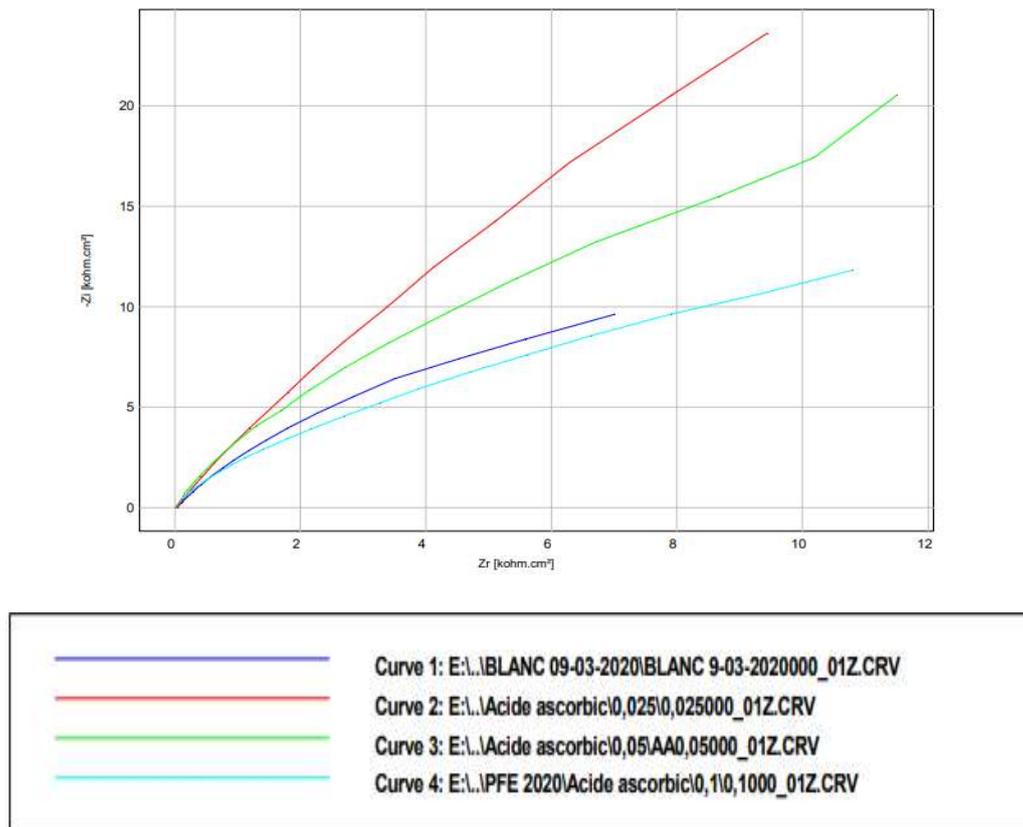


Figure 3.2: Diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans le milieu d'étude à différentes concentrations de l'acide ascorbique.

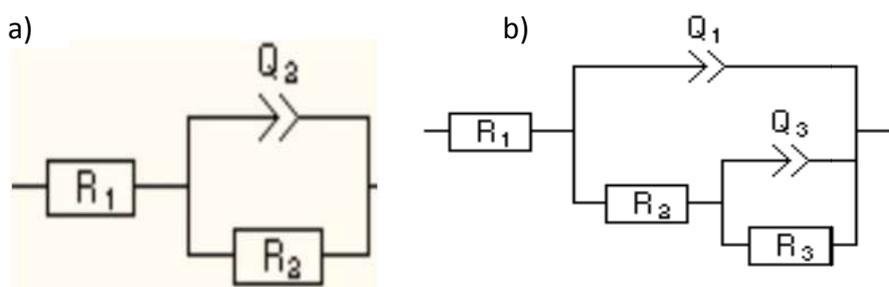


Figure 3.3: Circuit électrique équivalent a) en absence, b) en présence de l'inhibiteur (AA)

Les diagrammes de Nyquist obtenus pour les barres d'acier en absence et en présence de l'inhibiteur pour un intervalle de temps déterminé ainsi que les différents paramètres d'impédance, y compris les valeurs de l'efficacité inhibitrice pour les concentrations suivantes (0.1, 0.05, 0.025) exprimées en mol/L, sont donnés dans le Tableau 3.2.

Le Tableau 3.2 décrit aussi les paramètres extrapolés à travers le circuit électrique équivalent
Où :

R_f : La résistance de film.

Q_f : La capacité du film.

Q_{dl} : La capacité de la double couche.

R_{ct} : La résistance de transfert de charge.

R_s : La résistance de la solution.

C : La concentration de l'inhibiteur (AA)

EI : L'efficacité inhibitrice

Tableau 3.2 : Paramètres d'impédance électrochimique relatifs aux mesures d'impédance de l'acier soumis aux différentes concentrations de l'acide ascorbique

C mol/L	R_s ($\Omega.cm^2$)	Q_{dl} ($F.cm^{-2}.s$ a^{-1})	n	R_{ct} ($K\Omega.cm^2$)	Q_f ($F.cm^{-2}.s$ a^{-1})	n	R_f ($K\Omega.cm^2$)	χ^2	EI %
Blanc	22.03	$1.83e^{-4}$	0,807	35,45	/	/	/	$6,76e^{-3}$	/
0,1	12.39	$8,12e^{-5}$	0,531	72,92	$7,25e^{-5}$	0,883	5,86	$5,04e^{-3}$	51,38
0,05	20/41	$3,93e^{-5}$	0,495	226,93	$7,42e^{-5}$	0,901	11,69	$4,12e^{-3}$	84,37
0,025	32.68	$6,47e^{-6}$	0,333	308,04	$8,82e^{-5}$	0,853	12,86	$8,27e^{-3}$	88,49

Les valeurs de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) deviennent plus importantes avec la diminution de la concentration de l'inhibiteur qui atteint une valeur maximale de 308,04 ($\Omega.cm^2$) à 0.025 g/L. Cette augmentation est due à la formation d'un film passif protecteur sur la surface de l'acier.

Selon Tang(Tang, et al., 2003), le changement des valeurs de R_{ct} est dû à un remplacement progressif des molécules d'eau, par les molécules inhibitrices adsorbées à la surface de l'acier par l'intermédiaire des ions chlorures.

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice augmente avec la diminution de la concentration de l'inhibiteur jusqu'à atteindre la valeur de 0,025 mol/L d'acide ascorbique qui offre une efficacité maximale de 88,49%.Ce qui confirme le processus d'inhibition (formation d'une couche protectrice qui agit par adsorption sur la surface métallique).

D'après les résultats des méthodes électrochimiques, la vitamine C (acide ascorbique AA) a montré un bon effet d'inhibition. Les effets des concentrations sur le taux de corrosion de cette vitamine ont été étudiés plus en détail en mesurant la densité de corrosion et la courbe de polarisation de l'acier doux dans une solution de NaCl à 0,3 %.

3.3. ISOTHERMES D'ADSORPTION :

L'adsorption des molécules inhibitrices fournit des informations sur l'interaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'acier. Des mesures ont été effectuées pour connaître le type d'adsorption de l'inhibiteur. Dans la littérature, il existe une gamme de modèles d'isothermes tels que Langmuir, Temkin, Frumkin, Freundlich, ..

Le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en présence de NaCl à 3% a été calculé à partir de l'équation suivante (Salah, 2015) (Qu, et al., 2009)

$$\theta = \frac{Rct(inh) - Rct0}{Rct(inh)} \quad \text{Eq(3.1)}$$

Tableau 3.3: Paramètres liés aux isothermes d'adsorption

C(mol/l)	<i>Langmuir</i>		<i>Freundlich</i>		<i>Temkin</i>		<i>Frumkin</i>	
	θ	$\frac{C}{\theta}$	Ln(C)	Ln(θ)	Log(C)	θ	Log ($C \times (\frac{\theta}{1-\theta})$)	θ
0,025	0,884	0,0282	-3,68	-0,12	-1,602	0,884	-0,7162	0,884
0,05	0,843	0,0592	-2,99	-0,17	-1,301	0,843	-0,5688	0,843
0,1	0,513	0,1946	-2.30	-0,66	-1	0,513	-0,976	0,513

Selon les résultats obtenus dans le Tableau 3.3, la valeur de (θ) augmente avec la diminution de la concentration de l'acide ascorbique. Les données ont été testées sous forme graphique par ajustement avec l'isotherme de Langmuir, Freundlich, Temkin, Frumkin correspondant aux figures 3.4, 3.5, 3.6 et 3.7

D'après les figures précitées, le coefficient de corrélation (R^2) le plus important est de 0,9755. Ces résultats suggèrent que les données expérimentales s'ajustent le mieux par l'isotherme de Langmuir.

Cette isotherme implique l'hypothèse, que tous les sites d'adsorption sont équivalents et que les liaisons des particules se produisent indépendamment des sites proches occupés ou non (Hamdani, et al., 2015) (Ben Hmamou, et al., 2015). Par conséquent, les molécules inhibitrices sont adsorbées à la surface métallique pour former un film qui isole la surface de l'acier des réactions chimiques.

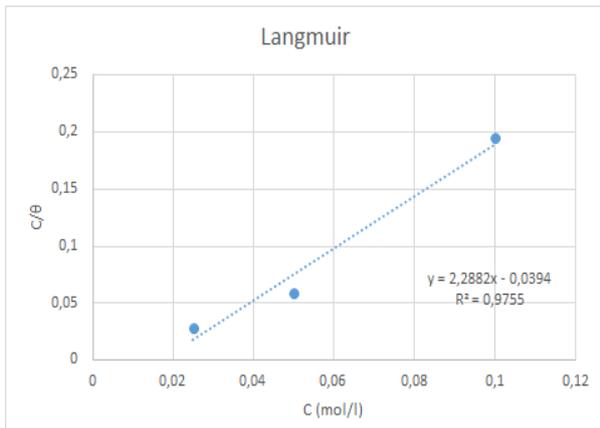


Figure 3.4: Courbe de l'adsorption de l'inhibiteur (AA) selon modèle de Langmuir

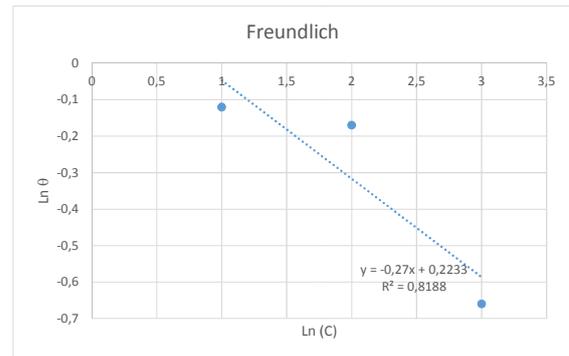


Figure 3.5: Courbe de l'adsorption de l'inhibiteur (AA) selon le modèle de Freundlich

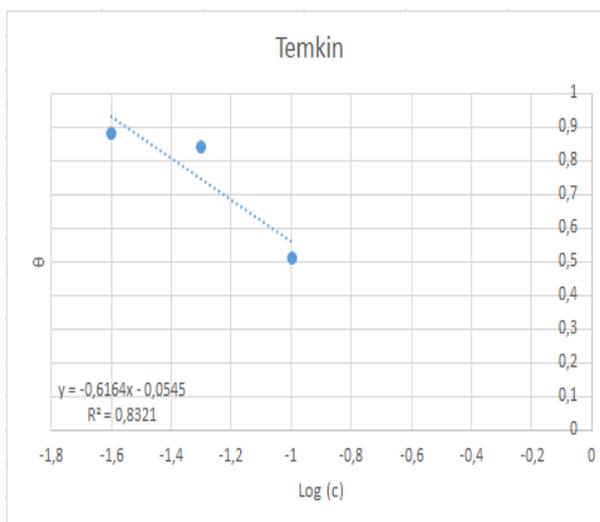


Figure 3.6: Courbe de l'adsorption de l'inhibiteur (AA) selon modèle de Temkin

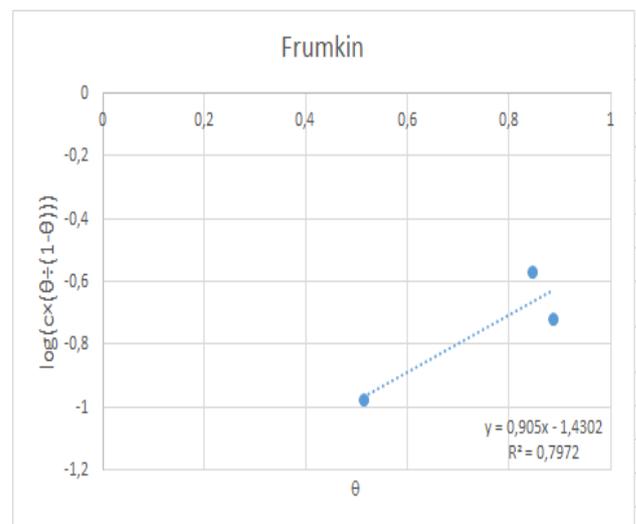


Figure 3.7 : Courbe de l'adsorption de l'inhibiteur (AA) selon le modèle de Frumkin

En utilisant les modèles des différents isothermes (voir équations 2.1, 2.2, 2.3 et 2,4) qui sont ajustés dans les figures 3.4, 3.5, 3.6 et 3.7, les différents paramètres (K_{ads} , a et n) sont déterminés. L'énergie libre d'adsorption standard ΔG est calculée ensuite par le biais de l'équation 2.5. Ces résultats sont consignés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Les paramètres d'adsorption pour les isothermes étudiées

Isothermes	Les paramètres d'adsorption	Remarques
Langmuir	$K_{ads} = 25,38$ $\Delta G = -17,970 \text{ KJ/mol}$ $R^2 = 0,97$	$\Delta G < -20 \text{ KJ/mol}$ adsorption physique (Sail, 2013)
Temkin	$K_{ads} = 0,81$ $a = 1,86$ $\Delta G = -9,42 \text{ KJ/mol}$ $R^2 = 0,83$	$\Delta G < -20 \text{ KJ/mol}$ adsorption physique (Sail, 2013) $a > 0$ attraction latérale entre les molécules absorbantes et le métal; (Azooz, 2012)
Freundlich	$K_{ads} = 1,25$ $n = 0,27$ $\Delta G = -10,50 \text{ KJ/mol}$ $R^2 = 0,81$	$\Delta G < -20 \text{ KJ/mol}$ adsorption physique (Sail, 2013) $n < 0,5$ l'adsorption est très difficile. (Zarrouki, 1990)
Frumkin	$K_{ads} = 0,0329$ $a = 0,45$ $\Delta G = -1,49 \text{ KJ/mol}$ $R^2 = 0,79$	$\Delta G < -20 \text{ KJ/mol}$ adsorption physique (Sail, 2013) $a > 0$ les interactions entre deux espèces à la surface sont attractive. (Benali, 2007) (Nwabanne, et al., 2012)

L'analyse des résultats obtenus montre que toutes les valeurs obtenues de ΔG_{ads} sont négatives, cela indique que le phénomène d'adsorption est spontané et que la double couche adsorbée sur la surface est stable. (Messaoudi, 2014)

Dans notre cas et d'après le Tableau 3.4, les valeurs de ΔG en présence de l'inhibiteur vitamine C (AA) sont négatives et inférieures à la valeur -20 kJ/mol , ce qui indique que les molécules testées s'adsorbent à la surface métallique par des interactions physiques spontanés (un mécanisme de physisorption) (Sail, 2013).

3.4. CONCLUSION :

L'analyse électrochimique des essais de l'acide ascorbique (AA) comme inhibiteur vert dans une solution simulant les pores du béton contenant 3% NaCl a marqué une inhibition maximale égale à 88,49 % pour une concentration très faible de 0,025 mol/l.

L'isotherme d'adsorption de Langmuir a montré un coefficient $\Delta G = -17,970$ KJ/mol avec un coefficient de corrélation ($R^2=0,975$) proche de l'unité et qui confirme la validité du modèle sélectionné.

Les valeurs d'enthalpie libre d'adsorption ΔG sont négatives et inférieures à -20 kJ/mol, ce qui indique un mécanisme de physisorption.

D'après les résultats obtenus, l'acide ascorbique (la vitamine C) est un excellent inhibiteur vert contre la pathologie de corrosion comme une substance non toxique, disponible et non onéreuse.

CONCLUSION GENERALE :

Les structures en béton construites dans les milieux marins subissent souvent des dégradations résultant de la corrosion. Les moyens nécessaires pour lutter contre ces dégradations sont diverses.

Les inhibiteurs de corrosion restent la technique la plus accessible. Ces produits peuvent être de nature minérale, organique ou issue de l'extraction de plantes. Nous avons choisi dans cette étude l'acide ascorbique (la vitamine c) comme élément souvent présent lors de l'extraction de différents inhibiteurs verts.

Le but de ce travail est de trouver le taux d'inhibition de l'acide ascorbique par les méthodes électrochimiques que sont : le potentiel à circuit ouvert (PCO) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en étudiant l'isotherme d'adsorption et la nature de cette dernière.

Le résultat de l'analyse montre une efficacité inhibitrice égale à 88,49% pour une concentration très faible de 0,025 mol/l par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique sous une température de 25°C.

Cette étude nous permet d'arriver aux conclusions suivantes :

La valeur du taux d'inhibition de la vitamine C (AA) augmente avec la diminution de la concentration.

L'acide ascorbique s'adsorbe à la surface de l'acier en obéissant au modèle de l'isotherme de Langmuir.

L'étude des isothermes d'adsorption montre que l'adsorption est physique "physisorption".

Cette étude montre qu'un inhibiteur naturel, biodégradable, non toxique, disponible et économique peut offrir une efficacité inhibitrice importante, ce qui nous permet de l'exploiter comme mode de prévention contre la corrosion.

Perspectives : D'après les résultats obtenus par cette recherche et en vue d'une future utilisation des inhibiteurs testés, nous recommandons de compléter cette recherche par les actions suivantes :

Effectuer des essais électrochimiques sur des échantillons de mortier contenant l'acide ascorbique tout en incorporant des armatures en acier.

Notons enfin qu'il est souhaitable que ce travail soit complété par une étude de l'effet de la température sur le taux de corrosion.

BIBLIOGRAPHIE

Abd El Haleem, S. M, et al. 2010. Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel: I. The early stage of passive film formation in Ca(OH)₂ solutions. *Corrosion Science*. 2010, Vol. 52, Issue 12, pp. 3875-3882.

Alibakhshi, E., et al. 2019. Persian liquorice extract as highly efficient sustainable corrosion inhibitor of mild steel in sodium chloride solution. *Journal of Cleaner Production*. 2019, Vol. 210, pp. pp 660-672.

Ashassi-Sorkhab., H., Shaabani, B. et Seifzadeh, D. 2005. Effect of some pyrimidinic Shciff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Electrochimica Acta*. 2005, Vol. 50, pp. 3446-3452.

Athmani.S. 2013.*Etude des couches minces à base de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion.* Université Mohamed- Chérif Messaidia. Souk Ahras : s.n., 2013. Mémoire de Magister.

Azooz, R.E. 2012. EDTA as a corrosion inhibitor for Al in 0.5 M HCl: adsorption, thermodynamic and theoretical study. *Journal of Electrochemical Science and Engineering* . 2012, Vol. 6, (3), pp. 235-251.

Badiea, A. M et Kikkeri, N. M. 2008. The effect of sodium benzoate and sodium4-(phenylamino) benzenesulfonate on the corrosion behavior of low carbon steel. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. 2008, Vol. 140, ,1–8, pp. pp 1–8.

Ben Hmamou, D., et al. 2015. Investigation of corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄ by new bipyrazole derivative using experimental and theoretical approaches. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015, Vol. 3, Issue 3, pp. 2031–2041.

Benali, O. 2007.*Etude électrochimique et gravémitrique de l'inhibition de la corrosion du cuivre et deux acier au carbone par quelques composés organique soufrés en milieu acides.* Tlemcen : Tlemcen, Algérie, 2007.

Beranger, G., Dabosi, J.C. et Colson, F. 1987.*Corrosion des matériaux à haute température.* Les Ulis : Édition de Physique : Piau-Engaly, France, 1987.

Braun, R.D., Lopez, E.E et D.P., Volmer. 1993. Low molecular weight straight-chain amines as corrosion inhibitors. *Corrosion Science*. 1993, Vol. Volume 34, Issue 8, pp. 1251-1257.

Chakri, S. 2015. *Comprehension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique*. Thèse de Doctorat : Université Pierre et Marie Curie, France, 2015.

Constantin, F. 2011. *Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*. Thèse de doctorat : INSA de Lyon, France, 2011.

Dob, Karima. 2018. Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux. Skikda, Génie mécanique, ALgerie : Université 20 Août 1955 Skikda, 2018. D012118021D.

Elmouwahidi, A., et al. 2012. Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes. *Bioresource Technology*. 2012, Vol. vol. 111, pp. pp. 185-190.

Faustin, M. 2013. *Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve**. Thèse de Doctorat : Université des Antilles et de la Guyane, 2013.

Glass, G.K et Buenfeld, N. R. 1997. The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*. 1997, Vol. Volume 39, Issue 5, pp. 1001-1013.

Hamdani, N. E., et al. 2015. Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution : Electrochemical and surface studies. *Applied Surface Science*. 2015, Vol. vol .357, Part. A, pp. 1294–1305.

Hassoune, M. 2018. *Amorçage de la corrosion des armatures dans le béton exposé au milieu marin : prédiction et prévention par inhibition*. Thèse de Doctorat : Tlemcen, Algérie, 2018.

Kurz, Wilfried, Mercier, Jean.P et Zambelli, Gérald. 2002. *Traité des Matériaux, Introduction à la Science des Matériaux, 3° Edition*. presse polytechnique et universitaire romande : Lausanne, Suisse, 2002. p. 520.

Landolt, D. 1993.*Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*. PPUR presses polytechniques : Lausanne, Suisse, 1993. p. 552.

Lefrou, Christine, Fabry, Pierre et Poignet, Jean-Claude. 2009.*L'Electrochimie, Fondamentaux aux Exercices Corrigés*. EDP sciences : Grenoble, France, 2009. p. 352.

Liu, Y., et al. 2019. Effect of ginger extract as green inhibitor on chloride-induced corrosion of carbon steel in simulated concrete pore solutions. *Journal of Cleaner Production*. 2019, Vol. 214, pp. 298-307.

Messaoudi, H. 2014.«Nouvelle voie d'inhibition de la corrosion du cuivre par la caféine :corrélation entre la simulation par la DFT et l'étude expérimentale. thèse de magister, université du 20 août 1955 : s.n., 2014.

Muthukrishnan, P., et al. 2013. Stigmasterol extracted from Ficus hispida leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl solution. *Arabian Journal of Chemistry*. 2013, Vol. 12, Issue 8, pp. 345-3356.

Nwabanne, J. T. et 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*. 2012, Vol. Vol.11, No.9, pp. 885-890.

Okeniyi, J.O., Loto, C.A. et Popoola, A.P.I. 2014. Electrochemical Performance of Anthocleista djalensis on Steel-Reinforcement Corrosion in Concrete Immersed in Saline/Marine Simulating-Environment. 2014, Vol. 67, pp. pp 959–969.

Palanisamy, S. P., et al. 2016. Prosopis juliflora-A green corrosion inhibitor for reinforced steel in concrete. *Res Chem Intermed*. 2016, Vol. 42, pp. pp 7823–7840.

Palanisamy, S.P., et al. 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*. 2018, Vol. 19, pp. pp 376-383.

Pathak, R ,K, and P Mishra. 2015. Drugs as Corrosion Inhibitors. *International Journal of Science and Research* . 2015, Vol. 5, ,no. 4, pp. 671-677.

Perier, V., Chataigner, S. et A., Pruvost. 2013. Comparaison de différentes armatures utilisées pour le renforcement du béton. *Bulletin des laboratoires de Ponts et Chaussées*. 2013, pp. 51-60.

Pradipta, I., Kong, D. et Tan, J. B. L. 2019. Natural organic antioxidants from green tea from protective layer to inhibit corrosion of steel reinforcing bars embedded in mortar. *Construction and Building Material*. 2019, Vol. 221, pp. 351-362.

Qu, Q., et al. 2009. Sodium tungstate as a corrosion inhibitor of cold rolled steel in peracetic acid solution. *Corrosion science*. 2009, Vol. 51, (10), pp. 2423–2428.

Quraishi, M., et al. 2010. «Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves,». 2010, Vol. 122, Issue 1, pp. 114-122.

Renaud, Fer. 2003. Fer vitamine C et acide folique : convergence sanguine. *JOURNAL DE PÉDIATRIE ET DE PUÉRICULTURE*. 2003, Vol. 15, issue 5, pp. pp 281-283.

Şahin, M., Bilgiç, S. et Yılmaz, H. 2003. The inhibition effects of some cyclic nitrogen compounds on the corrosion of the steel in NaCl mediums. *Applied Surface Science*. 2003, Vol. 195, Issue 1, pp. 1-7.

Sail, L. 2013. *Etude de la performance d'inhibiteurs de corrosion à base de phosphate pour les constructions en béton armé*. Thèse de doctorat : Tlemcen, Algérie, 2013.

Saker, S., et al. 2015. Tetraphosphonic acid as eco-friendly corrosion inhibitor on carbon steel in 3 % NaCl aqueous solution. *Ionics*. 2015, Vol. 21, pp. pp 2079–2090.

Salah, M. T. 2015. Corrosion inhibition efficiency and adsorption behavior of N,N-dimethyl-4(((1-methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)imino)methyl)-N-alkylbenzenaminium bromide surfactant at carbon steel/hydrochloric acid ,. *interface Journal of Molecular Liquids*. 2015, Vol. 207, pp. 185–194.

Sebouai, O. et Benmesmoudi, M. S. 2017. *Étude comparative de l'inhibition de corrosion d'un acier par deux types de produits chimiques par la méthode de perte de masse*. Mémoire de Master, Genie Civil : Tlemcen, Algérie, 2017.

Sekine, I., Nakahta, Y. et Tanabe, H. 1988. The corrosion inhibition of mild steel by ascorbic acid and folic acid. *Corrosion Science*. 1988, Vol. Vol. 28. No. 111,, Issue 111, pp. 987-1001.

Tang, L., et al. 2003. Interfacial behavior of 4-(2-pyridylazo) resorcin between steel and hydrochloric acid. *Surface & Coatings Technology*. 2003, Vol. 201, Issues 1–2, pp. 384-388.

Wang, W., et al. 2019. Employing ginger extract as eco-friendly corrosion inhibitor in cementitious materials. *Construction and Building Materials*. 2019, Vol. 228, pp. 1-13.

Yaro, A. S., Ibrahim, M. A. et Khadom, A. A. 2019. Sugarcane Wastes as a Green Additive to Control Corrosion of Steel-Reinforced Concrete Under Different Treatment Conditions. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2019, Vol. 5, 89, pp. 1-16.

Yurt, A., Ulutas, S. et Dal, H. 2006. Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases. *Applied Surface Science*. 253, 2006, Vol. Issue 2, pp. pp 919-925.

Zarrouki, M. 1990. *Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide :Solution d'ion dicyanoauratecharbon actif*. Thèse de doctorat : Saint-Etienne, France , 1990.

Zhang, Z., et al. 2019. The inhibition mechanism of maize gluten meal extract as green inhibitor of steel in concrete via experimental and theoretical elucidation. *Construction and Building Materials*. 2019, Vol. 198, pp. pp 288-298.