

Université des Antilles et de la Guyane
Institut de l'Enseignement Supérieur de la Guyane
École doctorale pluridisciplinaire :
Santé, Environnement et Sociétés dans les Amériques

Thèse

Présentée par : Milcard FAUSTIN

Pour obtenir le titre de : Docteur en Chimie

***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*
(Apocynacées)***

Soutenance prévue le 18 Janvier 2013 à Cayenne

N : [2013AGUY0578]

Jury :

Michel TRAISNEL, Professeur, ENSCL, Université de Lille 1

Rapporteur

Nadine PEBERE, Directeur de recherche CNRS, Université Paul Sabatier

Rapporteur

Marie-Ange ARSENE, Professeur, Université des Antilles et de la Guyane

Examineur

Alexandre MACIUK, Maître de conférences, Université Paris-sud 11

Examineur

Mounim LEBRINI, Maître de conférences, Université des Antilles et de la Guyane

Co-directeur de thèse

Christophe ROOS, Maître de conférences HDR, Université des Antilles et de la Guyane

Directeur de thèse

*A mes parents, je vous rends hommage par ce modeste travail en guise
de ma reconnaissance et de tout mon amour*

Cette thèse a bénéficié d'un financement de type FSE (Fond Sociale Européen)

Résumé

Ce travail porte sur l'inhibition de l'acier C38 en milieu acide HCl 1M par les extraits alcaloïdiques issus de 2 plantes : *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve*. Biodégradables et respectueux de l'environnement, les alcaloïdes pourraient être utilisés temporairement pour prévenir la corrosion de l'acier C38 avec des taux d'inhibition supérieurs à ceux décrits dans la littérature. Dans la première partie du travail, l'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température sur les processus de corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M en absence et en présence d'inhibiteur a été étudiée par des mesures électrochimiques : courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique. Les analyses de surface effectuées par microscopie électronique à balayage montrent la présence d'une couche constituée d'un mélange d'oxyde de fer incorporant les alcaloïdes et qui conduit à la diminution de la vitesse de corrosion. La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'isolement des alcaloïdes des deux extraits afin de déterminer le ou les alcaloïdes responsables de l'activité inhibitrice et ainsi remonter aux mécanismes d'adsorption. Il a été montré que l'alcaloïde majoritaire des extraits est responsable de l'inhibition.

Mots clés : inhibiteur de corrosion, acier C38, *Geissospermum laeve*, *Aspidosperma abum*, alcaloïdes.

Astract

This work is devoted to the corrosion inhibition of C38 steel in 1M HCl acid medium by alkaloids extracts from two plants: *Aspidosperma Album* and *Geissospermum laeve*. Biodegradable and environmentally friendly, alkaloids could be used temporarily to prevent the corrosion of C38 steel with inhibition rates higher than those described in the literature. The first part of this work studies the influence of concentration, immersion time and temperature on the corrosion process of C38 steel in 1M HCl acid medium in the absence and in the presence of inhibitor by electrochemical measurements: polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. The surface analyses conducted by scanning electron microscopy showed the presence of a layer composed of an iron oxide mixture incorporating alkaloids extracts and which leads to the decrease of the corrosion rate. The second part of this work was devoted to the isolation of alkaloids of two extracts in order to determine the alkaloids responsible of the inhibitory activity and thus to determine the adsorption mechanisms. It was showed that the major alkaloid of two extracts is responsible of the inhibition activity.

Key words: corrosion inhibitor, C38 steel, alkaloids, *Geissospermum laeve*, *Aspidosperma abum*.

Table des matières

Remerciements	Erreur ! Signet non défini.
Résumé	iv
Astract	iv
Table des matières	v
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 Synthèse bibliographique	7
1.1 Introduction : corrosion et protection.....	9
1.2 Généralités sur l'utilisation des inhibiteur de corrosion	10
1.2.1 Historique.....	10
1.2.2 Définition.....	10
1.2.3 Conditions d'utilisations.....	11
1.2.4 Les classes d'inhibiteurs	13
1.2.5 Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur.....	21
1.2.6 Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide.....	23
1.2.7 Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux	26
1.3 L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles	27
1.3.1 Les inhibiteurs naturels de corrosion à travers l'histoire contemporaine	28
1.3.2 Les alcaloïdes comme inhibiteur de corrosion	33
1.4 Conclusion	38
1.5 Références bibliographiques	39
Chapitre 2 Techniques d'étude et conditions expérimentales	43
2.1 Introduction.....	45
2.2 Les techniques d'études chimiques.....	45

2.2.1	Extraction des alcaloïdes totaux	45
2.2.2	Méthodes chromatographiques analytiques.....	46
2.2.3	Méthodes chromatographiques préparatives	48
2.2.4	Méthodes physico-chimiques : La spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	54
2.3	Les techniques d'études électrochimiques	55
2.3.1	Méthode stationnaire	55
2.3.2	Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	60
2.4	Analyse de surface : la microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE)	68
2.5	Conditions expérimentales	70
2.6	Références bibliographiques	73
Chapitre 3 Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par des substances naturelles en milieu acide HCl 1M		75
3.1	Introduction.....	77
3.2	Critère de sélection du matériel végétal.....	77
3.2.1	Critère chimique	78
3.2.2	Critères bibliographiques.....	78
3.2.3	Critères d'approvisionnement.....	79
3.2.4	Critères de rendement	82
3.2.5	Critère lié à l'efficacité inhibitrice des plantes sélectionnées sur l'acier C38 en milieu HCl 1M	84
3.2.6	Conclusion	87
3.3	Étude de l'effet d'inhibition des alcaloïdes totaux de <i>Geissospermum laeve</i> et d'<i>Aspidosperma album</i> vis-à-vis de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M.....	88
3.3.1	Présentation de la matière végétale.....	88
3.3.2	Etude électrochimique	91

3.3.3	Etude thermodynamique.....	108
3.3.4	Analyse de surface par microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE)	126
3.4	Conclusion	129
3.5	Références bibliographiques	131
Chapitre 4	Fractionnement et isolement des alcaloïdes totaux. Essais électrochimiques	133
4.1	Introduction.....	135
4.2	Fractionnement et isolement des alcaloïdes totaux de <i>Geissospermum laeve</i>	137
4.2.1	Fractionnement et isolement des alcaloïdes totaux de <i>Geissospermum laeve</i> ..	137
4.2.2	Détermination de la structure du composé A	143
4.3	Fractionnement et isolement des alcaloïdes totaux d'<i>Aspidosperma album</i>	146
4.3.1	Fractionnement et isolement des alcaloïdes totaux d' <i>Aspidosperma album</i>	146
4.3.2	Détermination de la structure du composé B.....	149
4.4	Essais électrochimiques sur les fractions obtenues	151
4.4.1	Essai électrochimiques sur les fractions de <i>Geissospermum laeve</i>	153
4.4.2	Essais électrochimiques sur les fractions d' <i>Aspidosperma album</i>	158
4.5	Mécanisme d'inhibition des molécules majoritaires.....	165
4.6	Références bibliographiques	169
	Conclusion générale	171
	Table des figures.....	176
	Liste des tableaux	184

Introduction générale

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques.

En effet, dans la plupart des pays industrialisés, le coût total de la corrosion est estimé entre 2 et 4% du P.N.B (Produit Nationale Brut). Mais sur le coût total, 20 à 25% des pertes peuvent être économisés par une meilleure connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques de protection [1].

Les installations et équipements industriels susceptibles de se corroder peuvent être conçus et réalisés en tenant compte des traitements anti-corrosion disponibles. Différents traitements sont déjà connus et applicables à des installations existantes. Cependant, l'association de métaux différents (ferreux et non ferreux) et l'interdiction d'utiliser des inhibiteurs contenant des composés toxiques (chromate, nitrite, etc.) compliquent la mise en œuvre de traitements anti-corrosion efficaces et justifient donc la recherche de nouveaux moyens de protection.

En matière de protection, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif) [2]. Les inhibiteurs étudiés dans le cadre de cette thèse rentrent dans cette dernière catégorie.

Les inhibiteurs présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître le mode d'action des molécules inhibitrices, leurs limites d'utilisation, leur toxicité, afin de pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

Les nouvelles directives européennes concernant les rejets industriels étant de plus en plus sévères en termes d'écologie, la mise au point d'inhibiteurs de corrosion éco-compatibles et biodégradables devient, de nos jours, un enjeu important. Les recherches actuelles s'orientent de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques et stables à hautes températures (200-300 °C).

L'utilisation d'extraits de plantes, comme d'inhibiteurs de corrosion, est une thématique de recherche en développement si on se fie au nombre de publications sortant chaque année. En effet, ces extraits naturels contiennent de nombreuses familles de composés organiques naturels (flavonoïdes, alcaloïdes, tannins...) « écologiques », aisément disponibles et renouvelables.

Les essais réalisés sur l'étude des propriétés anticorrosives des produits naturels d'origine végétale ont donné jusque là des résultats prometteurs. L'importance de ce domaine de recherche est principalement lié au fait que les produits naturels peuvent se substituer aux molécules organiques actuelles toxiques condamnées par les directives européennes car écologiquement inacceptables [3].

Les solutions acides sont largement utilisées dans l'industrie, les principaux domaines d'applications étant le décapage ou le nettoyage et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément réparti, rouille, dépôts bactériens, etc...). L'agressivité de ces solutions acides conduit à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion indispensables afin de limiter l'attaque des matériaux métalliques.

C'est dans ce contexte que l'une des thématiques de l'équipe d'électrochimie de l'UMR ECOFOG est axée sur l'étude de molécules issues des essences de bois de Guyane pouvant offrir des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis des alliages métalliques et notamment les aciers. Les travaux sont entrepris, entre autre, sur la caractérisation électrochimique de diverses molécules et notamment d'alcaloïdes afin de ralentir la corrosion d'aciers utilisés en pH acides ou neutres.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'extraction des alcaloïdes de *Geissospermum laeve* et d'*Aspidosperma album*. Nous avons ensuite réalisé une étude électrochimique afin de qualifier ces molécules comme inhibiteur de corrosion de l'acier C38 en

milieu acide 1M. Le but est de trouver des alcaloïdes biodégradables, respectueux de l'environnement et susceptibles d'inhiber temporairement la corrosion de cet acier (les taux d'inhibition devront être au moins aussi élevés que ceux décrits dans la littérature).

L'objectif poursuivi vise également à valoriser des essences de bois de la forêt amazonienne riche de sa biodiversité dont le potentiel est, à nos jours encore, mal connu et qui constitue un laboratoire de recherche unique au monde

Le plan du travail est le suivant :

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale relative aux inhibiteurs de corrosion, suivie d'une revue bibliographique liée à l'utilisation des extraits naturels de plantes pour la protection de l'acier.

Le second chapitre présente les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

Le troisième chapitre dans un premier temps décrit les critères de sélection des essences issus des bois de Guyane. Il présente ensuite l'étude de l'activité inhibitrice des extraits alcaloïdiques totaux d'*Aspidosperma album* et de *Geissospermum laeve*.

Le quatrième chapitre, comprenant deux parties, décrit tout d'abord le fractionnement et l'identification des alcaloïdes d'*Aspidosperma album* et de *Geissospermum laeve*. Ensuite, l'activité inhibitrice des molécules isolées est estimée via diverses techniques électrochimiques. Le but étant de remonter au mécanisme d'adsorption.

Une discussion générale résumera l'ensemble des résultats obtenus et proposera les perspectives générales.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

1.1 Introduction : corrosion et protection

La corrosion peut être simplement définie comme une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécanique) sous l'influence de son milieu environnant. L'importance de la corrosion n'est plus à démontrer ; elle peut affecter de nombreuses structures, particulièrement celles qui sont constituées de matériaux métalliques. En effet, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les aciers qui constituent les matériaux de base dans la construction de nombreuses structures, sont fortement exposés à la corrosion lorsqu'ils sont au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives.

Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc.....) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. De ce fait, la corrosion a donné et donne toujours lieu à de nombreuses études car les phénomènes de corrosion rencontrés quotidiennement sont complexes et souvent spécifiques.

C'est un phénomène naturel qui tend à faire retourner les métaux et alliages vers leur état originel d'oxyde, de sulfure, de carbonate ou de tout autre sel plus stables dans le milieu ambiant [4].

En matière de protection contre la corrosion, il est possible d'agir sur le matériau lui-même (choix judicieux, formes adaptées, contraintes en fonction des applications,...), sur la surface du matériau (revêtement, peinture, tout type de traitement de surface,...) ou sur l'environnement avec lequel le matériau est en contact (inhibiteurs de corrosion).

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît, une large application industrielle, spécialement dans l'industrie de décapage et de détartrage, les puits de pétrole et les circuits fermés. C'est un procédé facile à réaliser et souvent acceptable sur le plan du prix de revient. Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

1.2 Généralités sur l'utilisation des inhibiteurs de corrosion

1.2.1 Historique

Comme pour bien d'autres domaines, il est difficile de déterminer l'origine temporelle exacte de l'inhibition considérée par ailleurs, comme une technologie à part. Les Romains avaient déjà connaissance du phénomène de corrosion. Au premier siècle après Jésus-Christ, le grand naturaliste et historien romain, Pline l'Ancien (23-79 après J.C.), mentionne des méthodes de protection pour éviter la corrosion du fer et du bronze: de l'huile ou du bitume pour le bronze, de la poix, du gypse ou de la céruse pour le fer. L'étude de la corrosion a débuté aux environs du 17^{ème} siècle, mais ce n'est qu'au cours du 19^{ème} siècle que l'on a étudié scientifiquement les moyens de lutter contre cette corrosion. A contrario, il y'a quelques décennies, il a été observé que le dépôt calcaire formé à l'intérieur des conduites transportant certaines eaux naturelles protégeait cette conduite. Plutôt que d'améliorer sans cesse la résistance à la corrosion des conduites en agissant directement sur ces dernières, il s'avérait alors plus pratique d'ajuster les concentrations minérales des solutions transportées, qui sont à l'origine des dépôts calcaires « protecteurs ». En 1945, on comptait moins de 30 références traitant des inhibiteurs de corrosion. Dans un article de 1948 [5], Waldrip se référait à un rapport datant de 1943, portant sur la protection contre la corrosion des puits de pétrole.

De nombreux articles concernant l'inhibition ont été rédigés durant la période couvrant 1945 à 1954: ceux-ci traitaient, entre autre, de l'inhibition dans les domaines de l'aviation, des chaudières, des circuits de refroidissement, des moteurs diesel, des sels de déneigement, des raffineries de pétrole et des pétroliers. Les articles publiés durant cette période témoignent d'un grand développement technologique en matière d'inhibition.

Durant les quarante dernières années, un nombre croissant de résumés, d'articles et d'autres ouvrages évoquant ce sujet a été recensé : en 1970, 647 articles traitant de l'inhibition sont dénombrés [6]. En 2012, près de 17 000 articles traitent de l'inhibition de la corrosion.

1.2.2 Définition

La définition d'un inhibiteur de corrosion par le National Association of Corrosion Engineers (NACE) est la suivante : «An inhibitor is a chemical substance which, when added in

small concentrations to an environment, effectively checks, decreases, or prevents there action of the metal with the environment » (un inhibiteur de corrosion est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu)» [7].

Cette définition évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). A l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène : scavengers) [8]. Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable).

1.2.3 Conditions d'utilisations

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

-Soit comme protection permanente : l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques (ferreux non alliés, par exemple) dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion ; une surveillance de l'installation s'impose [2] ;

-Soit comme protection temporaire pendant une période où la pièce ou l'installation est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage). Dans ce cas, le contrôle du système est à priori plus simple, la prévision du comportement de l'inhibiteur dans le temps étant plus facile à réaliser.

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection: protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.

1.2.3.1 Fonctions essentielles

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

-Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;

-Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;

-Être stable aux températures d'utilisation ;

-Être efficace à faible concentration ;

-Être compatible avec les normes de non-toxicité ;

-Être peu onéreux pour espérer déboucher sur des valorisations industrielles.

1.2.3.2 Utilisations industrielles courantes

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application :

-Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc.) ;

-L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport. A tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations ;

-La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe ;

-L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

1.2.4 Les classes d'inhibiteurs

Il existe plusieurs possibilités de classement des inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières [9] :

- Soit à partir de la nature des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- Soit à partir de leurs mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption à la surface du métal et/ou formation d'un film protecteur).
- Soit à partir du domaine d'application.

1.2.4.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur

➤ Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont destinées à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée, en dépit des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

L'action inhibitrice de ces composés organiques, qui est généralement indépendante des processus anodiques et cathodiques de corrosion, est liée à la formation (par adsorption) d'une barrière plus ou moins continue, mais d'épaisseur finie, qui empêche l'accès de la solution au métal. Ce mécanisme d'action sera développé plus en détail par la suite.

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule "mère" possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but par exemple d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition,...). Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est souvent donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière [10]. Ils possèdent au moins un hétéroatome servant de centre actif pour leur fixation sur le métal tel que l'azote (amines, amides, imidazolines, triazoles...), l'oxygène (alcools acétyléniques, carboxylates, oxadiazoles...), le

soufre (dérivé de la thiourée, mercaptans, sulfoxydes, thiazoles...) ou le phosphore (phosphonates). L'une des limitations dans l'utilisation de ces produits peut être l'élévation de la température, les molécules organiques étant souvent instables à haute température.

➤ **Les inhibiteurs minéraux**

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont souvent leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions et cations). Les cations inhibiteurs sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle (OH^-). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO_4^{n-} tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates, [11,12].

Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. Cependant, de nouveaux complexes organiques de chrome III et d'autres cations (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{2+} , Zr^{2+} , Fe^{2+}) efficaces contre la corrosion et non toxiques ont été développés [13].

1.2.4.2 Classement selon le mécanisme d'action

Il n'existe pas de mode d'action unique des inhibiteurs de corrosion. Un même composé aura d'ailleurs souvent un mécanisme d'action qui sera fonction du système de corrosion (métal/solution) en présence duquel il se trouvera. Toutefois, et quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs. La corrosion étant un processus essentiellement électrochimique, l'action de l'inhibiteur ne peut se faire qu'au niveau d'une des étapes des réactions élémentaires (transport d'espèces en solution, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charges électroniques) données dans la figure 1.1. L'intervention de l'inhibiteur dans le processus de transport des espèces électroactives (dioxygène, proton, produits de réaction) au sein de la solution étant peu probable, le mécanisme d'action d'un inhibiteur est donc le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface métallique. Toutefois, en circuit fermé, on peut

éliminer l'oxygène, et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates, les amines et les nitrites sont efficaces dans ce cas. Ils jouent le rôle d'agent chélatant (formation de pseudo-complexes avec les ions ferreux de la couche d'oxyde) formant une couche épaisse à la surface du matériau, capable de bloquer le processus de réduction de l'oxygène dissous.

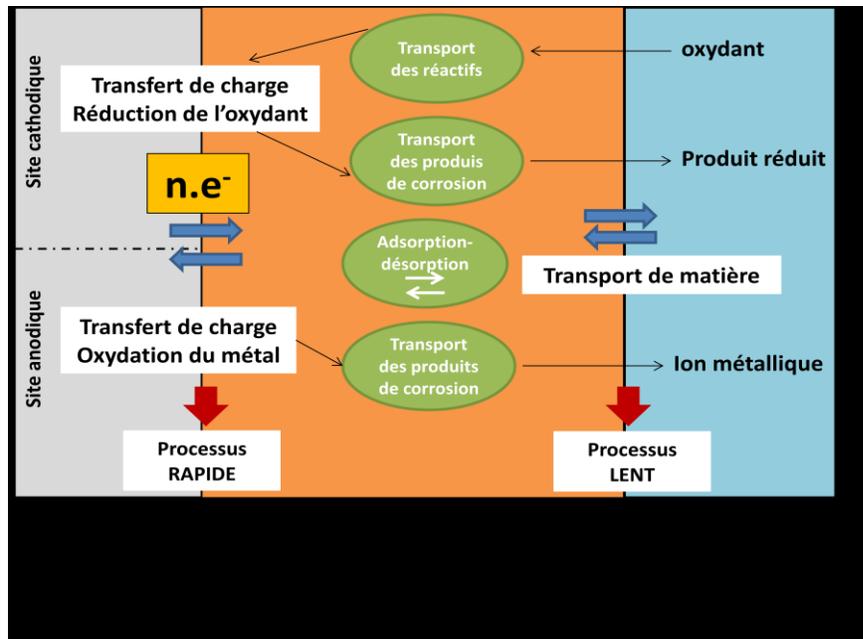


Figure 1.1: Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.

➤ Mécanisme d'action électrochimique

Ce classement des inhibiteurs tient compte de la nature électrochimique de la corrosion en phase liquide, qui met en jeu au moins deux réactions :

-Une réaction anodique de dissolution du métal (réaction d'oxydation) :



Exemple :



-Une réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



ou :



Le rôle de l'inhibiteur sera nécessairement de diminuer la vitesse de l'une des deux réactions et dans certains cas les deux à la fois. Si l'inhibiteur ralentit la réaction d'oxydation en bloquant les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal), il est appelé *inhibiteur anodique*. De la même façon, si l'inhibiteur ralentit la réaction de réduction en bloquant les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène dissous en milieu aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), il est appelé *inhibiteur cathodique*. En effet, dans la pratique, la réduction du dioxygène dissous existe en milieu aéré quelque soit le pH. Mais, en milieu acide, la réduction du proton est prépondérante et on néglige souvent la réaction du dioxygène dissous. Les *inhibiteurs mixtes* agissent à la fois pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (figure 1.2).

Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, le rapport des surfaces (anodiques et cathodiques) est important dans ce cas là. L'anode se corrode d'autant plus rapidement que la surface anodique est petite par rapport à la surface cathodique. Autrement dit, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, et si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée se corrode en piqûre profonde. En matière de corrosion localisée, la corrosion par piqûre est une forme particulièrement insidieuse : l'attaque se limite à des trous, très localisés et pouvant progresser très rapidement en profondeur tout en conservant le reste de la surface indemne. L'action des inhibiteurs cathodiques 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 des films adhérents et compacts. Ces inhibiteurs sont plus « sûrs » que les inhibiteurs anodiques, en effet, ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée, même en cas de sous-dosage.

On peut concevoir l'action de l'inhibiteur comme :

-L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif. Dans le cas, des milieux acides, le rôle de l'adsorption du composé à la surface sera primordial ;

-Le renforcement d'une barrière préexistante : en général la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Ce renforcement pourra consister en une

extension de l'oxyde à la surface, ou en la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde : ces sels étant des produits de corrosion (réactions avec les cations métalliques) ;

-La formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif : ce type de mécanisme étant également spécifique des milieux neutres ou alcalins.

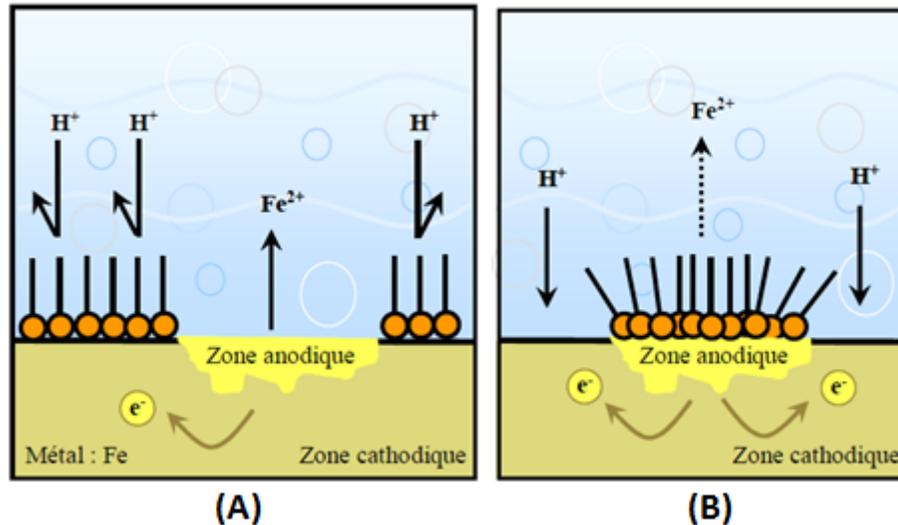


Figure 1.2: Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [14].

Il apparaît clairement, en considérant ces notions générales, que le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects : un aspect « mécanisme » (intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion) et un aspect « morphologie » (intervention de la molécule d'inhibiteur dans la structure interfaciale).

➤ Mécanismes d'action interfaciale

Cet autre mode de classement des inhibiteurs, les différencie à partir de leur mode de fixation sur la surface métallique. Les inhibiteurs d'adsorption ou "d'interface" et les inhibiteurs dits "d'interphase". Les premiers sont plutôt observés en milieu acide et agissent en formant des films mono ou bidimensionnels de molécules par adsorption à la surface du métal alors que les seconds sont spécifiques des milieux neutres ou alcalins et forment des films tridimensionnels qui intègrent les produits de dissolution du substrat.

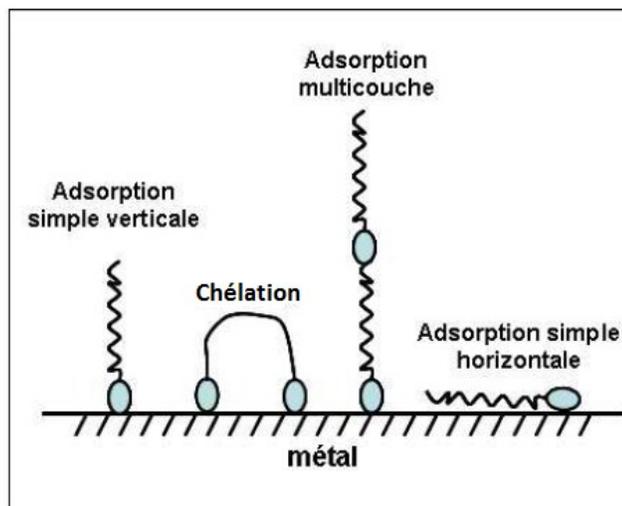


Figure 1.3: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.

L'adsorption est un phénomène de surface universel car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant atomes et molécules se trouvant à proximité. Deux types d'interaction sont principalement responsables de la liaison inhibiteur/surface métallique, il s'agit de la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [15]. L'ensemble des modes d'adsorption possibles est représenté sur la figure 1.3.

❖ Adsorption physique

L'adsorption physique est due aux forces de Van Der Waals ou aux forces électrostatiques existant entre la charge ionique ou les dipôles de l'espèce inhibitrice et la surface du métal électriquement chargée. La charge du métal est définie par la position du potentiel de corrosion de ce métal par rapport à son potentiel de charge nulle (E_0) [16]. Lorsque le potentiel de corrosion de ce métal a une valeur inférieure à E_0 , l'adsorption des cations est favorisée ; à contrario les anions sont adsorbés quand le potentiel de corrosion du métal se trouve dans la région de potentiel positif par rapport à E_0 .

Dans certains cas, la charge de la surface peut être modifiée par l'adsorption d'une couche d'ions intermédiaire. C'est ainsi que l'on explique l'effet bénéfique des ions Cl^- dans le cas de l'inhibition de la corrosion par des dérivés d'ammoniums quaternaires $(\text{RNH}_4)^+$ en milieu acide. Si la charge intrinsèque du métal dans ces conditions est positive, les ions $(\text{RNH}_4)^+$ ne pourront pas s'adsorber électrostatiquement et n'auront pas d'effet inhibiteur. L'addition d'ions Cl^- qui viendront eux-mêmes former une première couche adsorbée rendra la surface globalement négative et les ions $(\text{RNH}_4)^+$ deviendront de très bons inhibiteurs en se fixant par-dessus la couche d'ions chlorure.

❖ Chimisorption

La chimisorption est un mécanisme plus fréquent que le mécanisme de physisorption et conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il fait intervenir un transfert électronique entre les orbitales du métal et la molécule inhibitrice, ce qui engendre la formation de liaisons chimiques bien plus stables car basées sur des énergies de liaison plus importantes. On rencontre, généralement, le transfert molécule donneur/ métal accepteur; il existe aussi le transfert où le métal est le donneur d'électrons et la molécule l'accepteur [17]. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus rapide, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

Le transfert électronique est favorisé par la présence d'électrons libres comme ceux que l'on trouve dans les anions, dans les molécules neutres contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons π [17] associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. La présence d'une liaison insaturée peut être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électrons π) ou négativement (cation).

La tendance à une forte adsorption augmente quand les électrons sont moins liés à l'atome donneur ; en effet plus les atomes fonctionnels ont tendance à former des liaisons avec le métal en donnant facilement des électrons, plus les inhibiteurs sont efficaces. Pour une série de molécules organiques qui ne diffèrent que par leurs atomes fonctionnels, l'adsorption et donc l'efficacité de l'inhibition augmente avec la diminution l'électronégativité de ces atomes fonctionnels [18,19].

L'efficacité de l'inhibition augmente dans l'ordre suivant :



Souvent, d'autres facteurs tels que la structure de la molécule, et plus particulièrement les effets stériques, influencent l'adsorption des molécules organiques.

Parmi les inhibiteurs pour solutions acides, on trouve un grand nombre de substances organiques différentes, notamment des molécules aromatiques et des macromolécules à chaînes linéaires ou branchées [20,21]. Ils s'adsorbent sur les sites actifs de la surface métallique, sans altérer le mécanisme des réactions électrochimiques partielles. Ils bloquent les sites et réduisent la vitesse de la corrosion cathodique, anodique ou les 2 en relation avec le pourcentage des sites actifs recouverts par l'inhibiteur. Leur efficacité dépend, entre autre, de leur structure moléculaire, de leur poids moléculaire et de leur concentration (l'influence de la concentration fait l'objet d'un paragraphe ultérieur).

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteurs, contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire, hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupements fonctionnels, tels que $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-PO_3^{2-}$ (phosphonate)...

La molécule se lie à la surface par son groupement fonctionnel, alors que sa partie non polaire, plus volumineuse, bloque partiellement la surface active (figure 1.3).

Parmi les autres paramètres structuraux pouvant influencer l'efficacité des inhibiteurs, on peut citer:

-L'aire moléculaire de l'inhibiteur projetée sur la surface métallique. Cette projection dépend des différentes possibilités d'arrangement des ions organiques ou des molécules à l'interface métal / solution [22] ;

-L'influence exercée par le poids moléculaire [23] ;

-L'importance de la configuration moléculaire [24] ;

-L'influence de la nature des substituants [17].

1.2.4.3 Classement selon le domaine d'application

Les inhibiteurs de corrosion sont souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres, pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieux neutres servent surtout à protéger des circuits de refroidissement et les peintures base aqueuse.

En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

Enfin, les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage : instrument de précision, composants électroniques, machines, etc. Il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée, notamment certaines amines.

Le milieu étudié dans le présent travail est un milieu acide.

1.2.5 Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes: Langmuir et Temkin.

➤ 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 [9]. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads} (1 - \theta) C_{inh} \quad (\text{Eq.I.1})$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par le gaz adsorbé:

$$V_{des} = K_{des}\theta \quad (\text{Eq.I.2})$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads}(1 - \theta)C_{inh} = K_{des}\theta \quad (\text{Eq.I.3})$$

Ce qui nous donne l'équation de l'isotherme de Langmuir suivante :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = b C_{inh} \quad (\text{Eq.I.4})$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule :

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1+b C_{inh}} \quad (\text{Eq.I.5})$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

➤ **Temkin :**

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$bC_{inh} = \frac{\exp(a\theta)-1}{1-\exp[-a(1-\theta)]} \quad (\text{Eq.I.6})$$

où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface

hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

1.2.6 Inhibiteurs de la corrosion en milieu acide

Comme dit précédemment, les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés en milieux acides sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. Les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteur de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P.

Dans le mécanisme d'adsorption, l'inhibiteur forme avec le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution.

1.2.6.1 Principaux inhibiteurs organiques utilisés en milieu acide

Les milieux acides sont fréquemment utilisés industriellement. Le choix d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice dans ces conditions dépendra du système de corrosion mis en jeu, en particulier de la nature de l'acide, de la température, de la vitesse de circulation, de la présence de substances organiques ou inorganiques dissoutes, etc.

Trois classes de composés sont essentiellement utilisées dans le cas de l'inhibition en milieu acide : les molécules à centre actif azoté dites composés azotés (en particulier les amines), les molécules à centre actif soufré dites composés soufrés et les alcools acétyléniques.

➤ Composés organiques azotés

Cette classe de composés est d'utilisation classique pour éviter la dissolution de l'acier en milieu chlorhydrique, on peut citer :

- Les alkylamines (avec des squelettes à 10-12 C) ;
- Les arylamines (dérivés de l'aniline) ;
- Les diamines (avec des squelettes à 6-12 C) ;

- Les amines tertiaires ($R_1R_2R_3N$) ;
- Les pyridines ;
- Les sels quaternaires basiques (dérivés de bases comme l'ammoniaque, la pyridine...).

En plus de leur adsorption à la surface des métaux, les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques :

-Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif : la plupart des amines et leurs dérivés ont des propriétés de bases faibles qui peuvent être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive (en milieu légèrement acide) [25].

-Action filmante à la surface du métal : cette action est caractéristique des amines à longue chaîne carbonée (C16 ou C18). L'ancrage sur la surface métallique se fait par l'intermédiaire du ou des atomes d'azote de la molécule. L'extrémité non adsorbée sur le métal peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbure, provoquant un accroissement de l'épaisseur de la barrière hydrophobe. Il existe en générale une longueur optimale de la chaîne aliphatique en relation avec l'efficacité inhibitrice de la molécule [26]. En effet, il a été montré que l'allongement de la chaîne entraîne une amélioration du pouvoir filmant de l'amine, mais tend à gêner les possibilités d'adsorption pour des raisons d'encombrement stérique. Elle tend également vers des composés de moins en moins solubles (paraffines par exemple).

-Hydrophobisation de la surface du métal : l'adsorption de l'inhibiteur se fait alors par l'extrémité de la molécule, l'extrémité hydrophobe libre étant celle de la chaîne aliphatique. Il est possible de définir un coefficient d'hydrophobie pour chaque centre actif ou pour une molécule inhibitrice dans son ensemble à partir du coefficient de partage de cette molécule entre deux phases, l'une aqueuse, l'autre organique [37]. On a montré qu'il existe, pour certains inhibiteurs, une relation entre le coefficient d'hydrophobie et l'efficacité inhibitrice [27].

➤ **Composés organiques soufrés**

Généralement, ces composés sont d'utilisation moins courante que les précédents, quoiqu'ils puissent être largement aussi efficaces, notamment à température élevée. L'inconvénient majeur résultant de l'emploi des composés soufrés en milieu acide est le risque de

décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène (H₂S) favorisant la pénétration d'hydrogène et la fragilisation des aciers en particulier.

Les produits les plus connus sont les dérivés de la thiourée (H₂N-CS-NH₂). Sont également utilisés :

- Les mercaptans (RSR') ;
- Les composés sulfonium (RR'R''S) ;
- Les sulfoxydes (RR'SO) ;
- Les thiocyanates (RSCN) ;
- Les thiazoles (C₃H₃NS).

➤ **Composés organiques oxygénés**

Les composés organiques où l'oxygène est le centre actif responsable des propriétés inhibitrices sont peu nombreux par rapport aux composés azotés ou soufrés. Les alcools acétyléniques, parmi lesquels l'alcool propargylique, le butyne-2-diol-1-4 sont les plus utilisés en tant qu'inhibiteurs en milieu acide chlorhydrique où ils sont beaucoup plus efficaces. Ces inhibiteurs restent efficaces à haute température suite à la formation de films polymères, catalysés par le fer [ref]

1.2.6.2 Mécanismes d'action

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. Les inhibiteurs organiques doivent donc déplacer les molécules d'eau adsorbées avant adsorption (figure 1.4). D'après Bockris [28], l'adsorption d'une substance organique inhibitrice à la surface du métal peut être décrite par la réaction suivante:



où n est le nombre de molécules d'eau déplacées à partir de la surface pour chaque molécule organique adsorbée. Le nombre n est indépendant du recouvrement et de la charge du métal, mais dépend de l'aire géométrique de la molécule organique par rapport à celle de l'eau. L'adsorption de la molécule organique se produit parce que l'énergie d'interaction entre la

surface du métal et celle de la molécule organique est plus grande que l'énergie d'interaction entre le métal et les molécules d'eau.

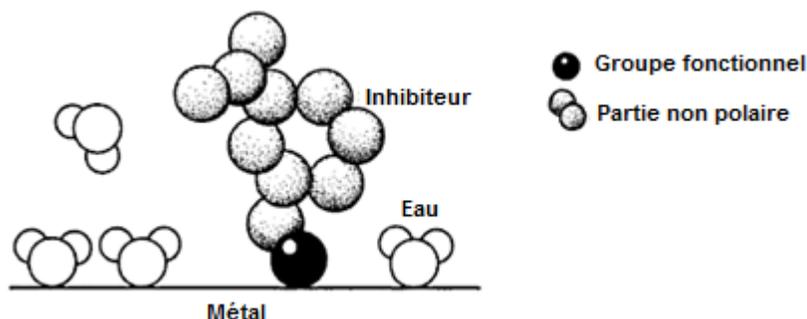


Figure 1.4 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.

L'inhibition de la corrosion au moyen des composés organiques résulte généralement de leur adsorption à la surface du métal. Le phénomène peut être mis en évidence par :

- L'étude des isothermes d'adsorption ;
- L'examen de la surface au moyen de techniques spécifiques : la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie des photo-électrons.

La connaissance des facteurs qui influencent le phénomène d'adsorption des inhibiteurs est indispensable pour mieux comprendre le mécanisme d'inhibition de ces substances.

1.2.7 Les inhibiteurs spécifiques aux métaux ferreux

D'une manière générale, pour chaque matériau, il existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Par exemple, pour le cuivre, les dérivés azotés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions [29]. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (acides, neutres ou alcalins, aérés ou désaérés) et des modes opératoires rend difficile la systématisation des inhibiteurs. Toutefois, l'objet de notre travail étant l'étude de l'inhibition de la corrosion d'un acier par des composés organiques en milieu acide chlorhydrique, une revue de la littérature nous a permis de répertorier dans le tableau 1.1 et de façon non exhaustive quelques uns des principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu.

Tableau 1:1 : Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl.

Composés	Exemples	Références
Azotés	Hexaméthylènetétramine ou méthénamine	[30]
	Diazoles : imidazole et ses dérivés	[31]
	Triazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole	[32,33]
	Dérivés du bipyrazole	[34,35]
	Oxadiazoles	[36,37]
	Dérivés de la quinoléine	[38,39]
	Dérivés de la quinone tels que la Quinoxaline-2,3-dione	[40]
	Dérivés de la pyridine	[41]
	Composés mixtes tels que les Bases de Schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde	[42,43]
Soufrés	Thiourée et ses dérivés	[44,45]
	Thiadiazole et ses dérivés	[46,47]
Oxygénés	Lactones	[48]
	Acides carboxyliques (succinique, β indolacétique,...)	[49,50]

Toutes ces molécules inhibitrices contiennent des atomes tels que l'azote, le soufre ou l'oxygène qui sont susceptibles d'échanger des électrons avec le métal à protéger. Les données existantes montrent que la plupart de ces composés agissent par un mécanisme d'adsorption spontanée (essentiellement chimique) selon le modèle de Langmuir. Ces inhibiteurs permettent de surcroît d'obtenir de bons rendements en termes d'inhibition de la corrosion de l'acier en milieu acide.

1.3 L'inhibition de la corrosion par les substances naturelles

De nombreux inhibiteurs utilisés aujourd'hui sont soit synthétisés à partir de matières premières peu coûteuses ou proviennent de composés organiques ayant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre, le phosphore ou l'oxygène dans leur système aromatique ou dans leur chaîne carbonée. Cependant, la plupart de ces substances anticorrosive sont toxiques vis à vis des êtres humains et de l'environnement [3]. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux, mais également des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de notre organisme [3]. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs n'étant pas

biodégradables, ils causent également des problèmes de pollution. En conséquence, ces lacunes ont orienté la recherche dans la direction des substances naturelles qui peuvent également offrir des propriétés inhibitrices vis-à-vis des métaux et des alliages.

Les plantes ont été reconnues comme sources de composés d'origine naturelle, avec pour certaines des structures moléculaires complexes et ayant des propriétés physiques, biologiques et chimiques variables [51-54]. La plupart des composés extraits de plantes sont principalement utilisés dans les produits pharmaceutiques et les biocarburants [55]. L'utilisation de substances naturelles est intéressante puisque celles-ci sont biodégradables, écologiques, peu onéreuses et présentent une disponibilité abondante. Ainsi, de nombreux groupes de recherche ont étudié des produits végétaux pour des applications en qualité d'inhibiteurs de corrosion pour métaux et autres alliages dans différents milieux corrosifs [56-60]. Aujourd'hui, environ 4468 articles traitent des extraits naturels de plantes comme inhibiteur de corrosion.

1.3.1 Les inhibiteurs naturels de corrosion à travers l'histoire contemporaine

L'utilisation de substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion remonte à 1930 lorsque des extraits de plantes (tiges séchées, feuilles et graines) de Chélidoine (*Chelidonium majus*) et d'autres plantes ont été utilisés dans un bain de décapage H₂SO₄ [3]. En 1964, les tannins et leurs dérivées sont utilisés pour la protection de l'acier, du fer et d'autres outils métalliques [3]. En 1972, Marangoni et Slephanelli [61] rapportent l'utilisation des extraits de colle, de la gélatine et du son de blé pour inhiber la corrosion du fer dans les acides. Le premier brevet portant sur l'inhibition de la corrosion a été donné à Baldwin [62] qui impliquait l'utilisation de mélasses et d'huiles végétales pour le décapage de feuilles d'acier en milieu acide. Par la suite, la plupart des recherches sur l'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et des alliages en milieu aqueux ont favorisé l'émergence d'un grand nombre de composés organiques. Mais face à la toxicité de la plupart d'entre eux, seule l'utilisation d'extraits de plantes communes est étudiée. En effet, les extraits de Lawsonia, de miel naturel, d'Opuntia, de Ficus et d'huile de Jojoba ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion sur l'aluminium, le zinc et l'acier en milieu acide et alcalin [63-65].

En 1981, Srivastava et al. [66] ont démontré le pouvoir inhibiteur du poivre noir, des graines de ricin, de la gomme d'*Acacia* et de la lignine sur la corrosion de l'acier en milieu acide.

La lignine et le poivre noir se sont révélés être des inhibiteurs efficaces pour l'aluminium en milieu acide. Des recherches plus poussées concernant les graines de ricin, le poivre noir et la lignine sur la corrosion de l'acier en solution HCl à 5% ont mis en évidence une efficacité inhibitrice à hauteur de 60-70 %.

En 1982, Saleh et al. [67] ont réalisé une étude intensive sur l'effet d'inhibition de l'extrait aqueux d'*Opuntia ficus indica*, des feuilles *Aloe eru* et d'écorces d'orange, de mangues et de grenade sur la corrosion de l'acier, l'aluminium, du zinc et du cuivre dans les milieux HCl et H₂SO₄ en utilisant les techniques de mesure gravimétriques et de polarisation. De ces études, il a été montré que les extraits d'écorces de mangue sont les plus efficaces contre la corrosion pour l'aluminium et pour le zinc, alors que les extraits d'écorces de grenade sont beaucoup plus appropriés à la protection du cuivre. Il a également été rapporté que les extraits testés sont plus efficaces lorsqu'ils sont utilisés en milieu acide HCl qu'en milieu acide H₂SO₄.

En 1993, Pravinar et al. [68] ont étudié les effets d'inhibition de l'extrait aqueux des feuilles d'eucalyptus sur la corrosion de l'acier et du cuivre dans une solution d'HCl 1M. Il a été montré que l'extrait d'eucalyptus est un inhibiteur mixte de corrosion avec une efficacité d'inhibition qui croît avec l'augmentation de la concentration de l'extrait et diminue avec l'augmentation de la température.

L'extrait des feuilles de Henné a également été étudié comme inhibiteur de métaux par Al-Sehaibani (2000) [69]. Les extraits aqueux de la poudre de feuilles d'Henné (*Lawsonia inermis*) ont été évalués comme inhibiteur de corrosion pour l'acier et l'aluminium en solutions neutre, acide et alcaline. Le maximum d'efficacité a été atteint seulement par 20 g/L d'extrait. L'efficacité d'inhibition dans HCl était de 96% et celle de l'aluminium dans NaOH atteignait 99,8%. Aucune inhibition n'a été observée pour l'acier et l'aluminium dans une solution de NaCl.

El-Etre (2003) [70] a étudié l'inhibition de la corrosion de l'aluminium en utilisant l'extrait d'*Opuntia*. Il a été constaté que l'extrait agit comme étant un bon inhibiteur de corrosion de l'aluminium en solution HCl 2M. L'efficacité d'inhibition croît avec l'augmentation de concentration de l'extrait. L'étude montre que l'action inhibitrice de l'extrait suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les graines de légumineuses riches sources d'acides aminés ont aussi été étudiées pour leur potentielle inhibition en corrosion. Subhashini (2004) [71] mit en évidence l'effet d'inhibition des extraits de graines d'*Alfa alfa* (Aa), d'*Adenantha pavonina* (Ap), de *Phaseolus lunatus* (Pl), de *Psophocarpus tetragonolobus* (Pt) et de *Sesbania grandiflora* (Sg) sur l'acier en milieu HCl 1M et en milieu H₂SO₄ 0,5M avec différents temps d'immersion et de concentrations. Les résultats indiquent clairement la baisse du taux de corrosion avec l'augmentation de la concentration et du temps d'immersion. Pour une même concentration, l'efficacité d'inhibition de la corrosion des extraits diminuent dans l'ordre suivant: Sg> Aa> Pt> Ap> Pl dans HCl et Pt> Aa> Pl> Sg> Aa dans H₂SO₄. Cependant, ces extraits ont montré, là aussi, une meilleure inhibition dans HCl que dans H₂SO₄.

Chaieb et al. (2005), [72] ont étudié l'effet de l'eugénol et son dérivé (acétyleugénol) extraite du giroflier (*Eugenia caryophyllata*) sur l'inhibition de la corrosion de l'acier C21 dans une solution d'HCl 1M. L'eugénol et l'acétyleugénol appartiennent à une classe de composés appelés vanilloïdes et leurs structures chimiques sont présentées sur la figure 1.5.

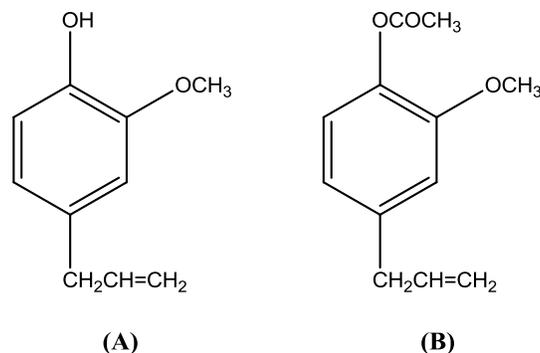


Figure 1.5 : Structures moléculaires des substances chimiques extraites de *Eugenia caryophyllata*: (A) eugénol et (B) Acétyleugénol.

Ces composés sont connus pour avoir des propriétés anti-oxydantes et les régimes alimentaires contenant ces antioxydants peuvent réduire le risque de maladies comme le cancer. Il a été observé que ces extraits réduisent de manière significative le taux de corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. Leurs efficacités d'inhibition augmentent avec la concentration en extrait d'eugénol et d'acétyleugénol avec un pourcentage d'inhibition de 80 et 91% respectivement pour une concentration de 0,173 g/L. Cette étude montre que l'acétyleugénol est plus actif à la surface

comparativement à l'eugénol grâce à la présence du groupe carbonyle. De même, l'effet de la température a également été étudié à la concentration maximale d'inhibition de 0,173 g/L d'eugénol et d'acétyl'eugénol. Les résultats ont montré que l'augmentation de la température augmente l'efficacité inhibitrice. Le taux d'inhibition passe de 64% à 298 K à 87% à 328 K. L'adsorption de ces extraits sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'effet de l'extrait de l'*Artemisia* (2006) sur la corrosion de l'acier en milieu H_2SO_4 0,5M a été étudié dans la gamme de température allant de 298 à 353 K [73]. Les résultats obtenus révèlent que l'extrait réduit le taux de corrosion de façon assez significative. L'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration, ainsi pour 10 g/L le taux d'inhibition observé est de 95% à 298 K et de 99% à 353 K. L'efficacité d'inhibition augmente également avec la température et il a été constaté que l'adsorption de l'extrait de l'*Artemisia* à la surface de l'acier suit également l'adsorption de l'isotherme de Langmuir. Des résultats similaires ont été constatés sur l'huile d'*Artemisia* en milieu HCl [74] et H_3PO_4 [75] sur l'acier. L'*Artemisia* a reçu une attention considérable en tant que médicament prometteur et puissant antipaludéen. La davanone (figure 1.6), son constituant majeur [76] est un composé dicétone, et l'action inhibitrice peut être interprétée par la formation d'un complexe Fe (II)-davanone.

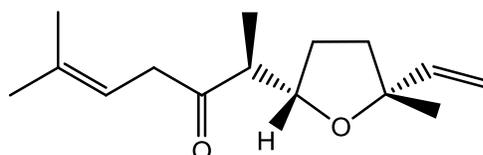


Figure 1.6 : Structure moléculaire de la davanone extrait de l'*Artemisia*.

Oguzie [77] (2006) a étudié l'inhibition de la corrosion des extraits de feuilles de *viridis Occimum* de l'acier en milieu HCl 2M et H_2SO_4 1M à 303 et 333 K. Les résultats indiquent que les extraits inhibent le processus de corrosion aussi bien en milieu acide chlorhydrique que sulfurique et que l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration. Les effets synergiques obtenus par la présence des halogénures à savoir KCl, KBr, KI augmentent l'efficacité d'inhibition. Les études effectuées en fonction de la température ont révélé une diminution de l'efficacité avec l'augmentation de la température. Il a été montré que l'énergie d'activation de corrosion augmente en présence de l'extrait par rapport au blanc (milieu corrosif), ce qui suppose

que l'adsorption physique des espèces cationiques soit responsable du comportement d'inhibition observée.

En 2009, Satapathy et al. [78] ont étudié l'effet inhibiteur de l'extrait de *Justicia gendarussa* sur l'acier dans HCl 1M. Les résultats obtenus révèlent que l'extrait inhibe la corrosion avec un pourcentage d'inhibition de 93% pour une concentration de 150 ppm à 298 K. Ces résultats montrent également que l'extrait de *Justicia gendarussa* agit comme inhibiteur mixte de corrosion et que son adsorption à la surface de l'acier suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir

En 2011, l'effet inhibiteur de *Uncaria gambir* a été étudié par Hussin et Kassim en milieu HCl 1M [79]. Les résultats obtenus montrent que l'extrait d'*uncaria gambir* réduit considérablement la vitesse de corrosion de l'acier avec un pourcentage d'inhibition de 97,25% pour une concentration en extrait de 1000 ppm. L'effet de la température a également été étudié dans la gamme de température allant de 303 à 333 K, les résultats obtenus ont révélé une diminution de l'efficacité avec l'augmentation de la température.

Deng et Li [80], ont étudié en 2012 l'effet d'inhibition de l'extrait des feuilles de *Ginkgo* sur la corrosion de l'acier laminé à froid dans HCl 1 à 5M et dans H₂SO₄ de 0,5 M à 2,5M. Les résultats obtenus ont montré que l'extrait de *Ginkgo* est un inhibiteur plus efficace dans HCl 1M (91%) que dans H₂SO₄ 0,5M (80%) pour une concentration en extrait de 100 mg/L. Les résultats obtenus de la polarisation linéaire montre que l'extrait agit en milieu HCl 1M comme un inhibiteur mixte de corrosion alors qu'en milieu H₂SO₄ 0,5M l'extrait agit comme un inhibiteur cathodique.

Le fort taux d'inhibition de corrosion rencontré dans presque tous les extraits de plantes semble être lié à la présence de constituants actifs qui améliorent la formation d'un film sur la surface métallique, réduisant ainsi la corrosion. L'analyse de la structure chimique de certains des constituants extraits de plantes révèle que toutes les molécules sont des hydrocarbures à longue chaîne portant un groupe polaire à l'une ou l'autre extrémité. Les groupes polaires contiennent des atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre. En effet, les extraits naturels de plante sont de riches sources de composés organiques. Il a été montré qu'ils contiennent des composés chimiques tels que des terpènes, des tannins, des alcools, des polyphénols, des acides carboxyliques, des

composés contenant de l'azote tels que les alcaloïdes qui peuvent présenter une activité anticorrosive des métaux. Ce qui est tout à fait en accord avec les travaux de Riggs [81], qui a montré que les paramètres structuraux pouvant influencer significativement l'efficacité des inhibiteurs organiques sont :

- La structure géométrique ;
- La longueur de la chaîne carbonée ;
- Le type de liaison à travers la molécule ;
- Le type d'atomes et les caractéristiques des groupes moléculaires présents dans la molécule ;
- La capacité moléculaire à former une couche continue sur la surface métallique ou une liaison chimique ;
- La capacité de réagir et de former un complexe avec des atomes et des ions métalliques ou avec les produits de corrosion ;
- La force de liaison formée avec la surface métallique.

Depuis 2008, le groupe de recherche du L3MA (Laboratoire des Matériaux et Molécules en Milieux Amazonien) s'est particulièrement intéressé à la famille des alcaloïdes issus des extraits naturels de plantes et à leurs propriétés inhibitrices vis-à-vis des alliages métalliques. En effet, de nombreuses plantes sont connues pour produire de nombreux alcaloïdes, particulièrement les espèces tropicales.

1.3.2 Les alcaloïdes comme inhibiteur de corrosion

1.3.2.1 1 Généralités sur les alcaloïdes

Le terme « alcaloïde » a été introduit par W. Meisner au début du XIX^e siècle pour désigner des substances naturelles réagissant comme des bases. Il n'existe pas de définition simple et précise des alcaloïdes et il est parfois difficile de situer les frontières qui séparent les alcaloïdes et les autres métabolites azotés naturels. Ainsi, Bruneton [82] définit un alcaloïde comme « un composé organique hétérocyclique d'origine naturelle (le plus souvent végétale), azoté, plus ou moins basique, de distribution restreinte et doué, à faible dose, de propriétés pharmacologiques marquées ». Représentant un groupe fascinant de produits naturels, ils constituent un des plus

grands groupes de métabolites secondaires avec près de 10 000 à 12 000 structures différentes [82].

Les alcaloïdes sont des composés que l'on retrouve essentiellement chez les angiospermes et dont la teneur peut varier dans de larges limites : de quelques ppm comme dans le cas des alcaloïdes antitumoraux de la pervenche de Madagascar à 15% pour la quinine dans l'écorce de *Cinchona ledgeriana*. La plupart des alcaloïdes (« alcaloïdes vrais ») sont biosynthétiquement dérivés d'un acide aminé (d'une amine). Cette thèse portant sur des plantes issues de la famille des Apocynacées, nous présenterons d'un point de vue structural uniquement les alcaloïdes indolomonoterpénique présents principalement dans les Apocynacées tels que nos deux plantes, et qui sont des dérivés de la tryptamine ou du tryptophane.

Les alcaloïdes indolomonoterpéniques sont de loin les alcaloïdes indoliques les plus nombreux (plus de 2000 composés différents). Ils ont pour caractéristique d'avoir tous un précurseur commun : la strictosidine. Ce précurseur commun, encore hétérosidique, provient de la condensation de la tryptamine et d'un aldéhyde monoterpénique, le sécologanoside (figure 1.7).

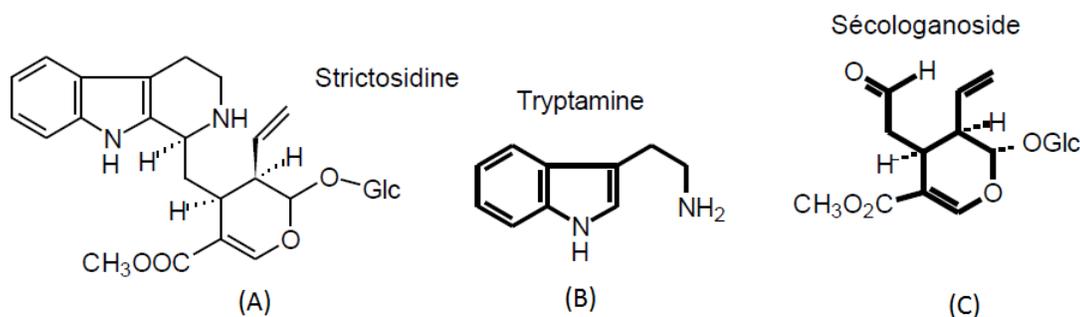
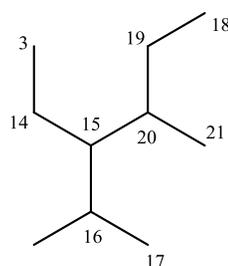


Figure 1.7 : Structure moléculaire du précurseur commun, la strictosidine (A), issue de la condensation de la tryptamine(B) et de la sécologanoside (C).

Malgré cette très grande diversité, ces alcaloïdes ont une distribution très restreinte, limitée à un petit nombre de familles d'Angiospermes, essentiellement les Apocynacées, les Rubiacées et les Loganiacées. De plus, la diversité structurale de ce groupe est liée à la fragmentation de la tryptamine. L'autre source de variabilité structurale, la plus importante, est la fragmentation de l'unité monoterpénique qui est susceptible de réarrangements multiples. Il est possible de classer

les alcaloïdes indoliques en différentes catégories et, ce en fonction de leur biogénèse. Le tableau 1.2 illustre quelques unes des possibilités parmi les plus caractéristiques (la partie monoterpénique des molécules provenant du sécologanoside est figurée en traits épais).

Tableau 1:2 : Structure chimique des principaux groupes et squelettes d'alcaloïdes indoliques.



Numérotation des alcaloïdes indoliques (numérotation, dite biogénétique, proposée en 1965 par Le Men et Taylor)

Type d'alcaloïde indolique	Squelette générique	Type d'alcaloïde indolique	Squelette générique
Type A (aspidospermane)		Type J (ibogane)	
Type C (corynanthéane)		Type P (plumérane)	
Type D (vincosane)		Type S (strychnane)	
Type E (éburnane)		Type V (vallésiacho-tamane)	

Ces huit types de squelettes peuvent être regroupés en deux grandes classes. Une première classe contient les types A, E, J, et P, ayant subi un ou des réarrangements du squelette initial de

la sécologanoside. L'autre grande classe regroupe les types C, D, S et V et n'ont pas subi de réarrangement du squelette de la sécologanoside.

1.3.2.2 Les alcaloïdes bons inhibiteurs de corrosion

L'efficacité inhibitrice des alcaloïdes tels que la papavérine, la strychnine, la quinine, la pipérine, liriiodenine, oxoanalobine et la nicotine a été étudiée et ceux-ci se sont montrés être de très bon inhibiteurs de corrosion en milieu acide [83,84].

Les effets inhibiteurs des alcaloïdes de la grenade sur la corrosion de l'acier en milieu acide H_2SO_4 ont également été étudiés par Aymen Hussein et Singh (1991) [85] à différentes températures. Il a été trouvé que ceux-ci ont une bonne efficacité à basse température. Cette efficacité serait due à la formation d'un complexe sur la surface métallique.

En 2009, P. Bothi Raja et M.G. Sethuraman [86] ont étudié l'efficacité inhibitrice de l'extrait de *Strychnos nux vomica* sur la corrosion de l'acier en milieu acide sulfurique 1M. Les résultats de l'étude ont indiqué que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et la température du système. Cette étude a révélé que la molécule responsable de l'activité anti corrosive de la plante est la Brucine, l'alcaloïde majoritaire dont la structure est représentée dans la figure suivante :

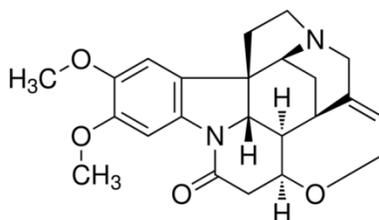


Figure 1.8 : Structure moléculaire de la brucine.

La berbérine, figure 1.9, un alcaloïde isolé de *coptis chinensis*, a été étudiée pour son effet anticorrosif sur l'acier en milieu H_2SO_4 . L'alcaloïde s'est révélé être un inhibiteur efficace avec une efficacité inhibitrice de 97,7% pour une concentration de 5.10^{-3} M [87].

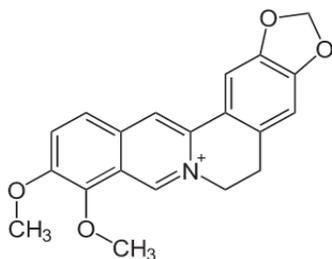


Figure 1.9 : Structure moléculaire de la berbérine.

Dans notre laboratoire, de nombreux extraits d'alcaloïdes issus des essences guyanaises ont été testés et se sont montrés être de bons inhibiteurs de corrosion :

Les alcaloïdes bruts extraits de *Guatteria ouregou* et de *Simira tinctoria* [88] ont été étudiés comme inhibiteur de la corrosion de l'acier en milieu acide HCl 0,1M. L'efficacité inhibitrice des 2 plantes atteint 92 % pour une concentration de 250 mg/L en extrait alcaloïdique. Le pouvoir d'inhibition a été mis en évidence par polarisation linéaire et spectroscopie d'impédance électrochimique. L'observation des courbes de polarisation montre que l'extrait alcaloïdique de *Guatteria ouregou* agit comme inhibiteur mixte puisqu'il réduit les courants anodique et cathodique. L'harmane, l'alcaloïde majoritairement présent dans l'extrait *Simira tinctoria* (figure 1.10), est très probablement responsable du phénomène d'inhibition. L'adsorption des molécules inhibitrice des 2 extraits suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

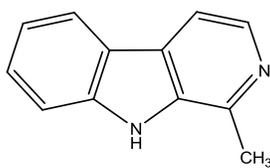


Figure 1.10 : Structure moléculaire de l'harmane.

L'effet d'inhibition des alcaloïdes bruts extrait d'*Oxandra asbeckii* [89] sur la corrosion de l'acier C38 en solution d'acide chlorhydrique 1M a été étudié. Il a été montré que l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'extrait. De même que *Guatteria ouregou* l'observation des courbes de polarisation montre que l'extrait alcaloïdique d'*Oxandra asbeckii* agit comme inhibiteur mixte. D'autre part, l'adsorption de cet extrait de plante sur la surface de

l'acier C38 obéit également à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Les spectres obtenus par spectroscopie HPLC montrent que celui-ci contient 4 pics majeurs et de nombreux petits pics indiquant ainsi la présence de plus de 20 composés. L'influence de la température sur le comportement de l'extrait d'*Oxandra asbeckii* a également été étudiée et on observe une augmentation du courant de corrosion lorsque la température augmente. Néanmoins, l'efficacité de l'extrait reste importante.

L'étude du pouvoir inhibiteur des extraits alcaloïdiques totaux d'*Annona squamosa* [90] et de *Palicourea guianensis* [91] ont également été menés sur l'acier C38 en solution acide HCl 1M. Les courbes d'impédance montrent qu'un film se forme à partir d'une concentration en extrait équivalent à 25 mg/L pour *Annona squamosa*.

1.4 Conclusion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré.

Les nombreuses études consacrées, depuis plus d'une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal/milieu corrosif) donnés. Cependant la plupart de ces composés sont des substances chimiques synthétiques qui peuvent être très coûteux et dangereux pour les êtres humains et l'environnement.

Les extraits de substances naturelles, riches sources de composés organiques naturels, se sont montrés efficaces comme inhibiteurs de corrosion pour de nombreux métaux et alliages. Ils représentent donc un moyen de remplacement possible des inhibiteurs organiques actuellement utilisés.

L'objet de ce travail porte sur l'utilisation des extraits alcaloïdiques issus des essences de bois de Guyane pouvant offrir des propriétés inhibitrices de corrosion vis-à-vis de l'acier C38 en milieu acide 1 M.

1.5 Références bibliographiques

- [1] Corrosion Costs And Preventive Strategies In The United States, Report by CC Technologies Laboratories, Inc. to Federal Highway Administration (FHWA), Office of Infrastructure Research and Development, Report FHWA-RD-01-156 (2001).
- [2] E. Heitz, Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.
- [3] P.B Raja, M.G. Sethuraman, Mater. Lett. 62 (2008) 113.
- [4] J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, Métallurgie générale, Masson Editeurs (1969).
- [5] H.E. Waldrip, Corrosion, 4 (1948) 611.
- [6] E. Hamner Norman, Scope and importance of inhibitor technology. In : Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors. USA : National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [7] NACE Glossary of Corrosion Terms. Materials Protection, 4(1965) 79.
- [8] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, COR 1005.
- [9] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux, 1st Edition, Alden Press, Oxford, (1993) 489.
- [10] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pebère. Inhibiteurs de corrosion. In : G. Beranger, H. Mazille, Corrosion et Anticorrosion (pratique industrielle), Hernès Science Publications, Paris, (2002) 245.
- [11] I.L. Rozenfeld, Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill, (1981).
- [12] C.C. Nathan, Corrosion Inhibitors, NACE, Houston, (1973).
- [13] S. Locquet, M. Lagrenée, J. Bonnans, F. Bentiss, Patent Wo, 10179 (2002).
- [14] E. Schaschl. NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, (1973) 28.
- [15] J.G.N. Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ann. Univ. Ferrara, Italy, (1980) 453.
- [16] L.I. Antropov, 1st International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, (1962) 147.
- [17] N.Hackerman, A.C. Makrides , J. of Ind. And Eng. Chem. 46 (1954) 523.

- [18] E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.
- [19] G. TrabANELLI, Corrosion Mechanisms, F. Mansfeld editor, Marcel Dekker, New York, (1987) 119.
- [20] B. Sathianandhan, K. Ralahrishnan, N. Subramyan, Br. Corros. J. 5(1970) 270.
- [21] D. Chadwick et T. Hashemi, Corros. Sci. 20 (1978) 88.
- [22] R. R. Annand, R.M. Hurd, N. Hacherman, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 138.
- [23] G. TrabANELLI, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti, Werkstoffe und Korrosion, (1968) 407.
- [24] F. Zucchi, G. TrabANELLI, G. Gullini, Electrochimica Metallorm, 3, 407 (1968) 407.
- [25] F.M. Donahue, K. Nobe, J. Electrochem Soc. 112 (1965) 886.
- [26] A. Dupin P.n De Savignac A. et Lattes A., hydrophobie et comportement inhibiteur de corrosion de quelques substances organiques azotées : corrélation propriétés-structure. Informations Chimie, 169 (1982) 228.
- [27] K. Suzuki, T. Kouno, E. Sato, T. Murata, Corrosion, 38 (1984) 384.
- [28] J.O'M. Bockris, D.A.D. Swinkels, J. Electrochem. Soc. 111 (1965) 736.
- [29] B. Assouli, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, N°:02ISAL0103 (2002) 164.
- [30] E. Bayol, K. Kayakırlmaz, M. Erbil, Mater. Chem. Phys. 104 (2007) 74.
- [31] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, Corros. Sci. 51 (2009) 1836.
- [32] H.H. Hassan, Electrochim. Acta, 53 (2007) 1722.
- [33] H. H. Hassan, E. Abdelghani, M. A. Amina, Electrochim. Acta, 52 (2007) 6359.
- [34] M. Benabdellah, R. Touzani et al, Mater. Chem. Phys. 105 (2007) 373.
- [35] Tebbji, H. Ouddad, B. Hammouti, Appl. Surf. Sci. 241 (2005) 326.
- [36] M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini et al, Electrochim. Acta, 55 (2010) 1670.
- [37] M.Z.A. Rafiquee, N. Saxena et al, Mater. Chem. Phys. 107 (2008) 528.
- [38] G. Achary, H.P. Sachin et al, Mater. Chem. Phys. 107 (2008) 44.
- [39] V. R. Saliyan, A. V. Adhikari, Corros. Sci. 50 (2008) 55.
- [40] Y. Abboud, A. Abourriche et al, Mater. Chem. Phys. 105 (2007) 1.
- [41] S.A. Abd El-Maksoud, A.S. Fouda, Mater. Chem. Phys. 93 (2005) 84.
- [42] A.B. da Silva, E. D'Elia et al, Corros. Sci. 52 (2010) 788.
- [43] N. Soltani, M. Behpour et al, Corros. Sci., 52 (2010) 1351.
- [44] E.E. Ebenso, U.J. Ekpe, B.I. Ita et al, Mater. Chem. Phys. 60 (1999) 79.

- [45] S. D. Shetty, P. Shetty, H.V. Sudhaker Nayak, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2347.
- [46] A.K. Singh, M.A. Quraishi, *Corros. Sci.* 52 (2010) 1373.
- [47] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée et al, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6865.
- [48] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi et al, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 260.
- [49] M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim et al, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 3588.
- [50] G. Avci, *Colloids Surf., A* 317 (2008) 730.
- [51] H.I. Farooqi, M.A. Quraishi, P.A. Saini, Natural compounds as corrosion inhibitors for mild steel in industrial cooling systems, *Proceedings from European Federation of corrosion (EUROCORR.'97). I* (1997) 186.
- [52] J.P.J Magufuli , The potential of Anacardic acid Self-Assembled Monolayers from Cashew Nut Shell Liquid as Corrosion Protection Coatings, PhD Thesis, University of Dar es Salaam (2009).
- [53] D. Mukherjee, J. Berchman, A. Rajsekhar, N. Sundarsanan, R. Mahalingam, S. Maruthamuthu , T. Thiruchelvam, D. Karaikudi, *Anti-Corros Method M.* 44 (1997) 186.
- [54] J.N.Y Philip, J Buchweishaija, L.L Mkayula , *Tanz. J. Sci.* 27 (2001) 9.
- [55] M.H.H. Nkunya, Natural chemicals for disease and insect management, *Professorial Inaugural Lecture*, University of Dar es Salaam (2002).
- [56] A.M Abdel-Gaber, B.A. Abd-El-Nabey, I.M Sidahmed, A.M El-Zayady, M. Saadawy M, *Corros. Sci.* 48 (2006) 2765.
- [57] E.E. Ebenso, U.J Ekpe, W. Afri. *J. Biol. Appl. Chem.* 41 (1996) 21.
- [58] E.E Ebenso, U.J. Ibok, U.J. Ekpe, S. Umoren, E. Jackson, O.K Abiola, N.C. OKafor, S.Martinez, *Trans of SAEST* 39 (2004) 117.
- [59] U.J. Ekpe, E.E. Ebenso, U.J Ibok, J. W. Afri. *Sci. Assoc.* 37 (1994) 13.
- [60] M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, V. Katalinic, *J. Appl. Electrochem.* 30 (200) 823.
- [61] C. Marangoni, P. Stephanelli, *J. Chem.Soc.* 25 (1972) 116.
- [62] I. Putilova, S. Balezin, V. Barannik; "Metallic inhibiteurs de corrosion», New York, Pergamon Press (1960).
- [63] A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, *Corros. Sci.* 47 (2005) 385.
- [64] A.Y. El-Etre, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1845.
- [65] A.Y. El-Etre, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2485.
- [66] M.A. Quraishi, *Corrosion*, Paper No. 04411 (2004).

- [67] R.M Saleh, A.A. Ismail AA, A.A El Hosary, Br. Corros. J. 17 (1982) 131.
- [68] K. Pravinar, A. Hussein, G. Varkey, G. Singh, Transaction of the SAEST, 28 (1993) 8.
- [69] H. Al-Sehaibani, Meter. Wissen Werkst. Tech. 31(200) 1060.
- [70] S Subhashini, J. Camel Pract. Res. 11 (2004) 27.
- [71] E. Chaieb, A. Bouyanzer, B. Hammouti B, M Benkaddour, J. Appl. Surf. Sci. 246 (2005) 199.
- [72] M. Bouklah, B. Hammouti, Electrochim. Acta, 24 (2006) 457.
- [73] M. Bendahou, M. Benabdellah, B. Hammouti, Pigm. Resin Technol. 35(2006) 95.
- [74] A. Bouyanzer, B. Hommouti, Pigm. Resin Technol. 33 (2004) 287.
- [75] B. Benjilali, J. Sarris, H. Richard, Sci. Aliment. 2 (1982) 515.
- [76] E.E. Oguzie, Mater. Chem. Phys. 99 (2006) 441.
- [77] A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, K. Amit, P.V. Rodrigues, Corros. Sci. 51 (2009) 2848.
- [78] M.H. Hussin,, M. J. Kassim, Mater. Chem. Phys. 125 (2011) 461.
- [79] S. Deng, X. Li, Corros. Sci. 55 (2012) 407.
- [80] O.L. Riggs, Theoretical Aspects of Corrosion Inhibitors and Inhibition in Corrosion Inhibitors by C.C. Nathan (ed.) NACE (1973).
- [81] J. Bruneton, Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. Editions techniques et documentation, Paris (1999).
- [82] B.C. Jain, J.N. Gour, J. Electrochem. Soc.27 (1978) 165.
- [83] M. Dahmani, A. Et-Touhami, S.S. Al-Deyab, B. Hammouti and A. Bouyanzer, Int. J. Electrochem. Sci. 5 (2010) 1060.
- [84] H.A.M. Aymen, S. Gurmeet, J. Electrochem. Soc. India, 40 (1991) 153.
- [85] P. B. Raja, M. G. Sethuraman, Mater corros. 60 (2009) 22.
- [86] Y. Li, P. Zhao, Q. Liang, B. Hou, Appl. Surf. Sci. 252 (2005) 1245.
- [87] A. Lecante, F. Robert, P.A. Blandinières, C. Roos, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) 714.
- [88] M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante, C. Roos, Corros. Sci. 53 (2011) 687.
- [89] M. Lebrini, F. Robert, C. Roos, Int. J. Electrochem. Sci. 5 (2010) 1698-1712
- [90] M. Lebrini, F. Robert, C. Roos, Int. J. Electrochem. Sci. 6 (2011) 947.

Chapitre 2

Techniques d'étude et conditions expérimentales

2.1 Introduction

Ce chapitre donne un exposé succinct de l'ensemble des techniques expérimentales employées dans le cadre de cette étude :

-Les techniques d'études chimiques permettent d'extraire, d'isoler et d'identifier les alcaloïdes des différentes espèces issues des essences de bois de Guyane ;

-Les techniques électrochimiques sont utilisées pour étudier l'interface électrodes/électrolytes ;

-Les analyses de surface sont utilisées pour déterminer la composition du film inhibiteur. Ils permettent d'apporter des informations complémentaires aux résultats issus des techniques chimiques et électrochimiques.

2.2 Les techniques d'études chimiques

2.2.1 Extraction des alcaloïdes totaux

Les essences de Guyane ont été récoltées sur le site de Pariacabo (parcelle de terrain gérée par l'UMR ECOFOG) d'une centaine d'hectares de la forêt primaire amazonienne) à Kourou. Les organes des plantes récoltées sont aussitôt mis à sécher dans un séchoir ne dépassant pas 45 °C durant plusieurs jours afin d'éliminer toute trace d'eau. Après séchage, ceux-ci sont finement broyés afin d'obtenir une poudre homogène.

Les alcaloïdes totaux sont obtenus par le protocole d'extraction des alcaloïdes qui consiste dans un premier temps à une extraction solide-liquide de la poudre végétale à l'aide d'une solution d'ammoniaque à 5% et du dichlorométhane (CH_2Cl_2) ; et dans un deuxième temps, à une extraction liquide/liquide de la solution organique obtenue par une solution d'acide chlorhydrique à 3%. Les phases aqueuses acides obtenues successivement, ont été alcalinisées par une solution d'ammoniaque (NH_4OH) à 25%, puis extraites de nouveau par le dichlorométhane. Les phases organiques sont alors séchées par du sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) puis évaporées à sec, et nous obtenons pour chaque extrait un mélange d'alcaloïdes appelé alcaloïdes totaux (figure 2.1).

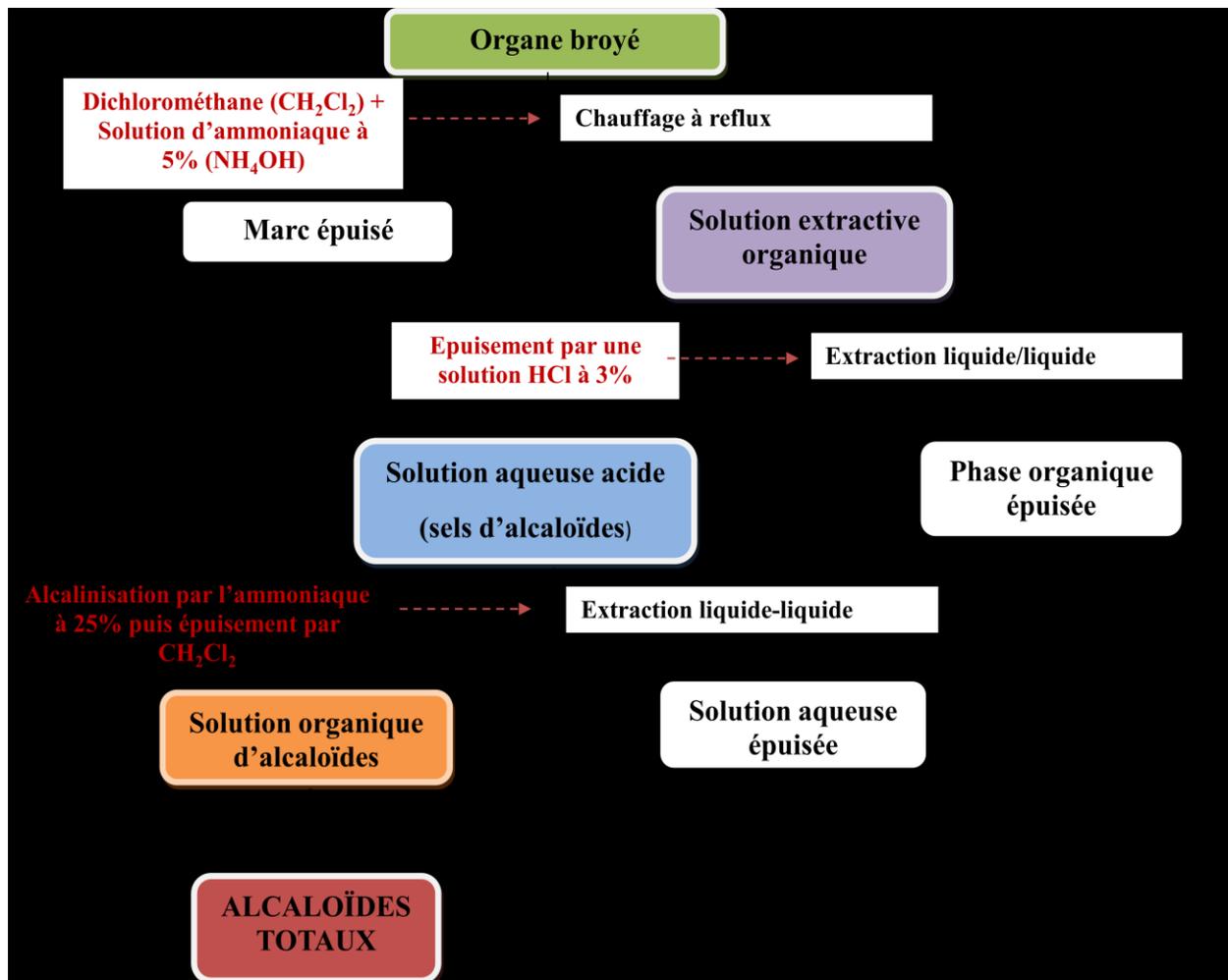


Figure 2.1 : Schéma du protocole d'extraction des alcaloïdes totaux.

2.2.2 Méthodes chromatographiques analytiques

2.2.2.1 Chromatographie sur couche mince (CCM)

Utilisées à chaque étape pour le suivi et le contrôle des purifications, les chromatogrammes sur couche mince (CCM) permettent de vérifier la présence et l'état de pureté des produits suivis. Elles sont composées d'un support en aluminium ou en verre sur lequel a été étendue une fine couche d'un milieu de sorption (par exemple la silice SiO_2) comme phase stationnaire. Ces plaques sont plongées d'environ 0,5 cm dans une phase mobile. Cette dernière est généralement un mélange binaire ou ternaire de solvants, adapté au type de séparation recherchée. Les composés déposés à environ 1 cm du bas de la plaque sont alors humectés et dissous par la phase

mobile qui progresse par capillarité le long de la phase stationnaire. Selon la nature des phases mobiles et stationnaires, chaque constituant du mélange à analyser migre d'une certaine hauteur.

Dans notre cas, les analyses sur couche mince sont réalisées en phase normale sur des plaques d'aluminium Silica gel 60 F254 (Merck). Le développement des plaques s'effectue dans des cuves en verre saturées avec l'éluant approprié. Les systèmes de solvants les plus couramment employés sont les suivants (les proportions sont données en volume et ils sont classés par polarité croissante) :

-Toluène/ Méthanol (95:5) + 200 μ L de NH_4OH ;

-Dichlorométhane / Méthanol (90:10) + 200 μ L de NH_4OH .

Ces compositions ne sont bien sûr qu'indicatives et sont souvent adaptées aux besoins spécifiques d'une analyse.

L'observation des CCM s'effectue en lumière visible et sous UV (254 et 365 nm), avant révélation (par le révélateur des alcaloïdes) au réactif de Dragendorff. L'utilisation du réactif de Dragendorff permet également de rassembler judicieusement les fractions récoltées suites aux différentes chromatographies.

Réactif de Dragendorff (Révélateur des alcaloïdes).

Le réactif de Dragendorff est préparé à partir d'une solution composée de 0,85 g de nitrate basique de bismuth et 10 g d'acide tartrique dans 40 mL d'eau (solution A) et d'une solution contenant 16 g de KI dans 40 mL d'eau (solution B). 5 mL de A, 5 mL de B, 100 mL d'eau et 20 g d'acide tartrique sont mélangés. Le mélange est vaporisé sur la plaque. Les alcaloïdes apparaissent sous forme de taches oranges.

Du fait de ses faibles contraintes techniques, de son emploi simple et de son coût relativement modeste, la CCM est un outil de choix pour l'analyse phytochimique de routine d'extraits bruts, de fractions, ainsi que de produits purs isolés. Les quantités déposées sur les plaques sont de 10 μ L.

2.2.2.2 Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS)

La chromatographie liquide à haute performance (LC) couplée à la spectrométrie de masse (MS) combine les avantages de ces deux techniques, à savoir :

-HPLC (High Performance Liquide Chromatographie): haute sélectivité et efficacité de séparation,

-MS (Mass Spectroscopy): informations structurales et sélectivité encore augmentée.

Les analyses LC-MS ont été effectuées sur l'appareillage constitué des éléments suivants :

-Système HPLC Agilent Technologies 1100 series muni d'une pompe quaternaire et d'un détecteur UV à barrettes de diodes ;

-Spectromètre de masse simple quadripôle (MSD 1100) équipé d'une source d'ionisation électrospray (ESI) et contrôlé par le logiciel Chemstation.

Les extraits alcaloïdiques de *Geissospermum laeve* et *d'Aspidosperma album* ont été injectés sur une colonne HPLC C18 Sunfine (150 x 2,1 mm). Les séparations ont été menées à température ambiante avec une phase mobile constituée de deux solvants eau-acide trifluoroacétique 0,1 % (A) et méthanol-acide trifluoroacétique 0,1% (B) dans les conditions suivantes : de 0 à 30 minutes, un gradient linéaire de 5% à 100% de B, puis 100 % de B pendant 10 minutes, puis retour à 5% de B en une minute pour rééquilibrer (20 minutes) la colonne avant une nouvelle injection. Pour toutes les analyses, les solvants utilisés sont de qualité HPLC (SDS, Peypin). Le volume d'injection est de 10 µL, le débit est réglé à 0,7 mL/min, et la longueur d'onde de mesure est située entre 200-400 nm.

Les spectres ESI ont été enregistrés en modes positifs.

2.2.3 Méthodes chromatographiques préparatives

2.2.3.1 La Chromatographie de partage centrifuge (CPC)

La Chromatographie de Partage Centrifuge (CPC) est une technique de chromatographie moderne pour la séparation des produits naturels d'origine végétale [1]. C'est une méthode chromatographique liquide/liquide sans support solide, basée sur les différences de partage des

solutés entre deux phases non miscibles d'un même système biphasique de solvants, comme toutes les autres techniques de chromatographie liquide/liquide sans support solide. D'une manière simplifiée, une colonne CPC est constituée d'un empilement de disques en acier inoxydable dans lesquels sont gravées des cellules de partages reliées entre-elles par des capillaires (figure 2.2).

Une phase liquide, appelée phase stationnaire, est maintenue dans la colonne par un champ de forces centrifuges issu de la mise en rotation de la colonne chromatographique. L'autre phase liquide, la phase mobile, est alors pompée au travers de la phase stationnaire. Les solutés se partagent entre les deux phases en fonction de leurs constantes de distribution (K_D) respectives [2]. Des systèmes de solvants biphasiques variés peuvent être appliqués lorsque l'on travaille sur des échantillons naturels. En effet, des systèmes couvrant toute la gamme de polarités et constitués de deux à cinq solvants sont aujourd'hui largement utilisés pour le fractionnement d'extraits végétaux.

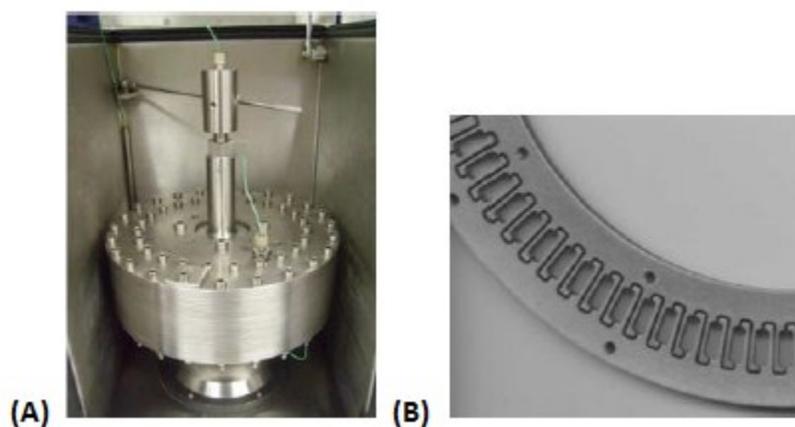


Figure 2.2 : Photographie d'une colonne de 200 mL d'un appareil FastCPC (A) et détail d'un des disques constitutifs de la colonne (B) [3].

De plus, lorsque les composés sont des molécules ionisables (acides ou bases), il peut être ajouté des ions ou des molécules échangeuses d'ions dans chacune des deux phases du système biphasique. Ces systèmes génèrent donc deux phases en équilibre thermodynamique, une légère et une dense, qui selon l'application recherchée, peuvent être utilisées comme phase stationnaire ou mobile.

En effet, l'utilisation d'appareil CPC permet d'inverser facilement le sens de pompage de la phase mobile via une vanne 4 voies située avant la colonne. Lorsque la phase stationnaire est la plus dense du système biphasique, la phase mobile est alors pompée en mode ascendant à contre sens du champ de forces centrifuges. A l'inverse, lorsque la phase stationnaire est la plus légère du système biphasique, la phase mobile est introduite dans le sens du champ de forces centrifuges, on parle alors de mode descendant (figure 2.3).

En plus de cette grande adaptabilité des systèmes biphasiques utilisables, il existe différents modes de développement à la disposition des opérateurs. Le mode le plus classique, le mode élution, se décline en plusieurs variantes : isocratique, gradient, multi dual-mode, élution extrusion....

Le second mode, le mode déplacement, peut également se scinder en deux branches: le *pH-Zone Refining* (pHZR) et l'échange d'ions. Enfin, il existe un troisième mode, le mode frontal.

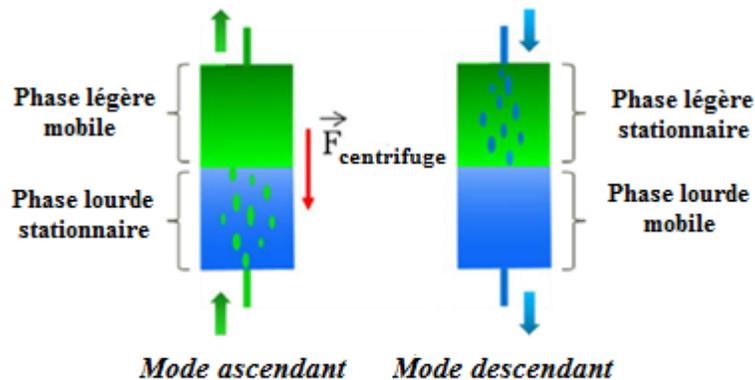


Figure 2.3 : Représentation schématique du mode ascendant et descendant en CPC adapté d'après Toribio [3].

Grâce à l'utilisation d'une phase stationnaire liquide, la CPC présente plusieurs avantages qui sont appréciables lorsque l'on travaille sur des produits naturels :

- L'absence de support solide permet de s'affranchir des phénomènes d'adsorption irréversible et de dégradation des molécules ;

- Une sélectivité élevée est obtenue par un choix judicieux du système de solvant biphasique qui permet la séparation de composés avec des structures très similaires ;

-Récupération complète de l'échantillon ;

-Technique versatile (plusieurs modes de développement) ;

-Les rendements globaux sont en général excellents avec des colonnes de capacités très élevées, notamment en mode déplacement.

Néanmoins, l'optimisation des conditions d'isolement (choix du système de solvant, réglage de l'appareillage....) est parfois très difficile, rendant la séparation des molécules peu satisfaisante.

Les alcaloïdes sont des molécules ionisables à caractère basique. Ainsi, en CPC le mode de séparation privilégié des alcaloïdes est le *pH-zone refining* qui consiste à séparer les molécules en fonction de leur force acide et de leur K_D (constante de distribution). Cette technique a déjà été appliquée avec succès à la purification de nombreuses classes de molécules d'intérêt comme les alcaloïdes [4].

Le *pH-zone refining* qui fut découvert par Ito et al. au début des années 90 [5] est un procédé de purification préparative de composés dont la charge électrique dépend de la valeur du pH. Autrement dit elle permet de séparer des molécules ionisables, c'est-à-dire existant sous forme ionisée ou neutre en fonction du pH du milieu. Ces deux formes, neutre et ionisée, doivent de plus présenter une différence de polarité importante. De cette différence de polarité va découler une différence de K_D conséquente entre les formes neutre et ionisée pour un système biphasique de solvants donné. Le nombre de molécules répondant à cette définition est en réalité très élevé. Ces molécules peuvent être basiques ou acides, avoir une masse molaire faible ou au contraire élevée. Dans le règne végétal, un certain nombre de métabolites secondaires répondent à cette définition, comme les alcaloïdes ou certains acides organiques.

La surcharge d'une phase liquide en analyte conduit le plus souvent à la précipitation de ce dernier, phénomène qu'il est impératif d'éviter en CPC. Il devient alors évident que le mode déplacement par partage simple ne peut être utilisé : les phases doivent être modifiées. Cette modification doit ainsi conférer à la phase stationnaire une capacité d'échange limitée et contrôlable. Ainsi plusieurs acteurs vont intervenir dans le processus chromatographique avec chacun un rôle bien précis:

-Le reteneur est une espèce présente dans la phase stationnaire dont le rôle est de maintenir l'analyte en phase stationnaire en jouant sur son état d'ionisation. Le reteneur est une espèce de caractère acido-basique identique à celui des analytes à séparer, présentant une différence de pKa la plus élevée avec le déplaceur (voir définition ci-dessous).

-Le déplaceur est une espèce solubilisée dans la phase mobile, capable de mobiliser les analytes en phase mobile, toujours en faisant varier leur état d'ionisation. C'est la concentration de ce déplaceur qui va fixer la vitesse des analytes dans la colonne. Selon les analytes à purifier (acides ou basiques), la mise en œuvre du procédé sera différente comme nous pouvons le voir dans le tableau 2.1.

Tableau 2:1 : Mise en œuvre du pH-zone refining en fonction de la nature des analytes à séparer.

Nature des analytes	Mode de pompages*	Nature des reteneurs et déplaceurs
Analytes basiques	Mode descendant	Déplaceur dans la phase mobile aqueuse : acide fort hydrosoluble Reteneur dans la phase stationnaire organique : base forte liposoluble
	Mode ascendant	Déplaceur dans la phase mobile organique : base forte liposoluble Reteneur dans la phase stationnaire aqueuse : acide fort hydrosoluble
Analytes acides	Mode descendant	Déplaceur dans la phase mobile aqueuse : base forte hydrosoluble Reteneur dans la phase stationnaire organique : acide fort liposoluble
	Mode ascendant	Déplaceur dans la phase mobile organique : acide fort liposoluble Reteneur dans la phase stationnaire aqueuse : base forte hydrosoluble

*Solvants chlorés exclus

Dans le cas de la purification d'alcaloïdes basiques, en considérant la phase organique comme stationnaire (mode descendant), le reteneur sera une base forte liposoluble, typiquement la diéthylamine (DEA), qui va maintenir les alcaloïdes en phase stationnaire en augmentant leur K_D . Le déplaceur est alors un acide fort hydrosoluble, typiquement l'acide chlorhydrique (HCl), qui va ioniser progressivement les sels de la phase mobile. Les acides et bases peuvent jouer indifféremment le rôle de reteneur ou de déplaceur en fonction de la nature des analytes à séparer et du mode de pompage choisi. Néanmoins, leur caractère lipo- ou hydrosoluble doit être adapté à la phase dans laquelle ils se trouvent.

Dans notre cas, le fractionnement de *Geissopermum laeve* a été effectué grâce à un appareil CPC de chez Sanki Engineering (Kyoto, Japan), modèle LLB, muni d'un rotor de 230 mL dans lesquels sont gravés 2136 cellules de partage. Une soupape à quatre ports installés sur la CPC permet son fonctionnement à la fois en mode ascendant et descendant.

La chaîne chromatographique est constituée des éléments classiquement retrouvés dans toutes les chaînes chromatographiques :

- Une pompe gradient haute pression Waters 600 LCD ;
- Une valve d'injection équipée d'une boucle d'échantillonnage de 5 mL ;
- Un collecteur de fractions automatique, Isco modèle 328 ;
- Un détecteur UV fixé à 250 nm (Waters W 486).

Les fractions ont été regroupées selon les résultats de l'analyse par CCM.

2.2.3.2 La Chromatographie Flash

La Flash-chromatographie est une technique de fractionnement et de séparation rapide et peu coûteuse pour la purification de produits de synthèse organique ou d'extraits naturels. La séparation se fait comme sur une chromatographie liquide à pression atmosphérique, néanmoins la colonne de silice étant sous pression (1-2 bar), la purification par rapport à un système équivalent à pression atmosphérique est meilleure, beaucoup plus rapide et il est possible de traiter une quantité plus élevée d'échantillon. Dans cette technique, le support chromatographique, qui peut être de la silice normale ou de la silice en phase inverse, est

conditionné dans des cartouches. Les échantillons à purifier sont injectés sous forme liquide directement sur la colonne ou sous forme solide par adsorption préalable à de la silice.

La chromatographie Flash a permis un fractionnement des composés de l'extrait d'*Aspidosperma album* en un temps relativement rapide (2 heures). L'appareil de type GLIDER FLASH Flash (ARMEN Instrument®, France) est composé d'une pompe pouvant aller jusqu'à 35 bars, d'un collecteur de fractions automatique et d'un détecteur UV-Vis. Avec un débit maximal de 250 ml/min, le système de pompe permet de travailler en mode isocratique ou en mode gradient, soit en binaire ou en quaternaire. Ce système compact et complètement automatique est contrôlé et piloté par le logiciel Armen Glider Flash. Ce programme est lié au détecteur UV-Vis et donne la possibilité de faire un fractionnement automatique en fonction de l'intensité des pics d'absorbances UV-Vis mesurés.

2.2.4 Méthodes physico-chimiques : La spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les analyses par résonance magnétique nucléaire (RMN) ont toutes été réalisées en procédant aux expériences suivantes :

-Expériences à une dimension : ^1H , ^{13}C J-Mod (*J Modulation Spin Echo*) ;

-Expériences à deux dimensions : COSY (*Correlated Spectroscopy*), HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Correlation*), HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) et NOESY (*Nuclear Overhauser Enhancement and Exchange Spectroscopy*).

Corrélations homonucléaires

-COSY ($^1\text{H} - ^1\text{H}$): cette expérience fournit des informations sur les couplages homonucléaires $2J$ et $3J$ (protons séparés par deux ou trois liaisons) entre les protons voisins et ceux qui sont adjacents ;

-NOESY ($^1\text{H} - ^1\text{H}$) : cette technique permet d'observer, dans l'espace, les corrélations entre protons (effets Overhauser) d'une même molécule.

Corrélations hétéronucléaires

-HSQC ($^1J_{H-C}$) : cette technique permet d'observer les couplages chimiques entre les carbones et les protons directement liés entre eux ;

-HMBC ($^2J_{H-C}$, $^3J_{H-C}$) : cette technique permet la détection des couplages longue distance $^2J_{H-C}$ et $^3J_{H-C}$.

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Bruker-Avance 400 (1H 400 MHz, 13C 100 MHz) avec une sonde BBI 5 mm multinucléaire inverse (gradient Z). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz). Pour l'expression de la morphologie des signaux, les abréviations suivantes sont utilisées pour exprimer la multiplicité : « s » pour singulet, « d » pour doublet, « t » pour triplet et « m » pour multiplet. Toutes les attributions présentées ont été confirmées par les expériences à deux dimensions (HSQC, HMBC, COSY, NOESY).

Les échantillons ont été solubilisés dans le solvant deutéré « CD₃OD » dans des tubes analytiques de 5 mm de diamètre.

2.3 Les techniques d'études électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

2.3.1 Méthode stationnaire

2.3.1.1 Suivi du potentiel en circuit ouvert

Egalement désigné par le potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, le potentiel en circuit ouvert (OCP : Open Circuit Potential) est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate. Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode au calomel saturée Hg/Hg₂Cl₂/KCl (2 électrodes sont nécessaires seulement). Le suivi du potentiel en circuit ouvert apporte des informations

préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte (corrosion, passivation.....).

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). L'équilibre du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps. Dans notre cas, 3 heures sont nécessaires pour atteindre cet équilibre. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion E_{corr} mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

2.3.1.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de l'interface métal-solution sont une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global (transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode....) à l'interface électrochimique. Le dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation (figure 2.4), est constitué d'un montage classique à trois électrodes relié à un potentiostat, d'un ordinateur et son logiciel permettant la programmation d'un protocole de balayage. Ainsi, pour déterminer les courbes de polarisation, on applique, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence, par le biais d'un protocole de balayage imposant l'incrément. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Etant donné que la vitesse globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Elle permet de déterminer d'une façon précise d'autres paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: le courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p). Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple.

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

- Cinétique d'activation pure ou de transfert de charge ;
- Cinétique de diffusion pure ou transport de matière ;
- Cinétique mixte (activation + diffusion).

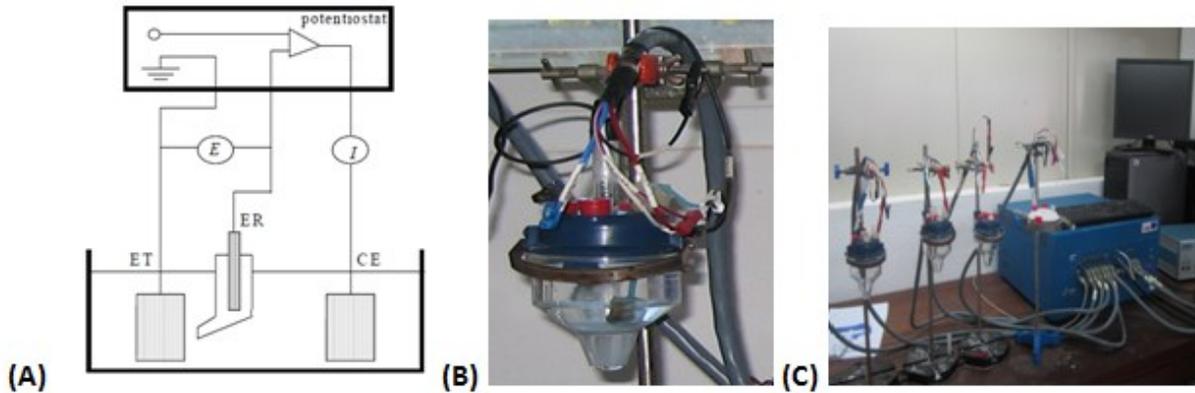


Figure 2.4 : Le dispositif utilisé: (A) schéma de principe d'un montage à 3 électrodes, ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode ; (B) détail de la cellule électrochimique du laboratoire ; (C) vue d'ensemble de l'expérimentation multivoies incluant le potentiostat et l'ordinateur.

➤ Méthode de Tafel

La méthode de Tafel partiellement décrite dans la démonstration de l'équation de Butler-Volmer permet d'obtenir expérimentalement ces paramètres électrochimiques. En effet, la relation entre le courant de corrosion et la surtension d'électrode η ($\eta = (E - E_{corr})$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de Butler-Volmer :

$$I = I_a + I_c = I_{corr} \left(\exp\left(\frac{2,303}{b_a} \eta\right) - \exp\left(\frac{-2,303}{b_c} \eta\right) \right) \quad (\text{Eq. II.1})$$

Où I_a et I_c sont les densités des courants partiels anodique et cathodique, I_{corr} le courant de corrosion, b_a et b_c les pentes de Tafel des réactions anodique et cathodique telles que :

$$b_a = \frac{2,303 \times RT}{\alpha n F} \quad (\text{Eq. II.2})$$

et $b_c = \frac{2,303 \times RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{Eq. II.3})$

F étant la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons transférés, et α le coefficient de transfert de charge.

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (supérieur à 100 mV, en valeur absolue), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de Butler-Volmer devient négligeable et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique. Ceci est illustré par la figure 2.5 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement).

Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de Butler-Volmer, une relation entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de la loi de Tafel :

$$\log I = a + \frac{\eta_a}{b_a} \quad \text{pour la branche anodique} \quad (\text{Eq. II.4})$$

$$\text{et } \log I = a + \frac{\eta_c}{b_c} \quad \text{pour la branche cathodique} \quad (\text{Eq. II.5})$$

où a est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, des droites de Tafel fournit le courant de corrosion I_{corr} (figure 2.6).

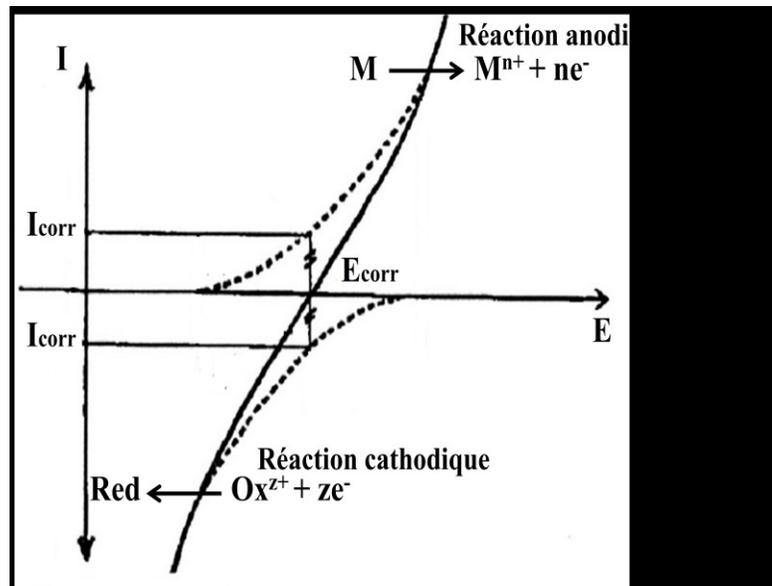


Figure 2.5 : Courbe Intensité-potentiel en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.

Au potentiel de corrosion $\eta = 0$, le courant $I = I_{corr}$ et la vitesse de corrosion :

$$v_{corr} = \frac{I_{corr}}{nFA} \quad A \text{ étant la surface de l'échantillon} \quad (\text{Eq. II.6})$$

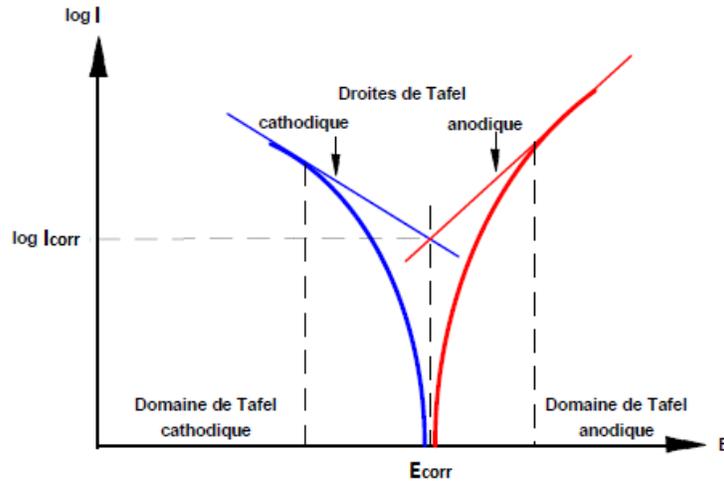


Figure 2.6 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel.

➤ **Résistance de polarisation**

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe $E=f(I)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion à + ou - 20mV (figure 2.7). La résistance de polarisation est la pente $\Delta E/\Delta I$ de la courbe de polarisation, l'unité de mesure est exprimée en Ω/cm^2 . Elle est définie par la formule de Stern-Geary (Eq. II.7), qui découle elle-même de l'équation de Butler-Volmer (Eq. II.1) précédemment citée, selon la relation (pour $E = E_{corr}$) :

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right) = R_p = \frac{b_a \times b_c}{2,303 (b_a + b_c)} \times \frac{1}{I_{corr}} \quad (\text{Eq. II.7})$$

En posant $B = \frac{b_c \times b_a}{2,303 (b_c + b_a)}$; on arrive à l'expression (Eq. II.8)

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{Eq. II.9})$$

La résistance de polarisation est donc inversement proportionnelle au courant de corrosion. Cette méthode de mesure simple et rapide suppose la linéarité d'une portion de courbe $E=f(I)$ au voisinage de E_{corr} (figure 2.7).

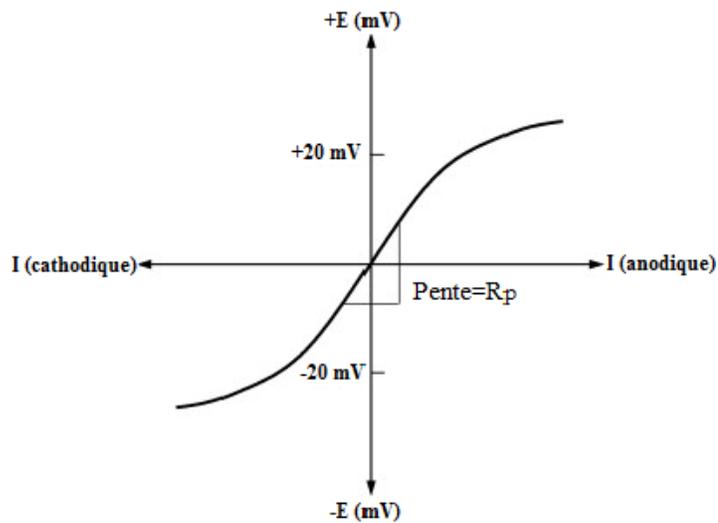


Figure 2.7 : Détermination de la résistance de polarisation.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est souvent le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. Parmi ces techniques, la technique d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée.

2.3.2 Méthode transitoire: la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu.

2.3.2.1 Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. Son principe consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle ϕ par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (figure 2.8).

Le système électrochimique peut, en effet, être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure 2.9).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega)X(\omega) \quad (\text{Eq. II.10})$$

$X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

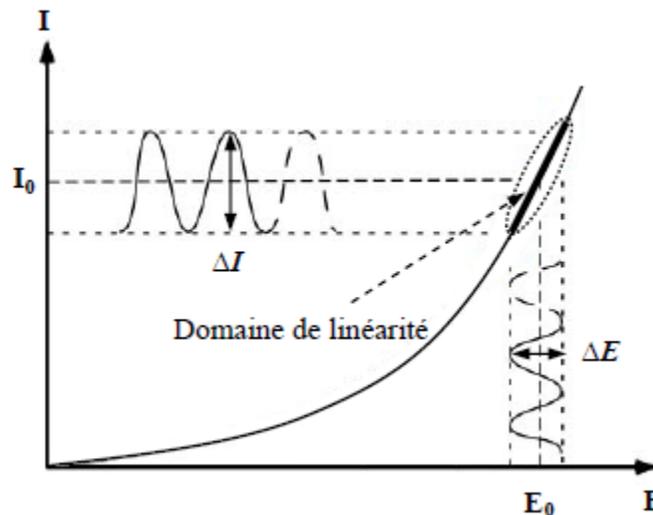


Figure 2.8 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.

L'expression totale de la tension est donnée par l'équation II.11 :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) \quad \text{Eq. II.11)}$$

avec $\omega = 2\pi f$ (pulsation), f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

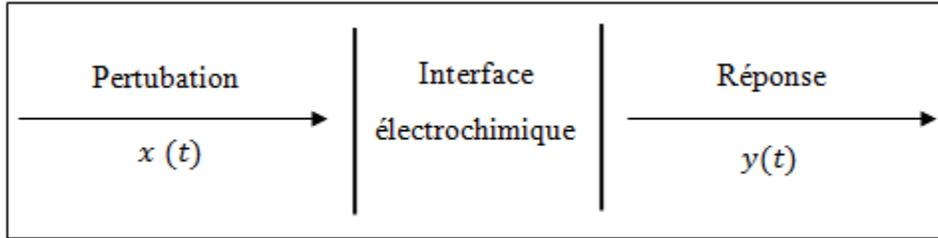


Figure 2.9 : Schéma d'une fonction de transfert.

La réponse en courant sinusoïdal obtenue après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage ϕ entre ΔE et ΔI . Son expression est de l'équation II.12 suivante :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \phi) \quad \text{(Eq. II.12)}$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j\omega t + \phi)} = |Z| \exp(j\phi) \quad \text{(Eq. II.13)}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module $|Z|$ et sa phase ϕ .

Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \text{ avec } j = \sqrt{-1} \quad \text{(Eq. II.14)}$$

$$\text{Le module vaut : } |Z| = (Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)^{1/2} \quad \text{(Eq. II.15)}$$

$$\text{et la phase : } \phi = \tan^{-1}(Z_{Im}/Z_{Re}) \quad \text{(Eq. II.16)}$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les

réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les une des autres : les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion (dissolution, passivation, piqûration,...) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

2.3.2.2 Représentation traditionnelle des données

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique (figure 2.10). Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs $Z_{Re}(\omega)$ en abscisse et $-Z_{Im}(\omega)$ en ordonnée. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage ϕ sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes «boucles et droites» du diagramme mais masque souvent les résultats à haute fréquence. Cette représentation permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de double couche (C_{dc}). La représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

La résistance de transfert de charge R_t est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La résistance de l'électrolyte est la limite de l'impédance à haute fréquence. La capacité double couche C_{dc} est déterminé à partir de la relation suivante :

$$C_{dc} = \frac{1}{R_t 2\pi f} \quad f \text{ étant la fréquence correspondant au sommet du demi-boucle} \quad (\text{Eq. II.17})$$

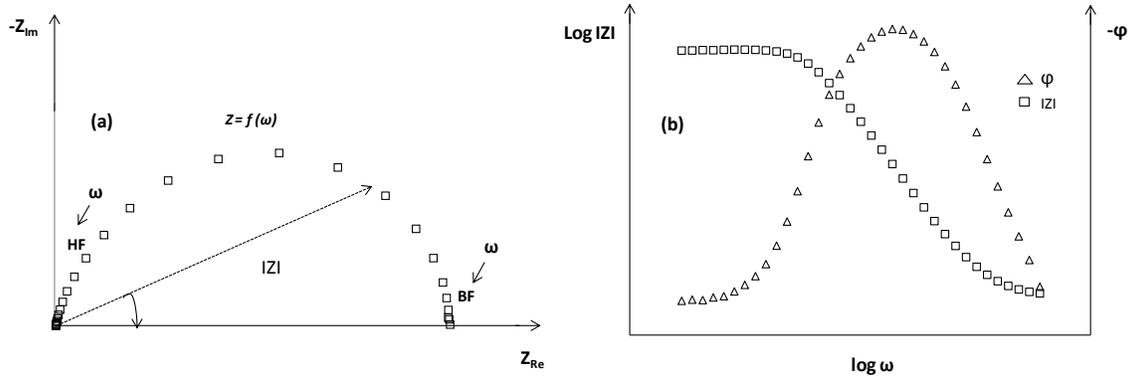


Figure 2.10 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence.

2.3.2.3 Utilisation de schémas électriques équivalents

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle semble suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, les principaux composants utilisés sont la résistance R , la capacité C et l'inductance L . D'autres composants sont propres aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg liée à une diffusion.

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale et noté C_{dc} ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmutz, Gouy-Chapman et Stern [6,7]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de

concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure 2.11, appelé circuit de Randles généralisé.

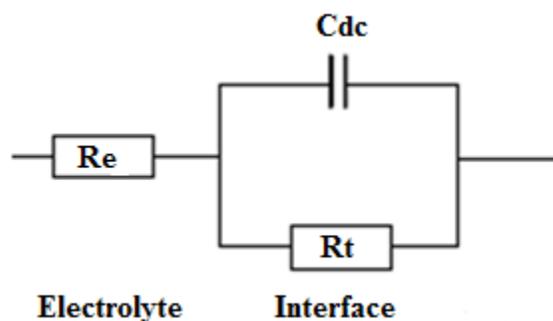


Figure 2.11 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

Ce circuit comprend la résistance de transfert de charges (R_t), la résistance de l'électrolyte (R_e) qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que C_{dc} et R_t sont introduites en parallèle pour rendre compte qu'au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche (modification de la répartition des charges électriques à l'interface) et le transfert de charge (transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) s'effectuent simultanément.

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branchée chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

Comparées aux méthodes stationnaires, les mesures d'impédance apportent une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, puisqu'elles permettent de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition. Toutefois, leur exploitation est plus délicate puisqu'il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/électrolyte. C'est-à-dire explicitant les différents phénomènes s'y produisant.

2.3.2.4 Application aux études sur l'inhibition de la corrosion

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique peut permettre, de déterminer le mode d'action du produit. Toutefois, le mécanisme réactionnel correspondant au modèle de Randles précédemment cité ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. Un circuit électrique équivalent plus réaliste doit alors être envisagé.

Dans le cas par exemple d'une simple adsorption sur un substrat, le spectre d'impédance est représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplaniée, pouvant présenter un déphasage n par rapport à l'axe des réels (figure 2.12).

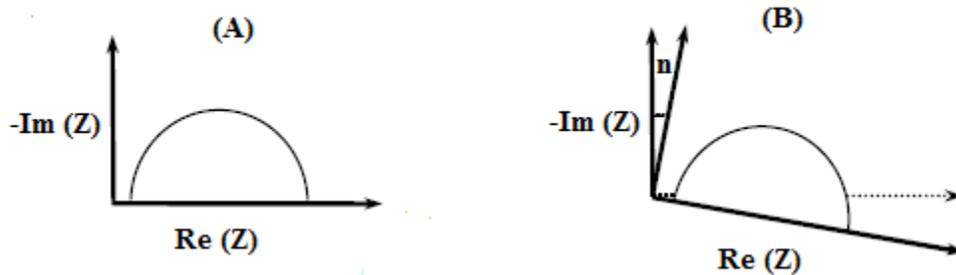


Figure 2.12 : Déphasage n observé au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Le déphasage n , est attribué, dans la majorité des travaux à une dispersion de la fréquence. Cette dispersion de la fréquence est due à des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de la corrosion, rugosité, présence d'impuretés, variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface métallique ou adsorption de l'inhibiteur) qui induisent une modification de la surface active de l'électrode [8,9] comme cela est décrit sur la figure 2.13.

C'est par un élément à phase constante CPE (A, n) que l'on rend compte de ces inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n (compris entre 0 et 1).

L'impédance d'un tel élément est donnée par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A} (j\omega)^{-n} \quad (\text{Eq. II.18})$$

Où A est une capacité interfaciale. Dans le cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active (cas de l'électrode de mercure par exemple qui tout comme un liquide, est parfaitement lisse à l'échelle atomique), le coefficient n vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

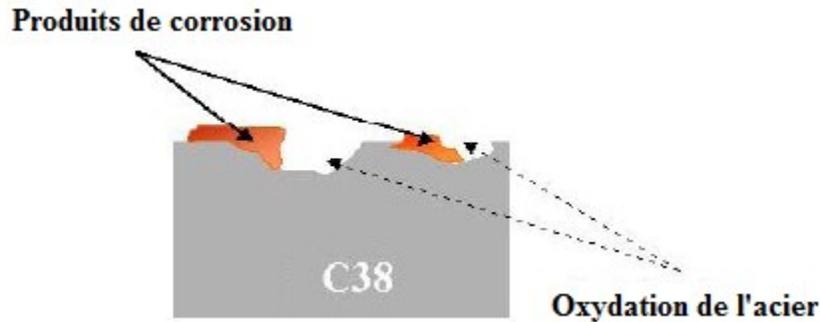


Figure 2.13 : Inhomogénéités à la surface de l'acier observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte.

Le circuit électrique équivalent représentatif du mécanisme d'adsorption est donné par la figure 2.14 suivant :

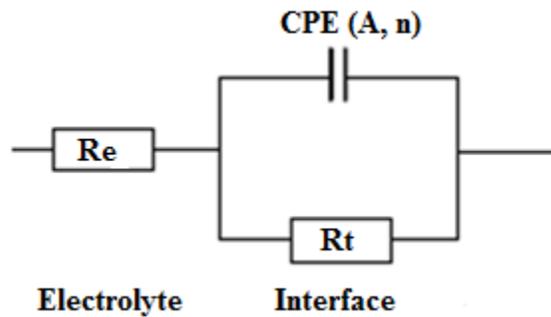


Figure 2.14 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge).

Ce circuit est constitué de l'élément à phase constante (CPE), utilisé pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, de la résistance de l'électrolyte (R_e), et de la

résistance de transfert de charge (R_t). La valeur de la capacité double couche est obtenue par l'équation II.19 suivant :

$$C_{dc} = (AR_t^{1-n})^{1/n} \quad (\text{Eq. II.19})$$

L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise sur le diagramme de Nyquist par une augmentation du diamètre de la boucle capacitive, et donc une augmentation de R_t conjointement à une diminution de C_{dc} .

2.4 Analyse de surface : la microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE)

La microscopie électronique à balayage est la méthode la plus utilisée pour observer la topographie d'une surface. Cette méthode est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Les images de la surface des électrodes et la détermination de leur composition chimique ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental : le MEBE Quanta 250 de la compagnie FEI (figure 2.15).

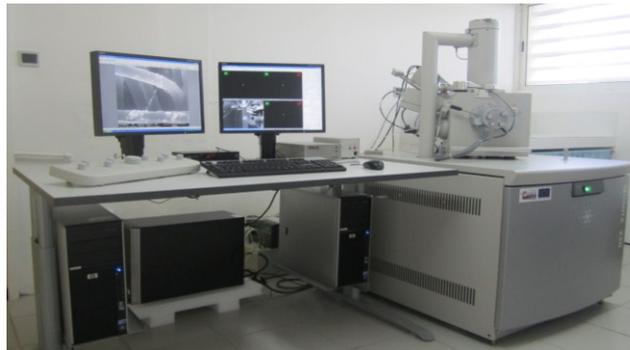
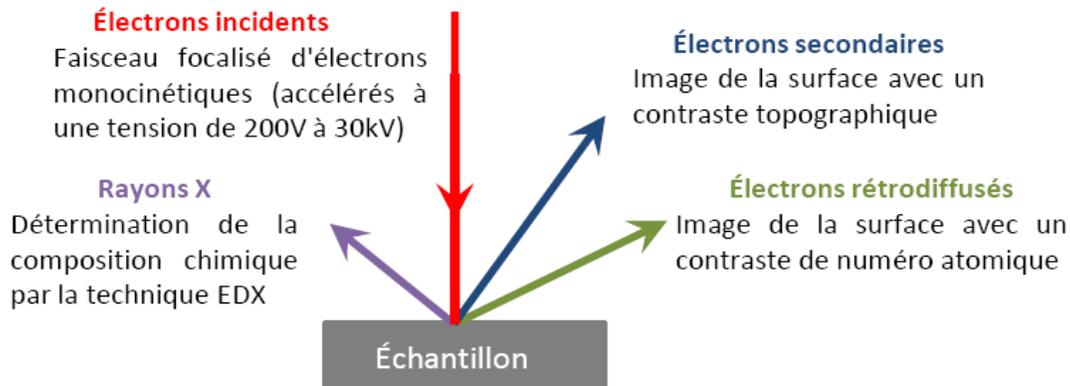


Figure 2.15 : Photographie du microscope électronique à balayage environnemental du L3MA.

Ce microscope permet d'imager la surface avec une résolution nanométrique et d'effectuer des micro-analyses chimiques sur tous types d'échantillon. La résolution est de 3 nm et les grossissements peuvent aller de 6x à 10^6 x.

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons (figure 2.16) qui va interagir avec la matière. Cette interaction électrons-matière engendre l'émission de particules et de rayonnement. L'acquisition, par des détecteurs appropriés, des différents signaux émis permet d'étudier la topographie, la microstructure et la composition chimique de la surface.



2.16 : Schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage.

Les électrons secondaires sont émis à partir de la surface du matériau (10 nm) et l'émission est d'autant plus importante que le relief est accentué. La détection des électrons secondaires permet de réaliser des images avec un contraste topographique. Notre MEBE permet ainsi d'imager la surface avec une résolution nanométrique sur tous les types d'échantillon.

Les détecteurs d'électrons secondaires sont :

- Everhart-Thornley (ETD - mode haut vide) ;
- Large Field (LFD - mode low vacuum);
- Gaseous secondary electron (GSED- mode environnemental).

Les électrons rétrodiffusés émis lors de l'interaction électrons-matière sont sensibles au numéro atomique des éléments composant l'échantillon. Ainsi, les éléments légers engendreront l'émission de moins d'électrons rétrodiffusés (ils apparaîtront sombres sur l'image) que les éléments lourds (qui apparaissent clairs à l'image). On peut donc obtenir des images avec un contraste de phases et déterminer le taux de couverture d'une phase sur l'autre.

Les détecteurs d'électrons rétro-diffusés sont :

- Backscattered electron (BSED - mode haut vide et low vacuum) ;
- Gaseous analytical (GAD - mode haut vide, low vacuum et environnemental).

Pour caractériser la composition chimique, on utilise la technique EDX (Energie Dispersive X-ray) basée sur l'analyse des rayonnements X émis lors de l'interaction électron-matière. Notre système (EDAX GENESIS APEX 2i) avec Détecteur SDD (Silicon Drift Detector) sans azote liquide permet de réaliser des spectres EDX et donc d'effectuer des analyses chimiques qualitative et quantitative. Conditions expérimentales

2.5 Conditions expérimentales

Le matériau utilisé comme électrode de travail dans cette étude est l'acier au carbone C38 dont la composition chimique et massique est donnée dans le tableau 2.2.

Une observation, après attaque métallographique de la surface de l'acier, a permis de vérifier sa composition. En particulier, les différentes phases constitutives ont pu être mises en évidence. L'attaque est effectuée en trempant quelques secondes l'acier, préalablement poli, dans une solution nital (mélange d'acide nitrique et d'alcool dans un rapport 3/100) [10]. Une analyse au microscope électronique à balayage révèle les deux phases en présence, comme le montre la figure 2.17. La ferrite ou phase α apparaît bien plus claire que la perlite, constituée de ferrite et de cémentite ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$).

Tableau 2:2 : Composition massique de l'acier C38.

<i>Eléments (Autres que Fe)</i>	C	Si	Mn	S	Cr	Ti	Ni	Co	Cu
<i>Teneur en wt%</i>	0,370	0,230	0,680	0,016	0,077	0,011	0,059	0,009	0,160

La solution agressive qui est notre milieu de corrosion est constituée d'une solution molaire d'acide chlorhydrique 1M (1 mol L⁻¹) préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique (37%) en utilisant de l'eau distillé.

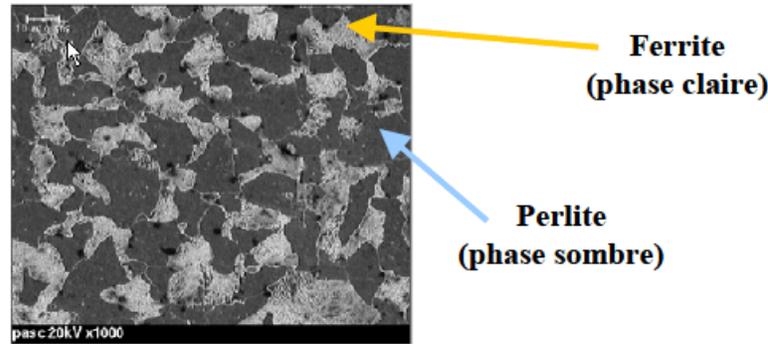


Figure 2.17 : Micrographie de la surface de l'acier C 38 après attaque au « nital », révélant les deux phases en présence (x1000).

La poudre d'alcaloïdes totaux obtenue à partir du protocole d'extraction des alcaloïdes totaux a été testée pour quatre concentrations : 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L et 100 mg/L. Des concentrations plus élevées n'ont pas pu faire l'objet d'études complémentaires puisqu'au delà de 100 mg/L, les alcaloïdes testés sont insolubles dans notre milieu d'étude.

Les essais électrochimiques ont été réalisés avec une cellule classique en verre pyrex à trois électrodes d'une contenance de 80 mL (figure 2.4). Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'éthanol, rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant.

L'électrode de travail, sous forme d'un disque en acier C38 de $0,785 \text{ cm}^2$ est enrobée d'une résine en polytétrafluoroéthylène. Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque manipulation, un prétraitement, qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine SiC (grade 180-360-800-1200) suivi d'un rinçage à l'eau bidistillée, puis un dégraissage dans l'éthanol et enfin l'échantillon est séché sous un flux d'air.

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$. Celle-ci présente un potentiel de + 0,241 V par rapport à l'électrode standard d'hydrogène. La contre-électrode est constituée d'un fil de platine.

Avant chaque mesure électrochimique, le protocole suivant a été utilisé dans l'ordre chronologique suivant :

1/ Préparation de la solution inhibitrice

2/ Suivi de potentiel de corrosion (3 heures sont nécessaire pour atteindre l'équilibre).

3/ Impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été relevés au potentiel de corrosion, après différentes concentrations, temps d'immersion et pour différentes températures. Les mesures ont été effectuées dans la gamme de fréquence 100 kHz - 10 mHz avec cinq points par décade et une amplitude de 5 mV. On notera que cette technique est peu destructive pour l'interface car la variation de potentiel imposée autour du potentiel d'équilibre est faible.

4/ Courbes courant-tension

Les courbes de polarisation ont également été obtenues pour différentes concentrations, pour différentes températures et pour différents temps d'immersion de l'électrode de travail. Les branches anodique et cathodique ont été obtenues consécutivement de -0,300V /ECS à + 0,300 V/ECS avec une vitesse de balayage de 0,3 mV/sec par rapport à E_{corr} .

Dans cette étude, toutes les mesures électrochimiques sont effectuées à température ambiante (sauf indication contraire) et réalisées au moins deux fois afin de s'assurer de la reproductibilité des essais. Les mesures électrochimiques sont réalisées avec un montage comprenant un potentiostat de marque «Biologic VSP VMP3» piloté par le logiciel d'analyse « Ec-lab version 10.20 » (figure 2.1).

2.6 Références bibliographiques

- [1] A.P. Foucault, L. Chevolut, J. Chromatogr. A, 808(1998) 3.
- [2] Y. Ito, J. Chromatogr. A, 1065 (2005) 145-168.
- [3] A. Toribio, Développement de nouvelles approches méthodologiques en Chromatographie de Partage Centrifuge en vue de la purification de molécules d'intérêt. Doctorat - Reims: Université de Reims Champagne-Ardenne (2007).
- [4] J.-H. Renault, J.-M. Nuzillard, G. Le Crouerour, P. Thepenier, M. Zeches-Hanrot, L. Le Men-Olivier, J. Chromatogr. A, 849 (1999) 421.
- [5] H.J Cahnmann, E. Goncalves Y. Ito, H.M Fales, E.A. Sokoloski, J. Chromatogr. A, 538 (1991) 165.
- [6] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Cinétique électrochimique, Hermann, Paris (1996).
- [7] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Métaux. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [8] C.A. Schiller, W. Strunz, Electrochim. Acta, 46(2001) 3619.
- [9] D.A. Lopez, S.N. Simison, S.R. de Sanchez, Electrochim. Acta, 48 (2003) 845.
- [10] R. Levy, Contrôle d'épaisseur, Techniques de l'Ingénieur R 1370 (2002) 16.

Chapitre 3

*Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par des
substances naturelles en milieu acide HCl 1M*

3.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'évaluation électrochimique des extraits alcaloïdiques totaux de substances naturelles contre la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M. Les 2 essences retenues ont été choisies sur divers critères succinctement décrits. La première partie est consacrée à la sélection du matériel végétal et à la détermination de leur efficacité inhibitrice en fonction de la concentration. Une étude comparative des efficacités inhibitrices obtenues a permis de sélectionner les 2 essences dont l'étude électrochimique fera l'objet de la deuxième partie.

3.2 Critère de sélection du matériel végétal

La sélection du matériel végétal fut la première étape de la thèse. Du soin avec lequel elle sera réalisée dépend en grande partie le succès du travail entrepris par la suite. Les plantes tropicales étudiées sont originaires de Guyane française.

La forêt équatoriale domine largement ce territoire délimité par l'océan et par deux fleuves : le Maroni et l'Oyapock. La forêt du plateau des Guyanes est d'un accès difficile, les seules voies importantes de communication vers l'intérieur sont les fleuves, hormis quelques lignes d'avions desservant les principales communes. Elle est très riche en espèces végétales : plus de 1200 espèces d'arbres répartis en 70 familles [1] constituent l'ossature biologique du massif forestier guyanais. Il existe une grande hétérogénéité spécifique et les peuplements monospécifiques sont souvent restreints en quantités et dispersés.

La forêt Guyanaise fait partie du domaine privé de l'Etat et est administrée par l'Office Nationale des Forêts (ONF). L'exploitation forestière reste cantonnée à une frange littorale le long de la route principale qui traverse le territoire (figure 3.1) L'exploitation forestière en Guyane française est conduite exclusivement par des entreprises privées.

La première étape de ce travail est une étape de screening qui devra nous permettre de sélectionner 2 plantes en fonction de plusieurs critères.

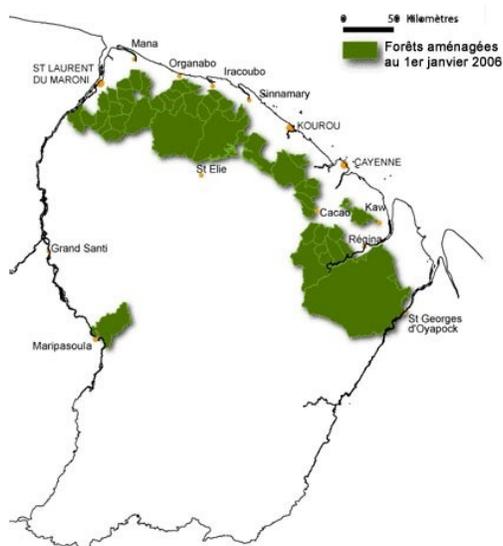


Figure 3.1 : Parcelles de forêt aménagées par l'ONF (2006)

3.2.1 Critère chimique

Le premier critère de sélection des plantes de la flore guyanaise est la présence et l'abondance en alcaloïdes de l'espèce sélectionnée, critère important pour avoir un rendement significatif. En effet de manière générale le rendement en alcaloïdes est globalement très faible. La répartition des alcaloïdes dans les familles botaniques est très irrégulière. Certaines sont riches en alcaloïdes comme les Apocynacées alors que d'autres n'en comportent que très peu voire en sont complètement dépourvues comme les Oléacées. Les espèces tropicales sont particulièrement favorisées. On retrouve ces molécules dans les tissus périphériques tels que les écorces, les feuilles et les téguments de graines. Nous avons donc récolté principalement des feuilles et des écorces des espèces riches en alcaloïdes.

3.2.2 Critères bibliographiques

Le deuxième critère est la connaissance de l'espèce choisie. Une recherche bibliographique a été entreprise sur les espèces botaniques correctement identifiées durant la phase de criblage préliminaire. Celle-ci a mis en évidence la quasi absence de publications d'ordre chimique ou électrochimique.

3.2.3 Critères d'approvisionnement

A partir des résultats du triage préliminaire, un réapprovisionnement important de l'ordre de kg en poids sec des organes des plantes positives est nécessaire. Ici, intervient la disponibilité et la facilité de récolte dans le milieu naturel de la plante qui élimine naturellement les plantes rares ou de très petite taille.

Les 15 espèces végétales sélectionnées selon les critères établis ci-dessus sont les suivantes :

Justicia secunda Vahl (Acanthacées) [1]



Herbe rudérale commune. Les feuilles et les tiges donnent une tisane de couleur rouge qui aurait pour les créoles, une action clarificatrice. Elle est prise en cas d'aménorrhée. Elle est aussi réputée abortive. Au Guyana, la tisane des feuilles est bue contre la grippe, l'anémie et pour purifier le sang. Les feuilles et les tiges contiennent des alcaloïdes.

Guatteria guianensis Aublet Fries (Annonacées) [1]



Arbre de taille moyenne, rencontré en forêt primaire. La décoction de l'écorce est utilisée pour traiter les infections douloureuses des organes génitaux masculin et féminin caractérisées par une accumulation de pus. Les écorces sont également utilisées comme lavage externe contre la gale. Tous les organes de cette espèce, y compris les bois de tronc et de racine, sont riches en alcaloïdes isoquinoléique et renferment des tannins.

Xylopia nitida (Annonacées) [1]



Arbre moyen à grand des forêts primaire et secondaire. Les Wayãpis (communautés amérindiennes de Guyane) utilisent l'écorce de cet arbre comme fébrifuge. Les Alukus (groupe ethnique du Suriname vivant en Guyane) se servent des feuilles pour soigner la fièvre et du fruit pour soulager les douleurs abdominales. Les *Xylopia* sont réputés en Guyane pour leurs graines utilisées comme condiment et comme aphrodisiaque ; elles auraient aussi des propriétés digestives et stomachiques. Tous les organes de cette espèce renferment des alcaloïdes.



indoliques.

Aspidosperma album (Vahl) Benoist ex Pichon (Apocynacées) [1]

Grand arbre assez commun de la forêt primaire. Chez les créoles, la décoction des écorces de tronc, rouge et amère, donne un breuvage fébrifuge et antidiarrhéique. L'écorce fraîche est appliquée sur les plaies comme antiseptique. Les écorces de cet arbre sont riches en alcaloïdes



principale, est la geissospermine.

Geissospermum laeve (Vell.) Miers (Apocynacées) [1]

Grand arbre de la forêt primaire, assez commun. Les espèces du genre *Geissospermum* sont largement employées dans toute l'amazone comme antipaludique et antidysentérique. Les écorces de *Geissospermum laeve* sont riches en alcaloïdes indoliques, dont le



racines détiennent des alcaloïdes.

Rolandra fruticosa (L.) Kuntze (Asteracées) [1]

Herbe rudérale assez commune. Les parties aériennes prise trois fois par semaine en tisane seraient hypotensives et diminueraient les palpitations cardiaques. Les feuilles pilées avec du sel sont appliquées en compresse pour calmer les douleurs rhumatismales. Les feuilles, les tiges et les



est généralement due à la présence de dérivés soufrés. Chez les Wayãpis, les tiges et les feuilles sont préparées en décoction utilisée en bain contre la fièvre. Les écorces de tronc, les racines et les feuilles contiennent des alcaloïdes.

Mansoa alliacea (Lam.) A. Gentry (Bignoniacées) [1]

Grosse liane assez commune de la forêt primaire. Les différentes ethnies qui peuplent la Guyane et les pays voisins attribuent des propriétés médicinales et magiques à diverses lianes de la famille des Bignoniacées dont la particularité est de dégager une forte odeur d'ail. L'odeur d'ail



Goupia glabra Aublet (Celastracées) [1]

Arbre commun de la forêt primaire. Chez les créoles, la décoction de l'écorce est utilisée comme bain de bouche, est un excellent analgésique dentaire. Seules les feuilles contiennent des alcaloïdes.



Coutoubea ramosa Aublet (Gentianacées) [1]

Arbrisseau abondant en milieu ouvert. Les feuilles de cette plante sont prises par les créoles et les Palikurs (communautés amérindiennes de Guyane) en décoction comme vermifuge et pour soigner les fièvres liées au paludisme. Les feuilles contiennent des alcaloïdes.



Couratari multiflora (J. E. Smith) Eyma (Lecythiadaeae) [1]

Très grand arbre assez commun en forêt primaire. Chez les Palikurs, le liber sert à confectionner une cape à cigare brun clair, qui, en se consommant avec le tabac, donne au cigare amérindien son parfum particulier. Les alcaloïdes sont principalement contenus dans l'écorce de cet arbre.



Gustavia augusta L. (Lecythiadaeae) [1]

Arbre petit à moyen croissant en forêt primaire humide et en forêt secondaire. Les créoles utilisent le liber mélangé à du kaolin dans l'eau froide pour en faire un remède, bu par les enfants, contre les vomissements. Chez les Palikurs, les fruits (amandes), l'écorce ou les jeunes feuilles sont utilisées en emplâtre contre la leishmaniose. Les arilles jaunes et les écorces de tronc de *Gustavia augusta* contiennent des alcaloïdes.



Potalia Amara Aublet (loginiacées) [1]

Arbuste commun dans le sous-bois de la forêt primaire, chez les créoles et les Wayãpis les parties aériennes sont préparées en décoction fébrifuge

qui est bu chez les créoles et utilisés en bain chez les Wayãpis. Tous les organes de cette plante contiennent des alcaloïdes.



Psychotria poeppigiana Müll. Arg.(rubiacées) [1]

Sous-arbrisseau commun du sous-bois de la forêt primaire. Chez les créoles et les Wayãpis, l'inflorescence, et particulièrement les bractées rouges gorgées de sève, sont utilisées contre les douleurs articulaires. Les Amérindiens du nord-ouest de la Guyana l'utilisent en décoction pour soigner la grippe. Seules les feuilles et fleurs sont riches en alcaloïdes.



Zanthoxylum rhoifolium Lam.(Rutacées) [1]

Arbre petit de recrus forestières, reconnaissable à son tronc épineux. La décoction des écorces de tronc est utilisée en bain par les créoles pour soigner les chancres vénériens ainsi que les éruptions de boutons sur les jambes des enfants. Les feuilles contiennent des alcaloïdes tels que le berbérine, candicine et tembératine.



Solanum leucocarpon Dunal (Solanacées) [1]

Arbuste à petit arbre très commun en végétation secondaire jeune. L'usage de cette espèce semble limité aux Guyanes, où elle croît en abondance dans les abattis récemment abandonnés. Les créoles préparent avec les feuilles une décoction amère contre les maladies du foie. Les feuilles et l'écorce macérées dans le rhum sont utilisées en application locale pour soigner la gale. Les feuilles de cette espèce sont riches en alcaloïdes.

3.2.4 Critères de rendement

Les alcaloïdes totaux des 15 plantes présélectionnées ont été extraits par le protocole d'extraction des alcaloïdes décrit au chapitre précédent. Les rendements d'extractions sont indiqués dans le tableau 3.1 suivant :

Tableau 3:1 : Rendements obtenus pour l'extraction alcaloïdique.

N°	Espèces	Famille	Organe*	Rendement (%) sur 100 g
1	<i>Justicia segunda (Js)</i>	Acanthacées	F	0,045
2	<i>Guatteria guianensis (Gg)</i>	Annonacées	F	0,210
3	<i>Xylopia nitida (Xn)</i>	Annonacées	F	0,085
4	<i>Aspidosperma album (Aa)</i>	Apocynacées	BT	0,380
5	<i>Geissospermum laeve (GL)</i>	Apocynacées	ET	0,320
6	<i>Rolandra fruticosa (Rf)</i>	Astéracées	F	0,078
7	<i>Mansoa alliacea (Ma)</i>	Bigoniacées	F+T	0,250
8	<i>Goupia glabra (GgL)</i>	Celastracées	F	0,052
9	<i>Coutoubea ramosa (Cm)</i>	Gentianacées	F+T	0,160
10	<i>Couratari multiflora (Cm)</i>	Lecythidacées	ET	0,050
11	<i>Gustavia augusta (Ga)</i>	Lecythidacées	ET	0,057
12	<i>Potalia amara (Pa)</i>	Loganiacées	F	0,062
13	<i>Psychotria poeppigiana (Pp)</i>	Rubiacées	F	0,081
14	<i>Zanthoxylum rhoifolium (Zr)</i>	Rutacées	F	0,140
15	<i>Solanum leucocarpon (SL)</i>	Solanacées	F	0,180

*BT= bois de tronc ; ET= écorce de tronc ; F= feuille ; T= tige.

Les résultats des extractions montrent que les rendements sont légèrement plus faibles dans les feuilles que dans les écorces. De plus, l'aspect des produits obtenus est différent selon la partie de la plante extraite. En effet, d'une manière générale, les alcaloïdes totaux obtenus pour les écorces sont sous forme de poudre alors que ceux obtenus pour les feuilles sont sous la forme d'une pâte. Les poudres sont plus simples d'utilisation notamment pour les manipulations électrochimiques (facilites la pesée lors de la préparation de la solution inhibitrice).

D'après le tableau 3.1, les meilleurs rendements ont été obtenus pour *Geissospermum laeve*, *Guatteria guianensis*, *Solanum leucocarpon*, *Aspidosperma album*, *Mansoa alliacea*, *Zanthoxylum rhoifolium* et *Coutoubea ramosa* (0,32%, 0,21%, 0,18%, 0,38% , 0,25%, 0,14% et 0,16% respectivement).

3.2.5 Critère lié à l'efficacité inhibitrice des plantes sélectionnées sur l'acier C38 en milieu HCl 1M

Dans cette partie, nous exposerons uniquement les résultats obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimiques de l'acier C38 en milieu HCl 1M en l'absence et en présence d'une concentration de 100 mg/L en extraits d'alcaloïdes bruts des plantes préalablement sélectionnées. Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides sans et avec addition d'extraits alcaloïdiques sont présentés dans les figures 3.2 et 3.3 pour plus de clarté. Ces diagrammes sont obtenus après 3 heures d'immersion en circuit ouvert. Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice E(%) pour une concentration de 100 mg/L en extraits alcaloïdiques obtenues par spectroscopie d'impédance électrochimique sont réunies dans le tableau 3.2.

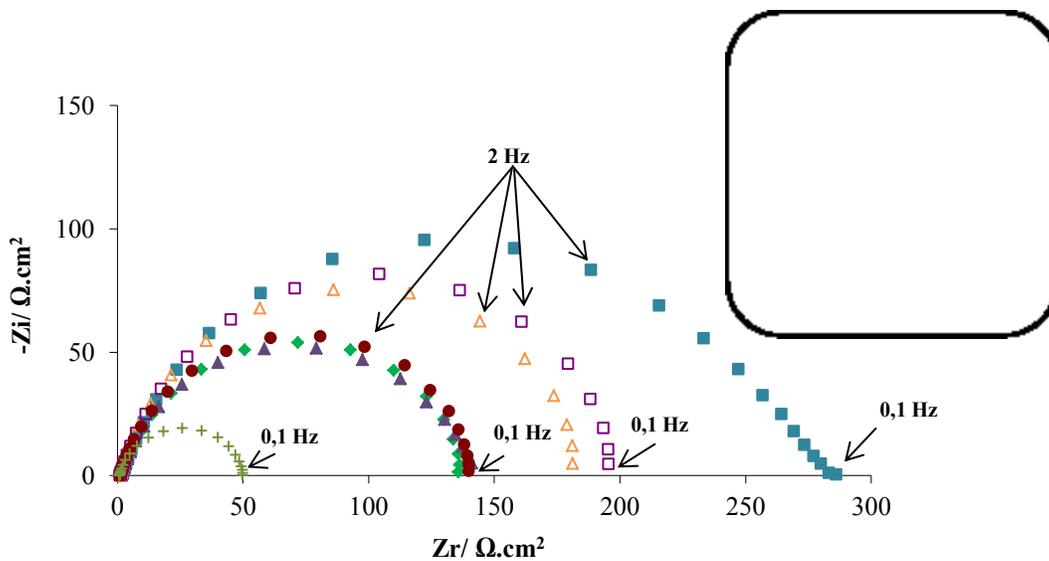


Figure 3.2 : Diagramme de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1 M sans et avec une concentration en extraits alcaloïdiques de 100 mg/L de Ga, Pa, Pp, Zr, Cr et GgL.

Les diagrammes d'impédance obtenus ne sont pas des demi-boucles capacitatives parfaites, nous avons choisi le circuit électrique équivalent représenté sur la figure 3.4. Ce circuit est constitué de la résistance d'électrolyte (R_e), d'un élément à phase constante (CPE), utilisé à la place du C_{dc} pour rendre compte des inhomogénéités précédemment décrites, positionné en parallèle à une résistance de transfert de charge R_t .

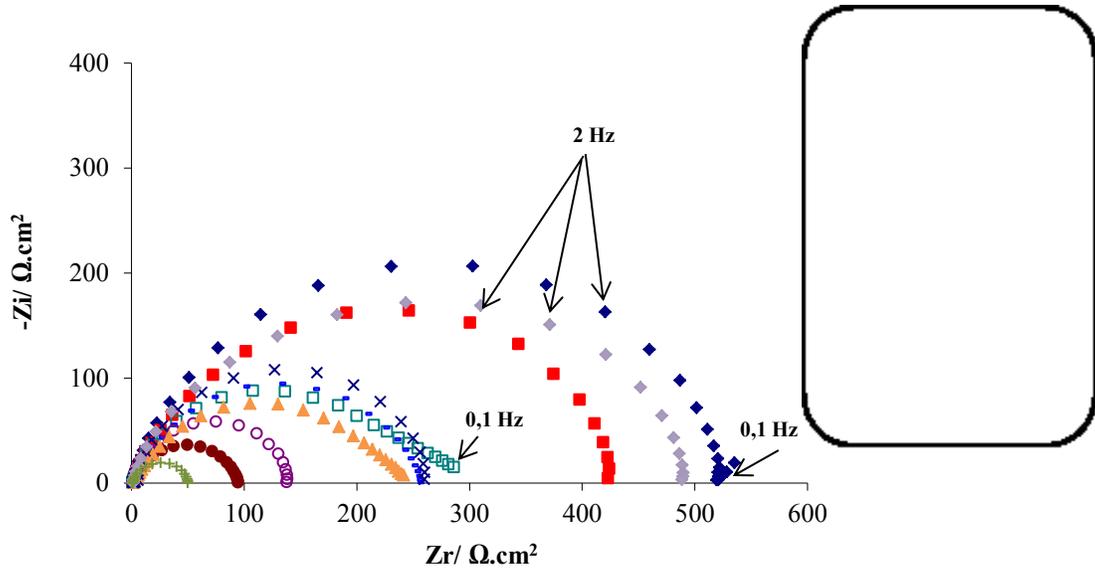


Figure 3.3 : Diagramme de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1 M sans et avec une concentration en extraits alcaloïdiques de 100 mg/L de Aa, Gg, SL, , Xn, Ma, Js, Rf, et GL.

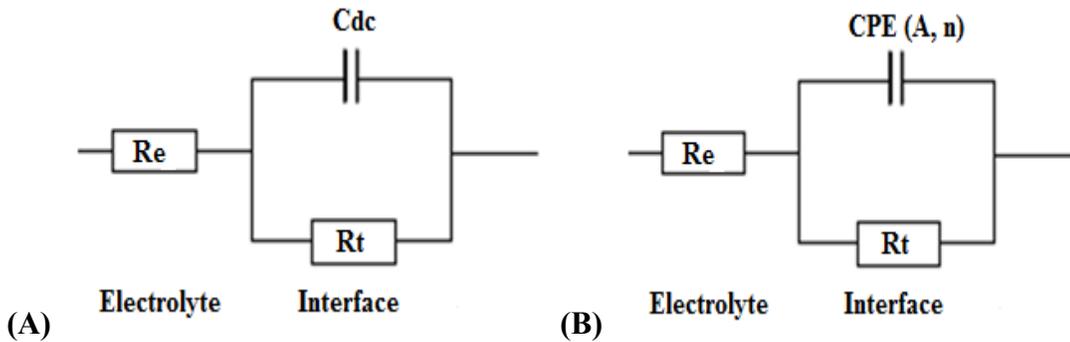


Figure 3.4 : (A) Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple ; (B) Modèle du circuit équivalent utilisés pour l'interface acier/ HCl 1M et l'interface acier/ HCl 1M + extraits alcaloïdiques.

Les valeurs de la résistance de transfert de charge liées à la boucle capacitive ont été obtenues directement à partir des diagrammes, et la valeur de la capacité est obtenue par l'équation suivante :

$$C_{dc} = (A \cdot R^{1-n})^{1/n} \quad (\text{Eq. III.1})$$

Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour tous les diagrammes a été obtenu en utilisant ce modèle électrique (figure 3.5). Les spectres

expérimentaux et simulés sont bien corrélés avec un coefficient d'adéquation χ^2 de l'ordre de 10^{-4} qui valide ainsi ce modèle.

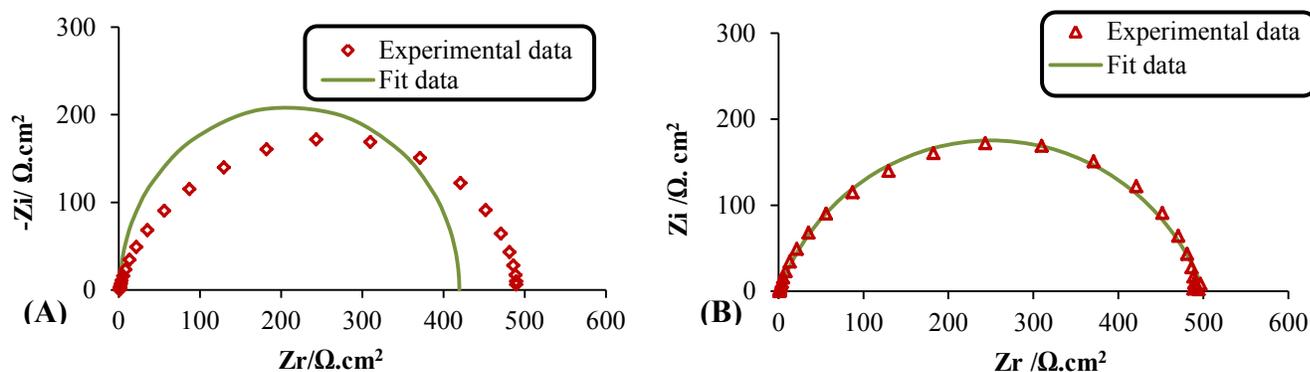


Figure 3.5 : Exemple en représentation de Nyquist d'un diagramme expérimental et ajusté relative à l'interface de l'acier C38 dans une solution HCl 1M+ 100 mg/L en alcaloïdes totaux pour l'extrait *Geissospermum laeve* (GL), avec (A) : effectué avec le circuit électrique de Randles et (B) effectué avec le circuit électrique contenant la « CPE ».

Tableau 3:2 : Paramètres électrochimiques, taux d'efficacité inhibitrice et facteur d'erreur de l'ajustement χ^2 de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M par addition de 100 mg/L des extraits alcaloïdiques totaux des plantes sélectionnées.

Espèces	R_t ($\Omega.cm^2$)	C_{dc} ($\mu F.cm^2$)	E(%)	χ^2
<i>Blanc</i>	49	555	/	/
<i>Gustavia augusta</i>	144	286	66	$9,80.10^{-4}$
<i>Potalia amara</i>	275	162	82	$6,96.10^{-4}$
<i>Psychotria poeppigiana</i>	138	246	64	$9,56.10^{-4}$
<i>Zanthoxylum rhoifolium</i>	175	257	74	$7,99.10^{-4}$
<i>Coutoubea ramosa</i>	198	175	75	$2,85.10^{-4}$
<i>Goupia galbra</i>	142	254	65	$2,46.10^{-4}$
<i>Aspidosperma album</i>	505	66	90	$5,25.10^{-4}$
<i>Guatteria guianensis</i>	426	33	89	$3,78.10^{-4}$
<i>Solanum leucocarpon</i>	94	503	48	$1,23.10^{-4}$
<i>Couratari multiflora</i>	259	193	84	$4,15.10^{-4}$
<i>Xylopia nitida</i>	261	97	80	$6,02.10^{-4}$
<i>Mansoa alliacea</i>	140	292	65	$8,12.10^{-4}$
<i>Justicia secunda</i>	238	120	79	$5,68.10^{-4}$
<i>Rolandra fruticosa</i>	264	195	83	$2,14.10^{-4}$
<i>Geissospermum laeve</i>	496	42	91	$7,82.10^{-4}$

Les valeurs de différents paramètres issues de l'ajustement paramétrique en utilisant la CPE sont répertoriées dans le tableau 3.2. L'efficacité inhibitrice de corrosion est calculée à partir des valeurs de R_t selon la relation suivante :

$$E (\%) = \frac{R_t^{inh} - R_t}{R_t^{inh}} \times 100 \quad (\text{Eq. III.2})$$

Où R_t et R_t^{inh} sont respectivement les valeurs des résistances de transfert de charges de l'acier après immersion sans et avec addition d'inhibiteur.

D'après les valeurs de R_t et les valeurs de l'efficacité inhibitrice obtenues, *Aspidosperma album*, *Guatteria guianensis* et *Geissospermum laeve* apparaissent comme les extraits les plus intéressants avec un pourcentage d'inhibition de 90%, 89% et 90% respectivement.

3.2.6 Conclusion

Vis-à-vis des critères proposés (chimique, bibliographique, approvisionnement, rendement alcaloïdique, critères d'efficacité inhibitrice), nous avons choisi d'étudier dans la suite de ces travaux les 2 essences suivantes : *Geissospermum laeve* et *Aspidosperma album*. La figure 3.6 suivante récapitule la démarche expérimentale menée pour le choix des 2 espèces.

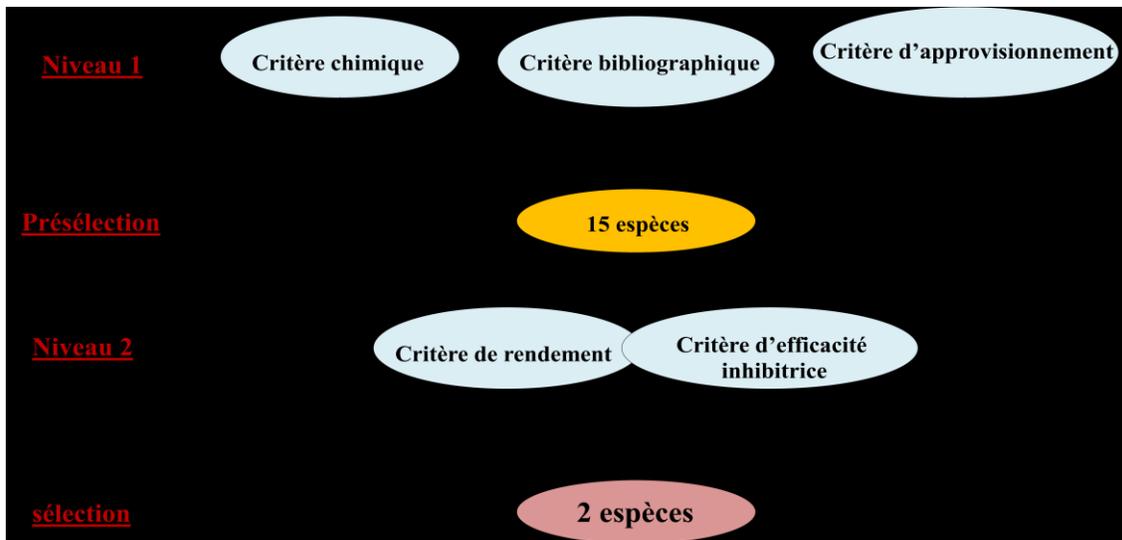


Figure 3.6 : Récapitulatif de la démarche expérimentale de la phase screening.

3.3 Étude de l'effet d'inhibition des alcaloïdes totaux de *Geissospermum laeve* et d'*Aspidosperma album* vis-à-vis de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M.

Geissospermum laeve et *Aspidosperma album* appartiennent tous deux à la famille des Apocynacées bien représentée en Amazonie. Cette famille contient entre 3700-5100 espèces regroupées en 250-550 genres [1].

3.3.1 Présentation de la matière végétale

3.3.1.1 *Aspidosperma album* : Aspect botanique et composition chimique

Dans la famille des Apocynacées, les espèces du genre *Aspidosperma* se trouvent seulement en Amérique, en particulier entre le Mexique et l'Argentine [1]. En 1951, Woodson classe 52 espèces du genre *Aspidosperma* en 9 séries. En 1983, 18 autres espèces sont incluses dans ce genre, selon Robert [2]. En 1987, une nouvelle classification chimiotaxonomique des espèces de ce genre a été proposée par Bolzani, comprenant 48 espèces réparties en sept séries [3, 4].

L'espèce sur laquelle nous avons travaillé, *Aspidosperma album* (Vahl) R. Benth appartient au sous-genre Nobiles [5]. Elle est connue sous les noms vernaculaires suivants : Tun-yek et Guabadaro (Vénézuéla) ; Siba-danni et Shibadan (Guyana) ; Siferoe adda, Mantjotjo et Bitterbark (Suriname), Piquía-marfin, Páo amarello, Araraúba, Araracanga et Ararahuba (Brésil) et AlalaKã'i (Guyane française) [1]. C'est un arbre de 10 à 30 m de haut qui se trouve dans toute la jungle montagneuse de la vallée amazonienne [1].

Les *Aspidosperma* américains renferment tous des alcaloïdes indoliques [1] de type coryane ou, le plus souvent, de type aspidospermane. Seules les écorces et les graines de cette espèce ont fait l'objet d'études phytochimiques. L'étude phytochimique des écorces d'*Aspidosperma album* a été effectuée par Djerassi et al (1962) [6] et par Ferrari et Marion (1974) [7] qui ont identifié dix alcaloïdes. La présence de saponines et de tannins aurait également été détectée [1]. Les figures 3.7 et 3.8 présentent les structures moléculaires des alcaloïdes isolés dans les écorces d'*Aspidosperma album*, dont certains ont également été retrouvés dans les graines [1].

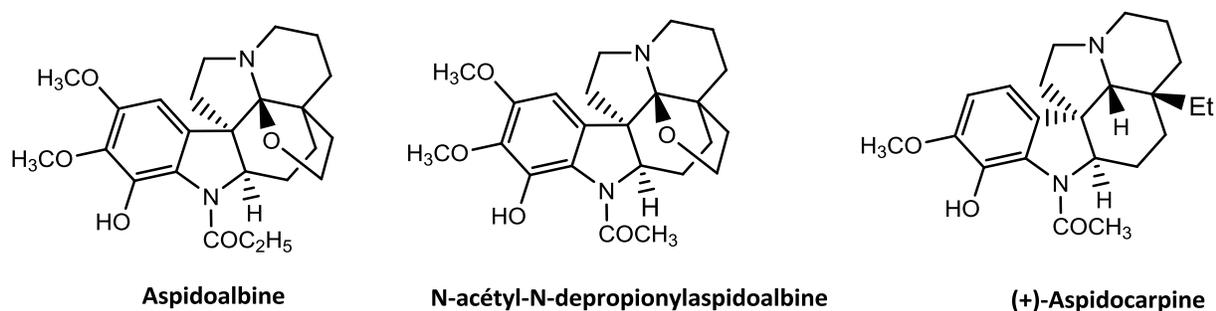


Figure 3.7 : Alcaloïdes présents dans les écorces d'*Aspidosperma album*.

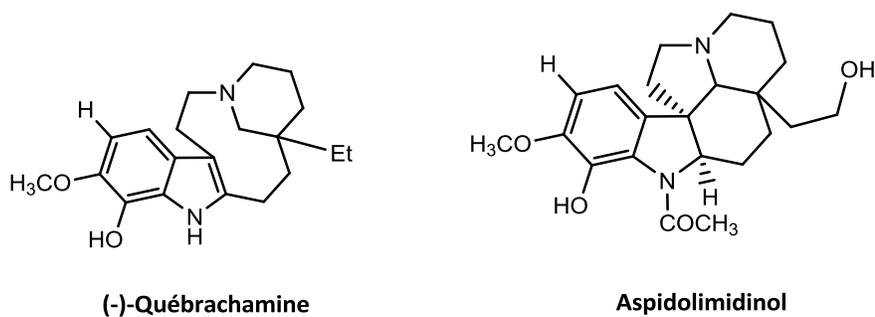
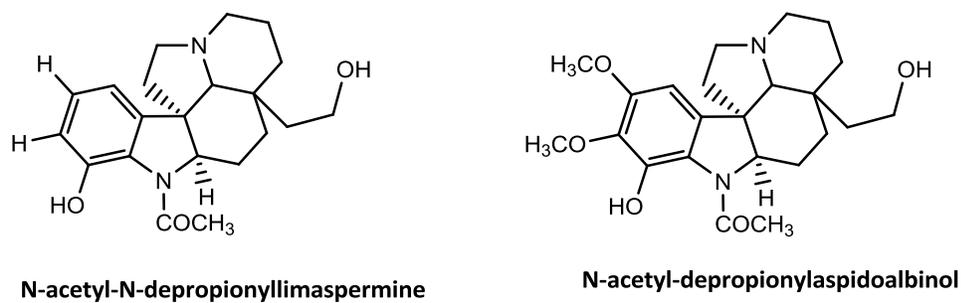
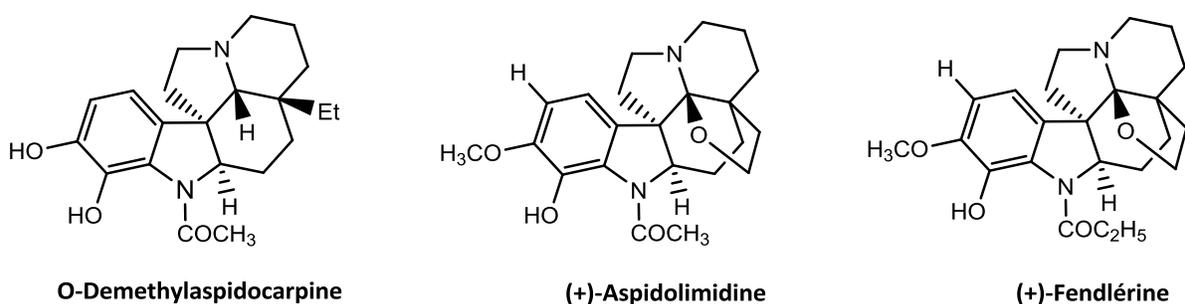


Figure 3.8 : Alcaloïdes présents dans les écorces d'*Aspidosperma album*.

Les autres alcaloïdes isolés dans les graines sont les suivants : la (+)-aspidospermidine, la (+)-limaspermine, la (+) méthoxy-11 limaspermine, la (-) déméthoxy-12 aspidospermine, la (+) oxo-18 O-méthylaspidoalbine, la (+) vincadiformine, la (+) condylocarpine, la 11-méthoxytubotaïwine, la (+)vincamine, la (+)andranginine, la (-) isositsirikine, la (+) Sitsirikine, la (+) épi-16 sitsirikine et la (-) alalakine.

3.3.1.2 *Geissospermum laeve* : Aspect botanique et composition chimique

Geissospermum laeve (Vell.) Baillon, est une Apocynacée, originaire du Brésil et connue depuis longtemps en thérapeutique, comme fébrifuge sous le nom de Pao Pereira et largement répandue dans toute la forêt amazonienne [1].

Seules les écorces de cette espèce ont fait l'objet d'étude phytochimique. Les travaux antérieurs issus de la bibliographie disponible montrent que les écorces de tronc de *Geissospermum laeve* renferment en quantités mineures des stéroïdes, et des triterpènes et en quantités majoritaires des saponines et des alcaloïdes.

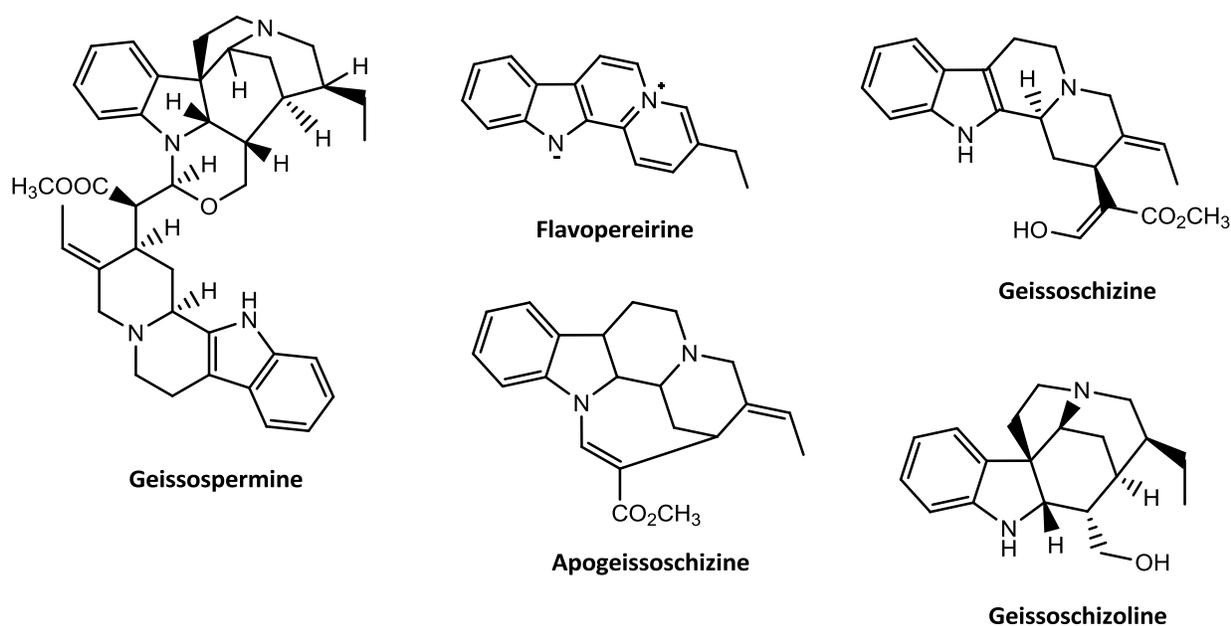


Figure 3.9 : Alcaloïdes isolés dans les écorces de *Geissospermum laeve*.

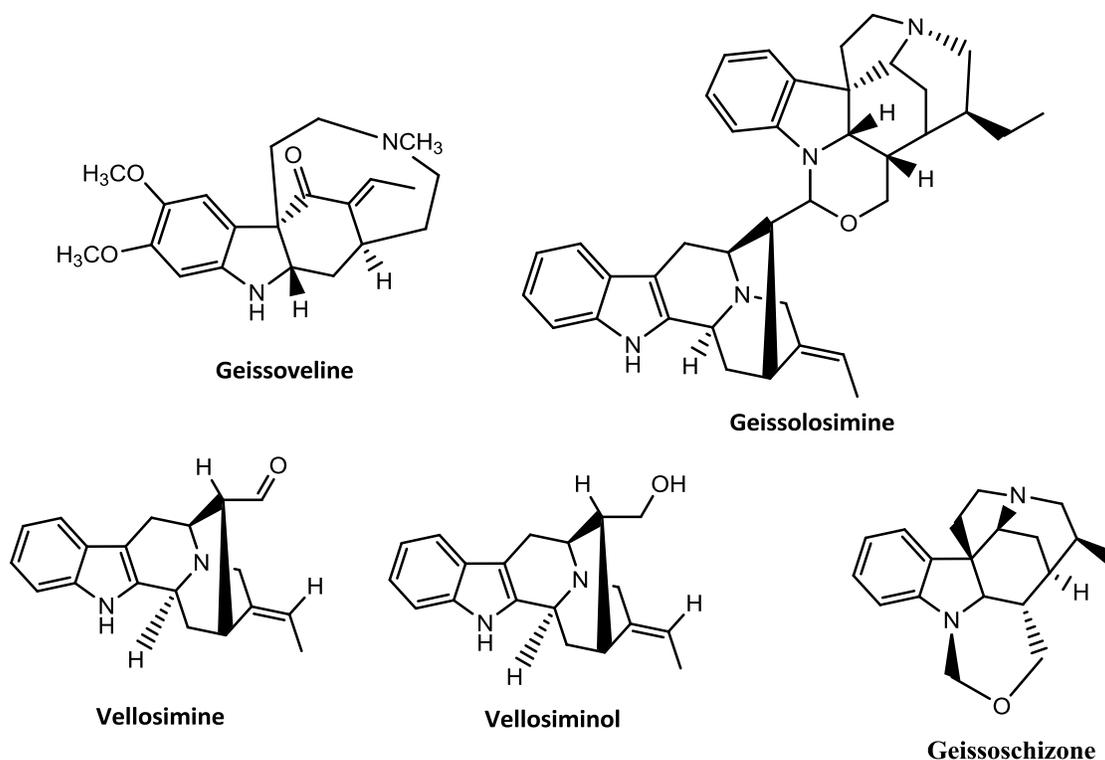


Figure 3.10 : Alcaloïdes isolés dans les écorces de *Geissospermum laeve*.

Mais la plante a surtout été étudiée pour ses alcaloïdes qui ont fait l'objet de plusieurs publications [8-11]. L'étude chimique des écorces de *Geissospermum laeve* a mis en évidence des alcaloïdes de type indoliques monomères et surtout dimères dont le principal est la geissospermine découvert par Hesse en 1877 [12]. Ces derniers alcaloïdes sont dotés de propriétés hypotensives, cardio-dépressives et sympatholytiques. Ce sont également des dépresseurs de l'intestin isolé [1]. La figure 3.9 et 3.10 recense les structures des alcaloïdes isolés dans les écorces de *Geissospermum laeve*.

3.3.2 Etude électrochimique

3.3.2.1 Suivi du potentiel de corrosion au cours du temps

La figure 3.11 présente l'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) au cours des trois premières heures d'immersion pour différentes concentrations en alcaloïdes totaux des deux espèces. Les courbes obtenues ont été comparées à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur (HCl 1M).

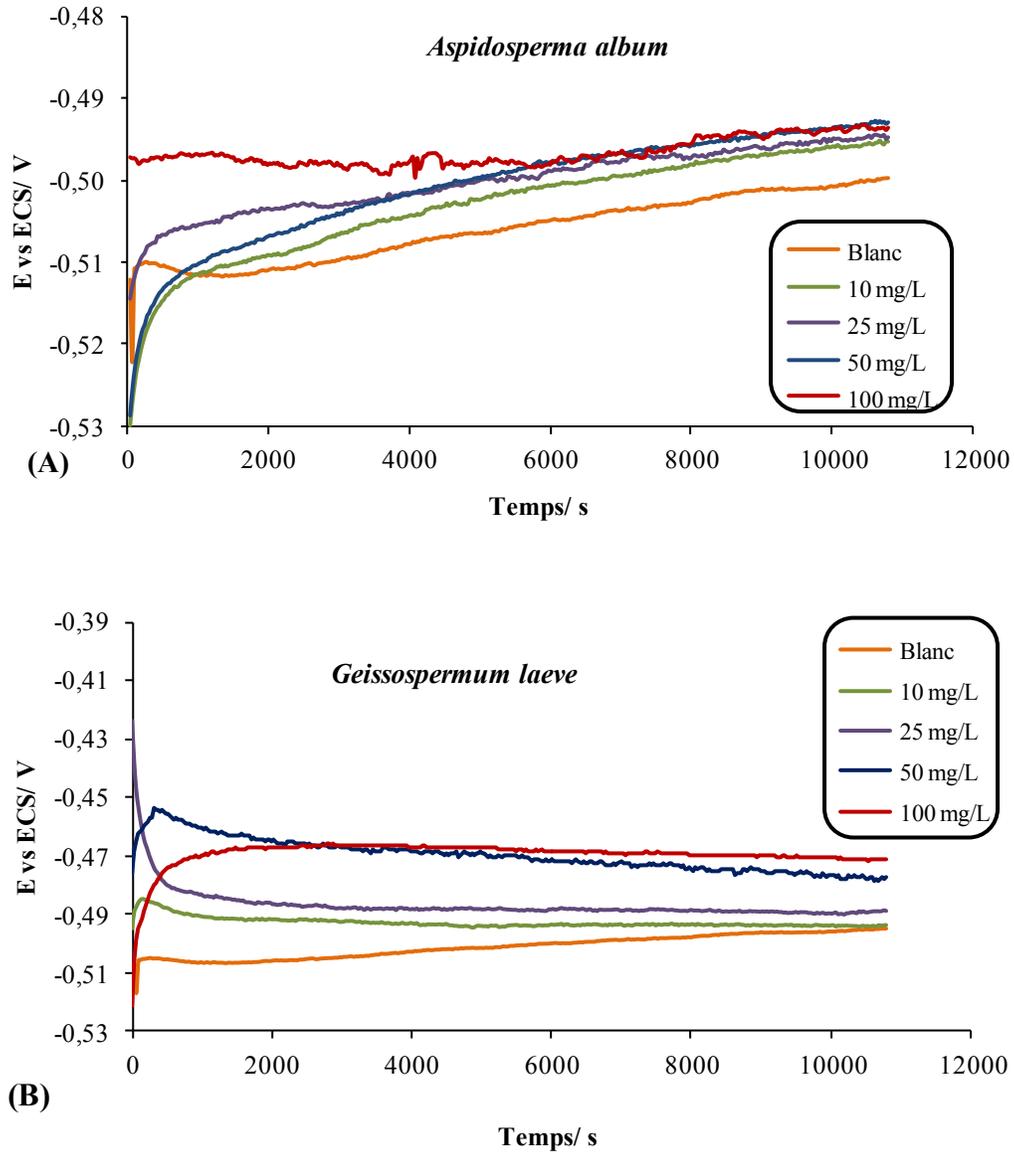


Figure 3.11 : Suivi du potentiel de corrosion de l'acier C38 en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu HCl 1M : (A) *Aspidosperma album*, (B) *Geissospermum laeve*.

Sans inhibiteur, le potentiel de corrosion (E_{corr}) tend à se stabiliser à une valeur de - 0,50 V/ECS après 3 h d'immersion. Lorsque les essais sont conduits en présence d'inhibiteur, on observe un léger déplacement de E_{corr} vers des valeurs plus positives pour les deux extraits. Toutefois les valeurs obtenues de E_{corr} au bout de 3h ne semblent pas lier directement à la concentration en alcaloïdes totaux.

3.3.2.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier C38 en milieu HCl 1M, en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait alcaloïdiques d'*Aspidosperma album* et de *Geissospermum laeve* sont présentées dans la figure 3.12 ci-dessous. Celles-ci ont été obtenues après 3 heures d'immersion à E_{corr} et à une température de 25°C.

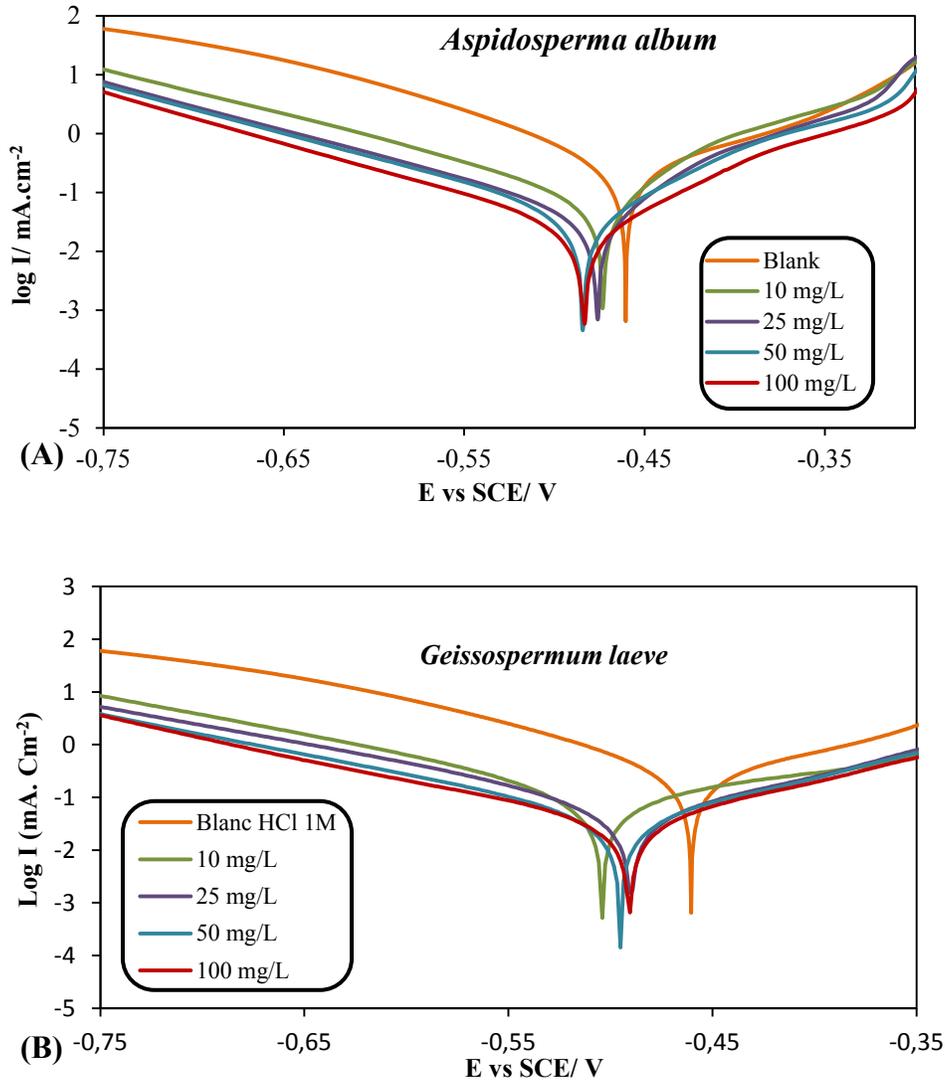


Figure 3.12 : Courbes de polarisation de l'acier C38 dans HCl 1M obtenues à 25°C sans et avec addition de l'inhibiteur à des concentrations allant de 10 mg/L à 100 mg/L : (A) *Aspidosperma album*, (B) *Geissospermum laeve*.

Le tableau 3.3 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, la densité du courant de corrosion (I_{corr}), le

potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de Tafel cathodique (b_c), la pente de Tafel anodique (b_a) ainsi que l'efficacité inhibitrice de corrosion E (%) qui est définie par :

$$E(\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}} \times 100 \quad (\text{Eq. III.3})$$

où I_{corr} et I_{corr}^{inh} correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en l'absence et en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations.

Ces densités ont été déterminées par extrapolation des droites cathodiques et anodiques de Tafel au potentiel de corrosion.

Les valeurs de la résistance de polarisation (déterminer à ± 20 mV par rapport à E_{corr}) de l'acier, obtenues par polarisation linéaire dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur, ainsi que celles de l'efficacité inhibitrice qui en découlent, sont également reportées dans le tableau 3.3. La résistance de polarisation étant inversement proportionnelle au courant de corrosion (Cf. Chapitre 2), l'efficacité inhibitrice $E(\%)$ est déterminée par la relation suivante :

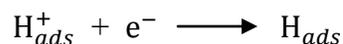
$$E(\%) = \frac{R_p^{inh} - R_p}{R_p^{inh}} \times 100 \quad (\text{Eq. III.4})$$

où R_p et R_p^{inh} sont les résistances de polarisation de l'acier sans et avec addition de l'inhibiteur.

Une première analyse de ces courbes montre, que les réactions anodiques et cathodiques sont affectées par l'ajout de l'inhibiteur. En effet, en plus du léger déplacement du potentiel libre vers des valeurs moins nobles, l'ajout de l'inhibiteur en solution HCl 1M induit la diminution du courant partiel anodique correspondant à la dissolution du métal décrite par la réaction : $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ et également la diminution du courant cathodique correspondant à la réduction du proton : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$.

On admet généralement que cette réaction nécessite deux étapes successives [13].

La première est la réaction dite de décharge (ou réaction de Volmer) :



L'opinion diffère cependant sur la seconde étape qui pourrait être :

-Soit purement chimique :



-Soit électrochimique :



Dans notre cas, les courbes cathodiques présentent une partie linéaire (droite de Tafel) indiquant que la réaction de réduction de l'hydrogène à la surface de l'acier se fait selon un mécanisme d'activation pure.

Tableau 3:3 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs.

Concentration (mg/L)	E_{corr} (mV/SCE)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	ba (mV/dec)	bc (mV/dec)	R_p ($\Omega.cm^2$)	E_{Icorr} (%)	E_{Rp} (%)
1 M HCl	-470	256	70	87	66	/	/
A. album							
10	-473	72	81	132	355	72	81
25	-472	43	73	124	462	83	86
50	-484	37	75	122	495	86	87
100	-489	26	72	109	564	90	88
G. lueve							
10	-499	71	148	91	272	72	76
25	-487	40	104	96	415	84	84
50	-494	29	103	102	599	89	89
100	-489	20	105	124	694	92	90

L'analyse du tableau 3.3 et des courbes de polarisation précédemment obtenues nous permet de constater pour les 2 espèces que :

-Dans le domaine cathodique, l'addition d'inhibiteur diminue les densités de courant. La légère modification des pentes de Tafel cathodiques, en l'absence et en présence de l'inhibiteur, montrent que la réaction de réduction des protons à la surface de l'acier n'est pas modifiée par l'addition de l'inhibiteur et qu'elle se fait selon un mécanisme d'activation pure. L'inhibiteur

semble s'adsorber d'abord sur la surface de l'acier avant d'agir par simple blocage de ses sites actifs. Un comportement de ce type a également été observé dans plusieurs travaux concernant le même alliage et le même milieu avec des bases de Schiff [14], des dérivés du thiadiazole [15] ou du triazole [16], des colorants [17], et des acides carboxyliques [18].

-De la même manière, dans le domaine anodique, l'addition d'inhibiteur se traduit par une diminution des densités du courant anodique. De plus, nous constatons pour toutes les concentrations étudiées, la présence de deux portions linéaires dans le cas d'une forte surtension anodique (potentiel appliqué à l'échantillon allant jusqu'à -200 mV/ECS) (figure 3.13). Lorsqu'un potentiel de désorption E_d , [19], appelé aussi potentiel de non polarisabilité (potentiel of unpolarizability) par Heusler et Cartledge [20] ou par Bartos et Hackerman [21], est dépassé, l'inhibiteur n'a pratiquement plus d'effet sur les courbes anodiques; la densité de courant anodique croît alors rapidement et l'acier se dissout dans la région des surtensions élevées. Ce comportement a été largement documenté dans le cas de l'acier dans des solutions d'acide chlorhydrique [22-24]. La croissance rapide du courant anodique, après le potentiel E_d , est attribuée à la désorption des molécules de l'inhibiteur adsorbées à la surface du métal. Toutefois, même si l'inhibiteur se résorbe de la surface métallique, il inhibe la corrosion puisque les densités de courant anodique restent légèrement inférieures à celles du blanc. Ce qui indique clairement que l'adsorption et la désorption des alcaloïdes dépend du potentiel d'électrode.

Le phénomène d'inhibition observé est généralement décrit comme étant dû à la formation d'une couche d'inhibiteur adsorbé à la surface de l'électrode [25]. Notons également que les valeurs de E_d sont pratiquement constantes (autour de -330 mV/ECS) pour les différentes concentrations étudiées en inhibiteur. Cela permet de suggérer que les valeurs du potentiel de désorption de l'inhibiteur sont légèrement affectées par le recouvrement des molécules de l'inhibiteur. Ce résultat est en bon accord avec la littérature [24].

De manière générale, on peut voir qu'en fonction de la concentration les valeurs de E_{corr} se déplacent légèrement vers des valeurs plus positives, et qu'au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît, les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent fortement. De plus les deux courants partiels anodique et cathodique sont également diminués. Ces observations confirment le caractère mixte de l'inhibiteur et montrent clairement que l'inhibiteur réduit la vitesse de dissolution anodique de l'acier et celle de la réduction des protons H^+ .

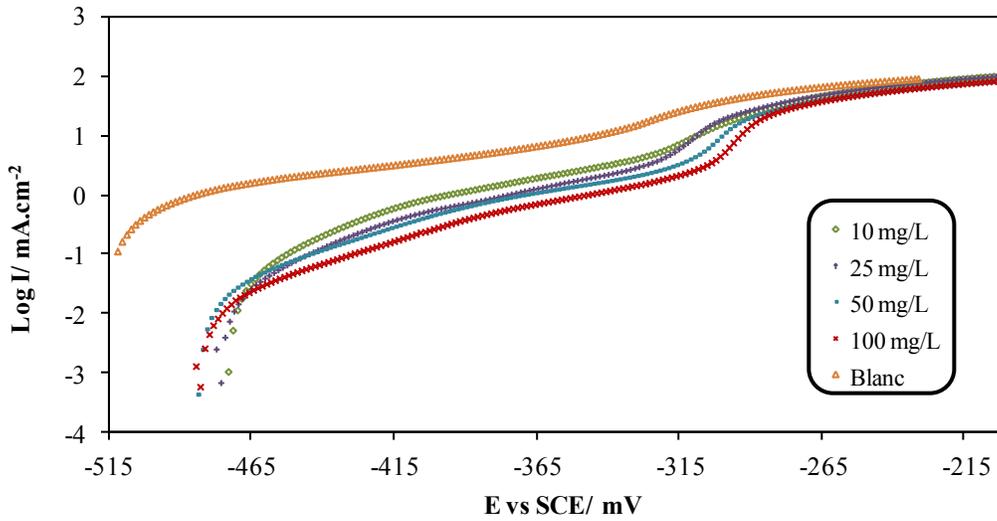


Figure 3.13 : Exemple des courbes de polarisation de la partie anodique de l'acier C38, obtenue à 25°C dans HCl 1 M en présence des alcaloïdes totaux de *Geissospermum laeve* à différentes concentrations, montrant le phénomène de désorption de l'inhibiteur vers -330 mV vs ECS.

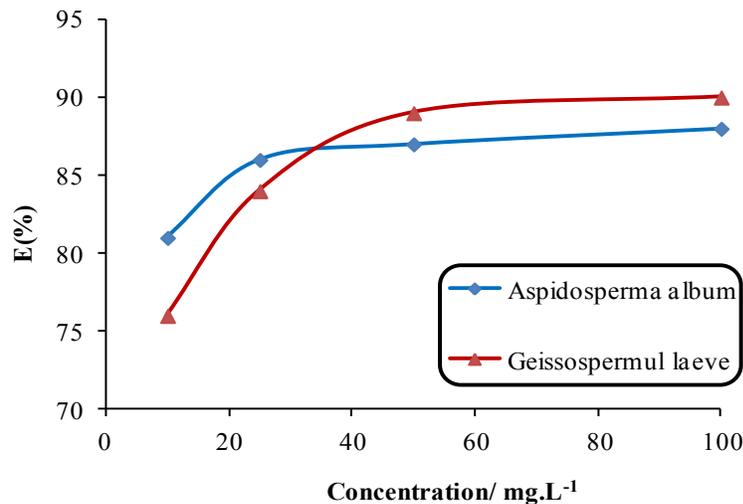


Figure 3.14 : Courbes de variations de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration tracées à partir des valeurs de R_p .

Ces résultats montrent que les estimations du pouvoir inhibiteur aux fortes surtensions (droites de Tafel) et aux faibles surtensions (résistance de polarisation) sont en bon accord. En effet, la résistance de polarisation (R_p) ainsi que l'efficacité inhibitrice E (%) calculée à partir des valeurs de I_{corr} augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint les valeurs 90 % et 92% à 100 mg/L pour *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* respectivement. Néanmoins,

l'évolution de l'inhibition en fonction de la concentration semble tendre vers une limite (figure 3.14).

3.3.2.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE)

L'acquisition des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion et pour différentes concentrations et temps d'immersion a pour but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier C38 en milieu HCl 1M.

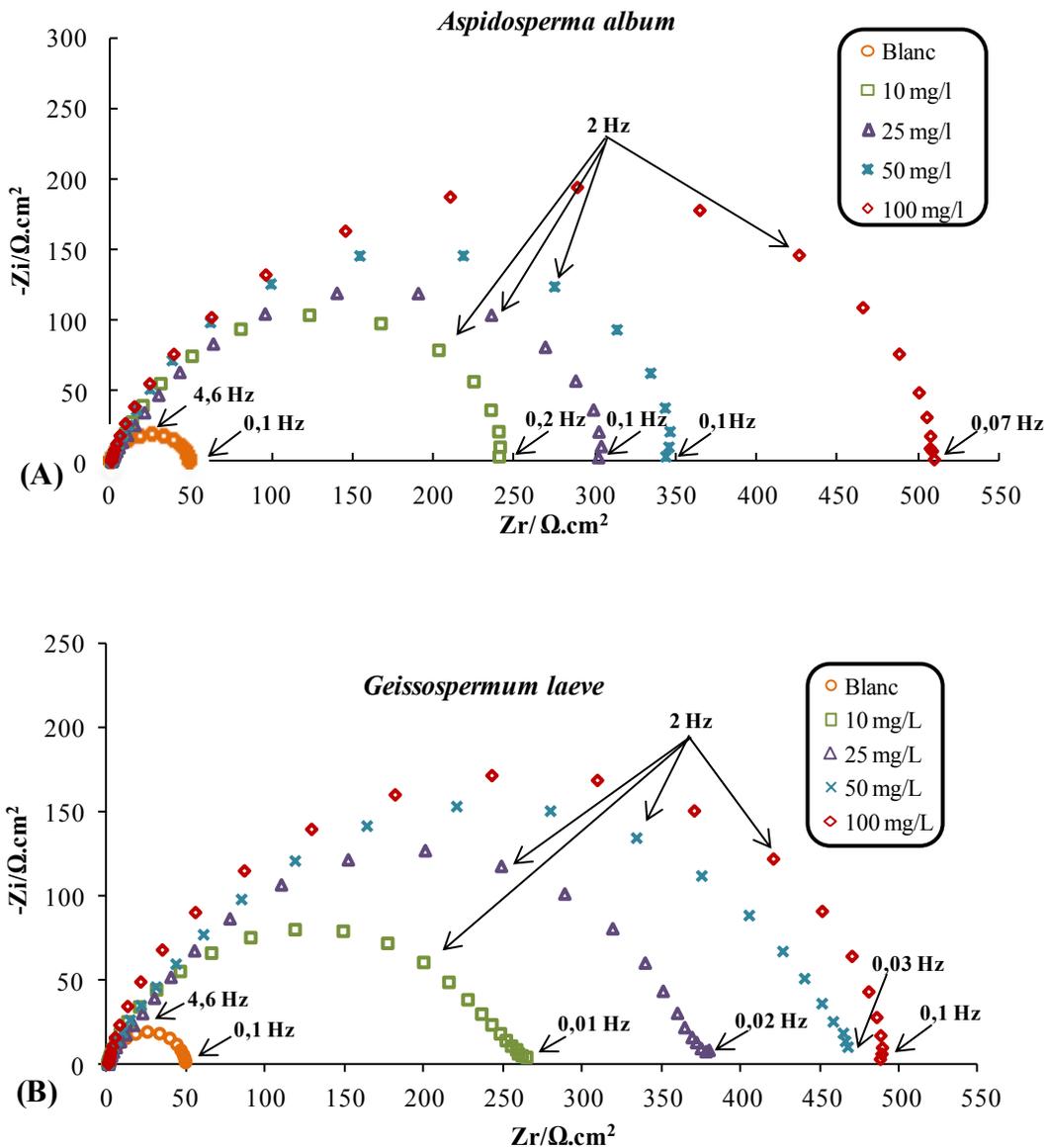


Figure 3.15 : Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1M contenant différentes concentrations en alcaloïdes totaux pour (A) *Aspidosperma album* et (B) *Geissospermum laeve*.

Les diagrammes de Nyquist de l'acier immergé dans les solutions acides sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteur sont présentés dans la figure 3.15. La figure 3.16 donne un exemple dans la représentation complémentaire de Bode. Ces diagrammes sont obtenus après 3 heures d'immersion en circuit ouvert.

Les diamètres des demi-boucles capacitatives augmentent avec la concentration croissante en inhibiteur, indiquant que l'efficacité d'inhibition est fonction de la concentration en l'inhibiteur. Ces graphes sont constitués d'une seule boucle capacitive. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière. En effet, une seule constante de temps est détectée sur le diagramme de Bode (figure 3.16) (ce même comportement est observé pour toutes les concentrations).

Le circuit électrique équivalent utilisé pour traduire l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier est représenté sur la figure 3.4. Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour toutes les concentrations a été obtenu en utilisant ce modèle (figure 3.17). Les spectres expérimentaux et simulés sont bien corrélés avec un coefficient χ^2 de l'ordre de 10^{-4} validant ainsi ce modèle.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice (E%) pour différentes concentrations en inhibiteur obtenues par la spectroscopie d'impédance électrochimiques et utilisant le circuit équivalent sont réunies dans le tableau 3.4.

D'après les paramètres obtenus, on constate que l'addition de l'inhibiteur diminue la valeur de la capacité double couche C_{dc} (calculée à partir de l'équation III.1) et augmentent celle de la résistance de transfert de charge. La diminution du C_{dc} peut être attribuée à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface de l'acier formant une couche protectrice.

Les spectres d'impédance obtenus forment une seule boucle capacitive, ce qui signifie également que l'adsorption de l'inhibiteur se fait par simple recouvrement de la surface de l'acier.

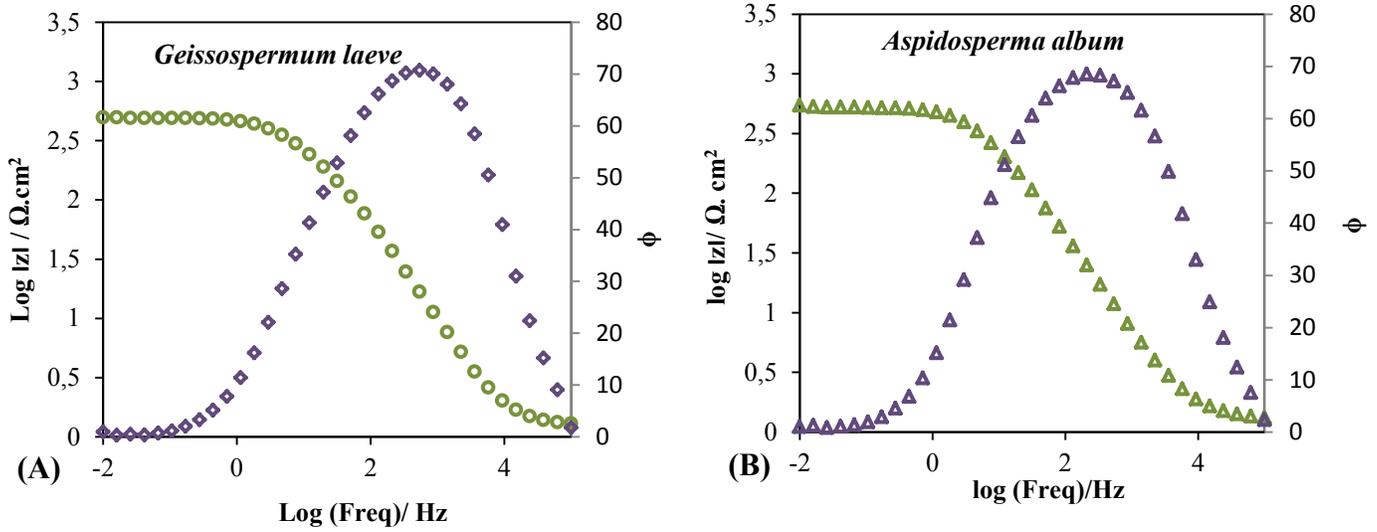


Figure 3.16 : Exemple de diagramme de Bode pour l'acier C38 en milieu HCl 1M obtenu pour une concentration de 50 mg/L en alcaloïdes totaux pour (A) *Geissospermum laeve* et (B) *Aspidosperma album*.

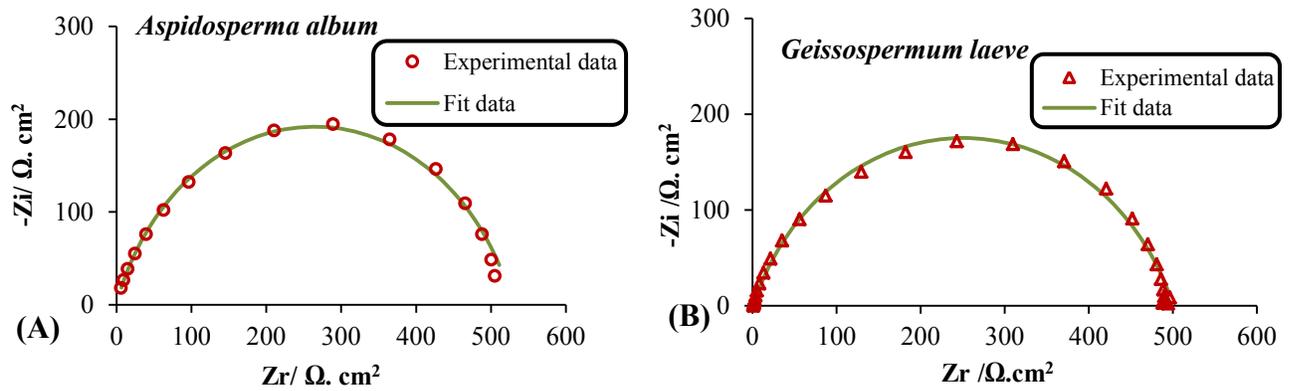


Figure 3.17 : Diagramme de Nyquist expérimental et ajusté pour l'interface de l'acier C38 dans une solution HCl 1M + 100 mg/L en alcaloïdes totaux pour (A) *Aspidosperma album* et (B) *Geissospermum laeve*.

La double couche formée à l'interface électrode-solution est considérée comme un condensateur électrique, dont la capacité diminue en raison du déplacement des molécules d'eau présent dans l'électrolyte en faveur des molécules alcaloïdiques naturellement adsorbées à la surface de l'acier, formant une couche protectrice qui diminue le nombre de sites actifs nécessaire à la corrosion [26]. L'augmentation du coefficient n avec la concentration de l'inhibiteur reflète la diminution de l'hétérogénéité de la surface de l'acier qui est le résultat de l'adsorption de molécules alcaloïdiques sur la surface de l'acier.

Tableau 3:4 Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en alcaloïdes totaux.

Concentration (mg/L)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$10^{-4} A$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^2$)	n	C_{dc} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	E (%)
1 M HCl	49	9.51	0,851	556	/
<i>A. album</i>					
10	207	2,87	0,862	183	76
25	301	1,98	0,864	127	84
50	351	1,64	0,878	110	86
100	505	0,95	0,891	66	90
<i>G. laeve</i>					
10	250	2,35	0,853	144	80
25	364	1,82	0,856	115	87
50	458	1,57	0,872	107	89
100	496	0,98	0,887	67	90

On observe que les valeurs de A diminuent quand la concentration en extrait alcaloïdiques totaux augmente et les valeurs de A sont plus faibles que celle mesurée en l'absence d'inhibiteur. Ce résultat suggère que les valeurs de A sont essentiellement influencées par la concentration en extraits alcaloïdiques. La valeur de R_t qui augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur traduit l'augmentation de l'efficacité inhibitrice. Les valeurs de $E(\%)$ calculées sont en accords avec celles obtenues à partir des mesures de polarisation (figure 3.18). Pour les quatre concentrations étudiées, l'extrait alcaloïdique de *Geissospermum laeve* est légèrement plus efficace que l'extrait alcaloïdique d'*Aspidosperma album*. Ceci peut être attribué, soit à la composition chimique riche en hétéroatomes des alcaloïdes de *Geissospermum laeve*, soit au pourcentage des molécules actives dans *Geissospermum laeve* comparé au pourcentage de celle d'*Aspidosperma album*.

Par conséquent, ces résultats confirment, une fois encore, que les extraits naturels de plante étudiés sont capables de servir d'inhibiteurs de corrosion. L'utilisation des produits naturels à partir de composés extraits de feuilles ou des graines comme inhibiteurs de corrosion a largement été rapportés dans la littérature.

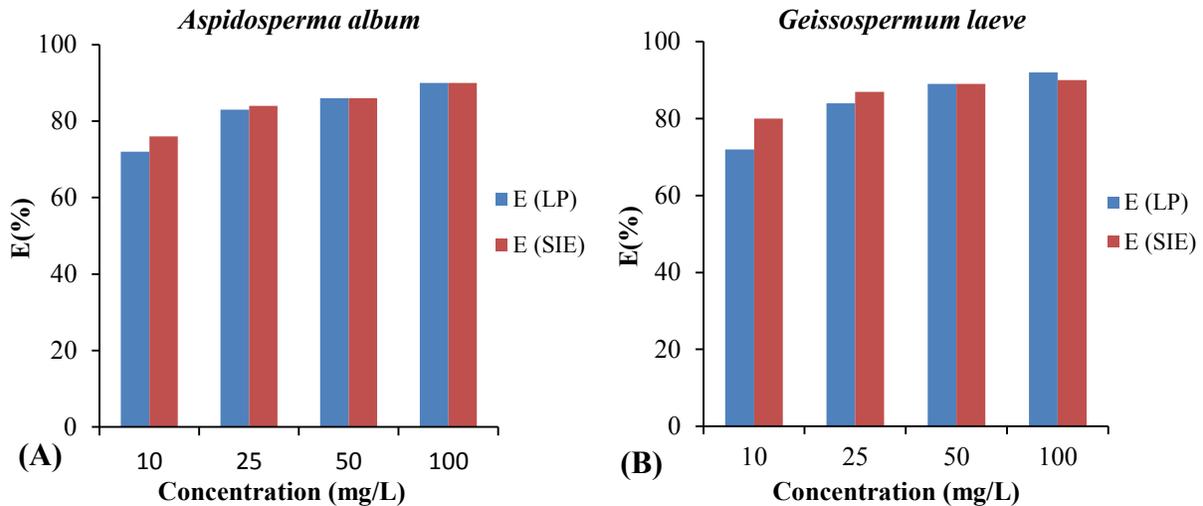


Figure 3.18 : Histogramme de comparaison des efficacités inhibitrices obtenues à partir de la polarisation (calculées à partir de I_{corr}) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour (A) *Aspidosperma album* et pour (B) *Geissospermum laeve*.

A titre d'exemple et de comparaison, le tableau 3.5 rapporte le pourcentage d'inhibition pour certains extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion utilisés dans divers milieux acides et leurs concentrations optimales. Ces données comparées à nos résultats (tableau 3.3 et 3.4) suggèrent que les extraits alcaloïdiques d'*Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* sont des inhibiteurs de corrosion efficaces. Il est également intéressant de noter que la majorité des concentrations utilisées par les divers auteurs est parfois largement supérieure aux nôtres pour une efficacité similaire.

Le suivi de l'évolution de la résistance de transfert de charge de l'acier à différents temps d'immersion dans le milieu agressif sans et avec addition de l'inhibiteur permet d'avoir des informations importantes sur la stabilité de la couche protectrice formée sur la surface. Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour l'acier C38 en milieu HCl 1M + 50 mg/L d'alcaloïdes totaux des 2 espèces après (1h, 3h, 5h, 10h, 16h, 48h, 72h) d'immersion sont présentés dans la figure 3.19 et 3.20 en coordonnées de Nyquist.

Quel que soit le temps d'immersion, les diagrammes d'impédance sont constitués d'une seule constante de temps, nettement visible sur le tracé en coordonnées de Bode, figure 3.21 et

3.22. Ceci indique que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges.

Tableau 3:5 : Concentration optimale et pourcentage d'inhibition de différents extraits de plantes.

Produits naturels	Concentration optimale	E(%)	Méthode utilisée pour le calcul de E (%)	Milieu	Température
<i>Lupine</i> [43]	960 mg L ⁻¹	86%	Tafel (I _{corr})	H ₂ SO ₄ 1M	25 °C
	94 mg L ⁻¹	87%	Tafel (I _{corr})	HCl 2M	25 °C
<i>Peau de mangue</i> [44]	600 mg L ⁻¹	91%	SIE(R _i)	HCl 1M	25 °C
<i>Peau d'orange</i> [44]	400 mg L ⁻¹	95%	SIE(R _i)	HCl 1M	25 °C
<i>Peau de fruit de la passion</i> [44]	500 mg L ⁻¹	90%	SIE(R _i)	HCl 1M	25 °C
<i>Peau de noix de cajou</i> [44]	800 mg L ⁻¹	80%	SIE(R _i)	HCl 1M	25 °C
<i>Justicia gendarussa</i> [45]	150 ppm	86%	SIE(R _i)	HCl 1M	25 °C
	2400 ppm	95%	SIE(R _i)	HCl 5%	30 °C
<i>Zenthoxylum alatum</i> [46]	2400 ppm	91%	SIE(R _i)	HCl 15%	30 °C
<i>Murraya koenigii</i> [47]	600 mg L ⁻¹	96%	SIE(R _i)	0,5 M H ₂ SO ₄	25 °C
	600 mg L ⁻¹	98%	SIE(R _i)	HCl 1M	25 °C
<i>Chamaemelum mixtum L.</i> [48]	8,40 g L ⁻¹	92%	Tafel (I _{corr})	H ₂ SO ₄ 1M	30 °C

La figure (figure 3.23) illustre plus clairement l'évolution temporelle de la résistance de transfert de charge (R_t) de l'acier C38 dans HCl 1M en fonction du temps d'immersion pour la solution acide seule et pour la concentration de 50 mg/L. Cette évolution permet d'avoir des informations importantes sur la stabilité de la couche formée.

Le tableau 3.6 regroupe les valeurs de la résistance de transfert de charge, de la capacité double couche de l'acier C38, des taux d'inhibition à différents temps d'immersion pour les deux espèces.

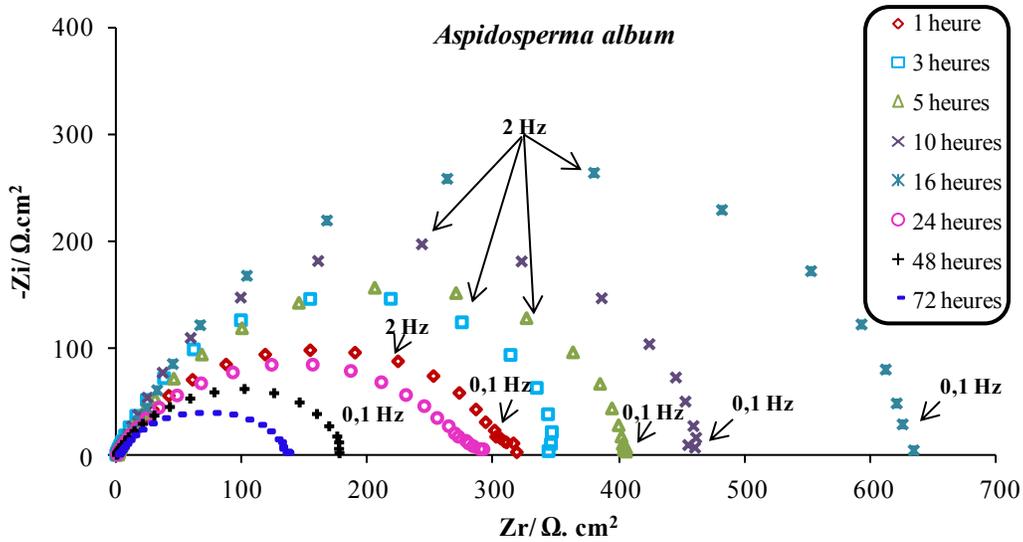


Figure 3.19 : Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 dans une solution HCl 1M + 50 mg/L d'alcaloïdes totaux d'*Aspidosperma album* en fonction du temps d'immersion.

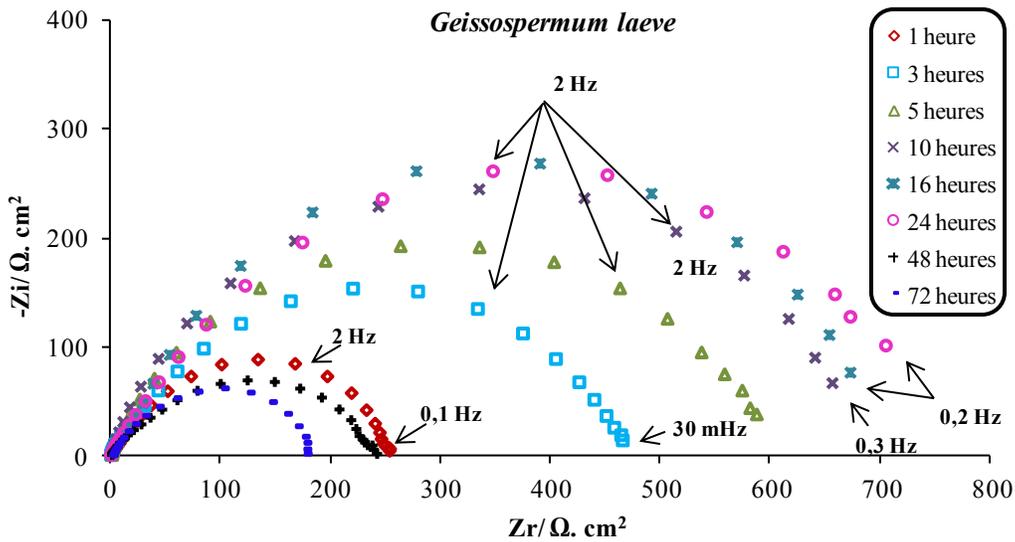


Figure 3.20 : Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 dans une solution HCl 1M + 50 mg/L d'alcaloïdes totaux de *Geissospermum laeve* en fonction du temps d'immersion.

Après analyse de ces résultats, nous remarquons que :

-Les valeurs de R_i augmentent en fonction du temps et ceci jusqu'à 16H pour l'extrait *Aspidosperma album* et jusqu'à 24h pour *Geissospermum laeve* (figure 3.23) et que parallèlement

les valeurs de C_{dc} diminuent. La diminution des valeurs de C_{dc} sont en accord avec l'augmentation des valeurs de n et la diminution des valeurs de A . Cette évolution de R_t et C_{dc} est vraisemblablement due au déplacement des molécules d'eau par les ions Cl^- de l'acide et l'adsorption des molécules organiques sur la surface métallique, diminuant la vitesse de réaction de dissolution du métal et de réduction des protons H^+ ;

-Après 16 heures d'immersion pour *Aspidosperma album* et 24h pour *Geissospermum laeve*, une augmentation des valeurs de C_{dc} et une diminution des valeurs de R_t est observée, elle peut être expliquée par la désorption des molécules de la surface du métal.

-La couche formée par l'extrait alcaloïdiques de *Geissospermum laeve* est plus stable dans le temps que la couche formée par l'extrait alcaloïdique d'*Aspidosperma album*.

Les résultats obtenus dans cette étude confirment la stabilité de nos deux extraits alcaloïdiques totaux et montrent clairement qu'ils peuvent être utilisés comme inhibiteurs temporaires de corrosion de l'acier C38 en milieu acide HCl 1M.

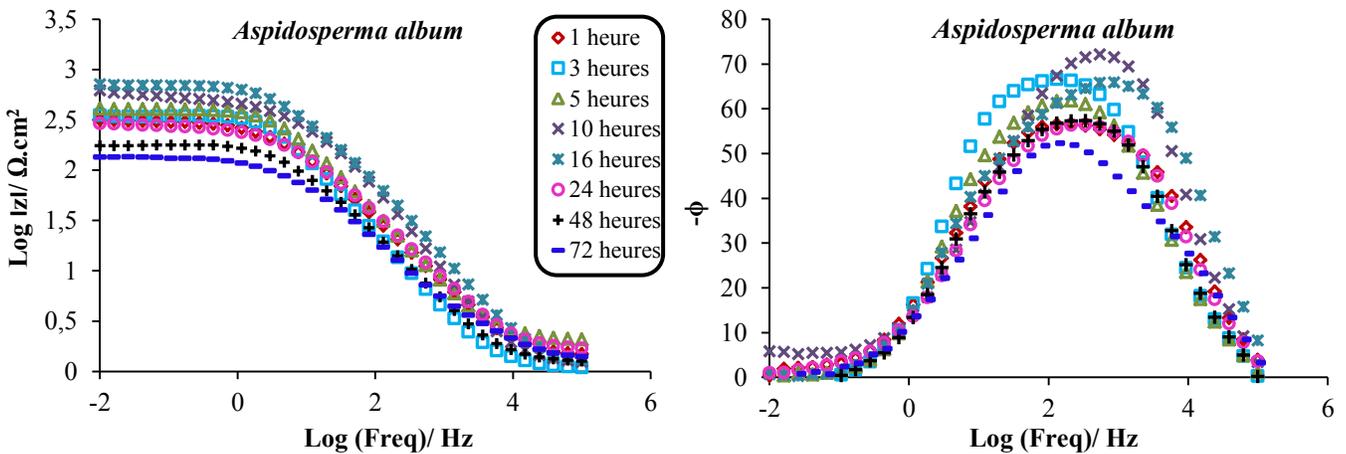


Figure 3.21 : Diagrammes de Bode de l'acier C38 dans une solution HCl 1M + 50 mg/L d'alcaloïdes totaux en fonction du temps d'immersion pour *Aspidosperma album*.

La figure 3.24 illustre quant à elle l'évolution de l'efficacité inhibitrice des molécules inhibitrices sur l'acier C38 dans HCl 1M en fonction du temps d'immersion pour la concentration de 50 mg/L.

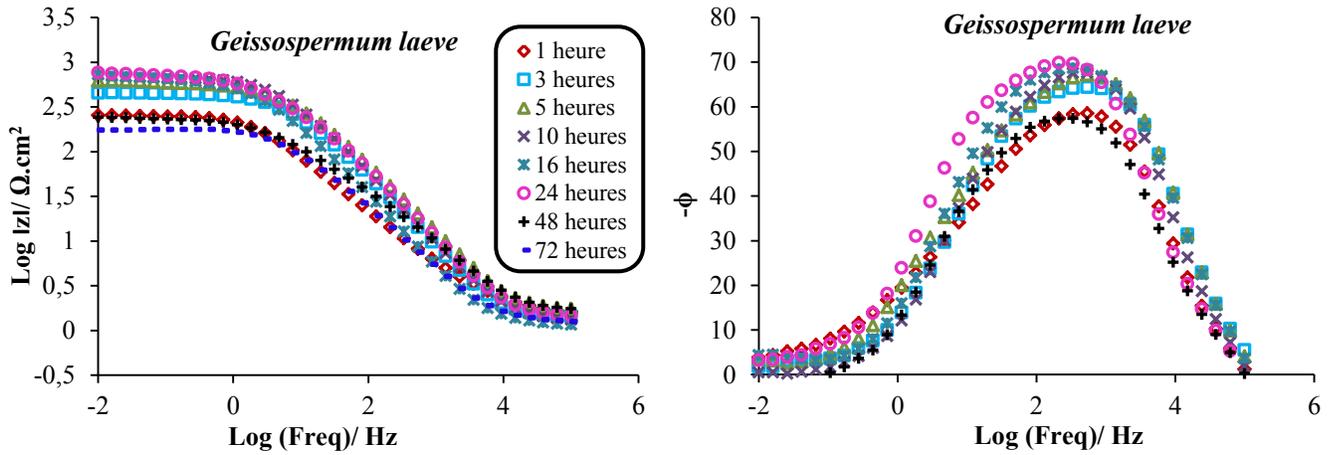


Figure 3.22 : Diagrammes de Bode de l'acier C38 dans une solution HCl 1M + 50 mg/L d'alcaloïdes totaux en fonction du temps d'immersion pour *Geissospermum laeve*.

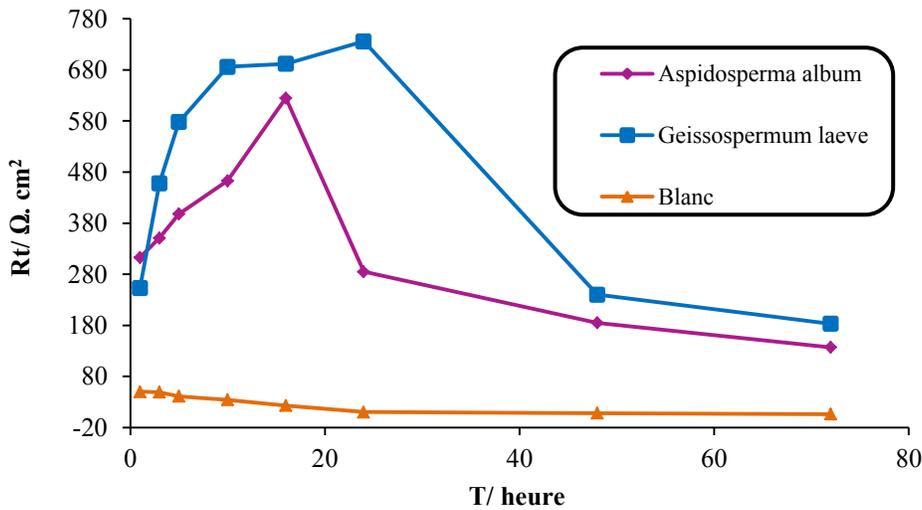


Figure 3.23 : Variation de la résistance de transfert de charge (R_t) en fonction du temps d'immersion.

L'analyse des courbes comparées aux blancs respectifs, nous montre clairement que l'augmentation du temps d'immersion conduit à un maintien de l'efficacité inhibitrice de l'acier C38 en milieu HCl 1M pour nos deux extraits.

Tableau 3:6 : Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de l'acier C38 dans HCl 1M + 50 mg/L d'alcaloïdes totaux en fonction du temps d'immersion.

Temps d'immersion (h)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$10^4 A$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^2$)	n	C_{dc} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	IE (%)
Blanc HCl 1M					
1	50	9,12	0,855	540	/
3	49	9,51	0,851	556	/
5	41	19,01	0,816	1069	/
10	34	33,95	0,791	1912	/
16	23	82,15	0,653	3349	/
24	10	451,61	0,635	28597	/
48	8	848,21	0,618	66743	/
72	6	1200,00	0,606	96922	/
A. album					
1	313	2,32	0,853	148	84
3	351	1,64	0,878	110	86
5	398	1,41	0,882	96	89
10	463	1,21	0,888	84	92
16	625	1,06	0,895	77	96
24	285	2,67	0,714	96	96
48	185	3,52	0,708	114	95
72	137	4,78	0,697	146	95
G. laeve					
1	253	2,06	0,857	126	80
3	458	1,57	0,872	107	89
5	578	1,25	0,862	82	92
10	686	1,05	0,869	71	95
16	692	1,01	0,875	69	96
24	736	0,92	0,882	64	98
48	240	3,31	0,751	143	96
72	183	3,78	0,739	145	96

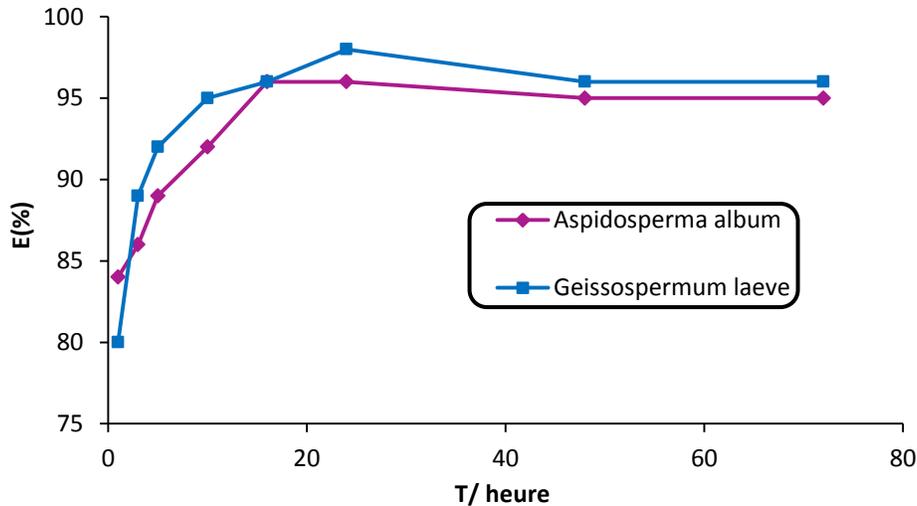


Figure 3.24 : Variation de l'efficacité inhibitrice E(%) pour une concentration de 50 mg/L en alcaloïdes totaux en fonction du temps d'immersion.

3.3.3 Etude thermodynamique

La stabilité d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu agressif à des températures d'utilisation données, est très importante pour son application. Lors de décapages acides, les inhibiteurs ont pour rôle de protéger les installations métalliques face aux attaques acides. Or ces décapages sont habituellement effectués à des températures élevées, qui sont supérieures dans le cas de l'acier à 60°C dans les solutions d'acide chlorhydrique et à 90°C dans les solutions d'acide sulfurique [27]. Lors de l'usinage mécanique (découpe, forages, perçages,...), des échauffements locaux, dus en grande partie aux frottements des surfaces au niveau des pièces usinées ou des outils de coupe, sont également constatés. Ces élévations de température peuvent avoir une incidence importante sur la formation de la couche inhibitrice et sa stabilité. La température constitue, en effet, l'un des facteurs qui peut modifier simultanément le comportement des inhibiteurs et celui des substrats dans un milieu agressif donné. L'augmentation de la température favoriserait ainsi la désorption de l'inhibiteur et conduirait à une rapide dissolution des composés organiques ou des complexes formés, provoquant ainsi un affaiblissement de la résistance à la corrosion de l'acier [28].

L'influence de la température sur l'efficacité des inhibiteurs en milieu acide, a fait l'objet de nombreuses publications. Aljourani et al. ont ainsi étudié l'effet de la température sur

l'efficacité du benzimidazole et ses dérivés vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M dans l'intervalle 25-55°C [29]. Cette étude a révélé une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur avec une augmentation de la température. Chetouani et al. [30, 31] ont abouti aux mêmes constatations lors de leurs essais sur l'action inhibitrice de composés organiques de type bipyrazolique et de dérivés de la pyridazine sur la corrosion du fer armco en milieu acide dans l'intervalle de température 20-80 °C. Toutefois, et malgré le nombre important de travaux qui ont observé une diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température [32-35], d'autres études ont mis en évidence la tendance inverse [36,37]. Bayol et coll. [38] ont ainsi montré une augmentation, avec la température, de l'efficacité inhibitrice de l'hexaméthylènetétramine vis-à-vis de la corrosion de l'acier dans HCl 0,3M dans l'intervalle 20-50 °C.

Afin de déterminer l'effet de cette variable sur le pouvoir inhibiteur des alcaloïdes totaux sur l'acier C38, nous avons effectué une caractérisation électrochimique à différentes températures (25°C, 35°C, 45°C et 55°C).

3.3.3.1 Etude de l'effet de la température mesuré par spectroscopie d'impédance électrochimique

Trois heures d'immersion ont été nécessaires afin d'atteindre l'équilibre. Les figures 3.25, 3.26 et 3.27 présentent, à titre d'exemples les diagrammes de Nyquist obtenus pour une concentration de 100 mg/L par spectroscopie d'impédance électrochimique à différentes températures dans une solution HCl 1M avec et sans extrait des 2 espèces. Pour *Aspidosperma album*, les diagrammes ont la même allure pour les autres concentrations. Ils sont constitués d'une boucle capacitive. Pour *Geissospermum laeve*, les diagrammes ont également la même allure pour les autres concentrations. Ils sont constitués d'une boucle capacitive à 25 °C et pour les autres températures, ils sont constitués d'une boucle capacitive à moyennes fréquences et d'un début de boucle inductive à basses fréquences. Ce même comportement est observé pour les diagrammes du blanc à 45 °C et 55 °C. La boucle inductive est attribuée aux processus de relaxation d'espèces adsorbées à l'interface.

De même que pour les diagrammes obtenus sans inhibiteur, la taille de la boucle capacitive diminue avec l'augmentation de la température, cependant les boucles obtenues avec inhibiteur

restent plus élevées que celles obtenues en solution acide seule. Ce qui montre que l'inhibiteur joue toujours son rôle dans l'électrolyte

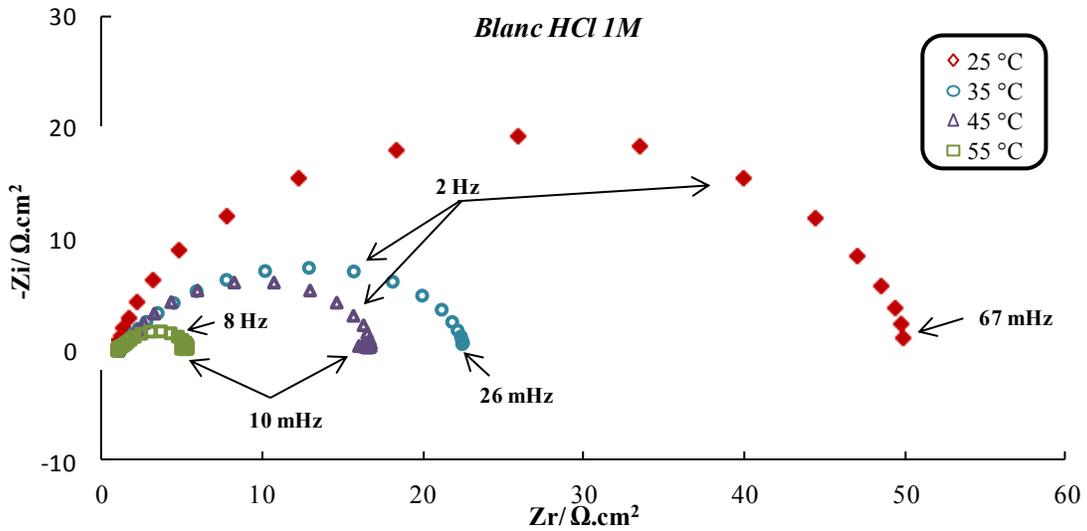


Figure 3.25 : Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 en milieu HCl 1M à différentes températures.

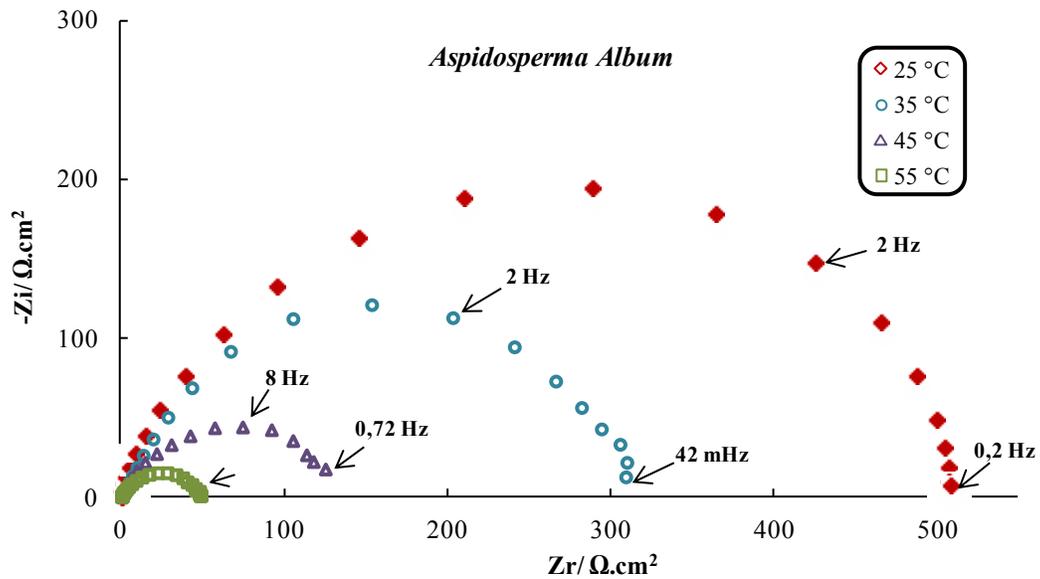


Figure 3.26 Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 en milieu HCl 1M+ 100 mg/L d'extrait alcaloïdique d'*Aspidosperma album* à différentes températures.

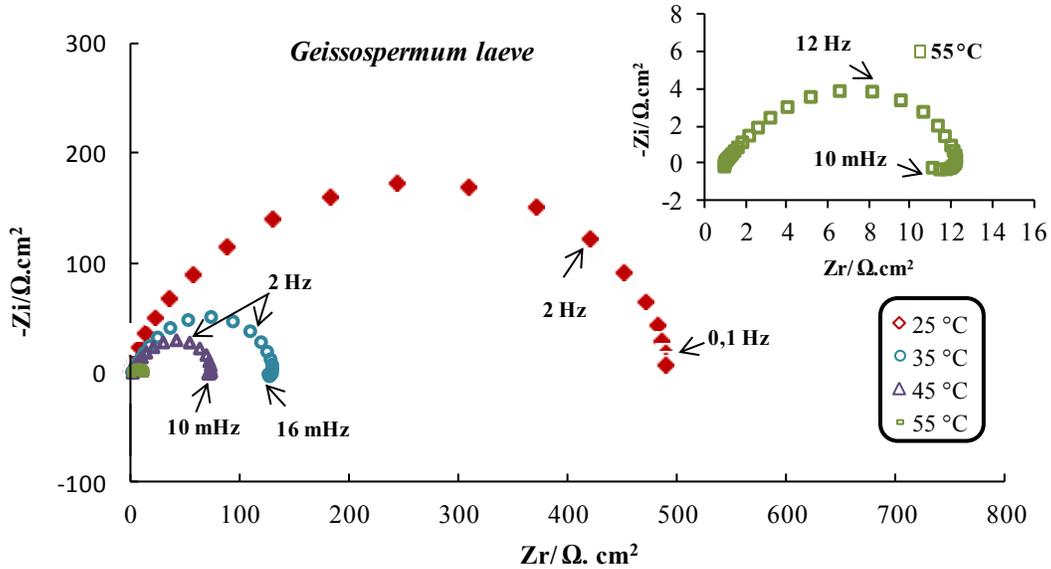


Figure 3.27 : Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 en milieu HCl 1M+ 100 mg/L d'extrait alcaloïdique de Geissospermum laeve à différentes températures..

Les spectres d'impédance obtenus avec seulement une boucle capacitive sont ajustés avec le circuit électrique équivalent donné dans la figure 3.4. Le circuit électrique équivalent donné dans la figure 3.28 est utilisé pour ajuster les spectres expérimentaux présentant une boucle capacitive à moyennes fréquences et une boucle inductive à basses fréquences :

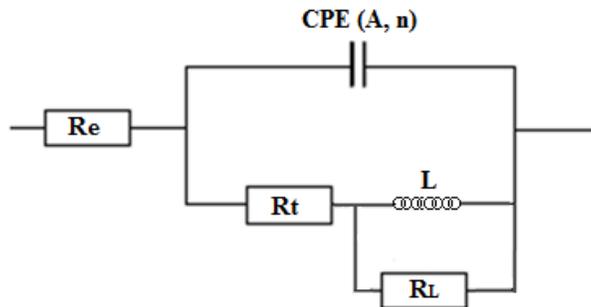


Figure 3.28 : Circuit électrique modélisant les diagrammes Nyquist présentant une boucle capacitive et une boucle inductive

Avec L : l'inductance et R_L : la résistance inductive.

Les différents paramètres relatifs aux circuits équivalents sont donnés dans les tableaux 3.7 et 3.8. Le paramètre θ représentant le taux de recouvrement de la surface métallique (cf chapitre 1) par les molécules inhibitrices, est déterminé par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{R_t^{inh} - R_t}{R_t^{inh}} \quad (\text{Eq. III.5})$$

L'analyse des résultats, montre que :

-Le paramètre θ augmente avec l'augmentation de la concentration en extraits alcaloïdiques mais diminue avec l'augmentation de la température

-De façon générale, en absence et en présence d'extrait alcaloïdique, les valeurs de R_t diminuent et les valeurs de A augmentent avec la température. Toutefois les valeurs de R_t en présence d'inhibiteur restent toujours plus élevées que celles obtenues en solution acide seule. Les 2 extraits restent donc efficaces, même si cette efficacité est moindre à 45 et 55 °C ;

-Les valeurs obtenues de C_{dc} dans la solution de HCl 1M sans extrait et en présence de *Geissospermum laeve* augmentent considérablement avec l'augmentation de la température et ce dès 35 °C. En présence de l'extrait *Aspidosperma album*, ces valeurs augmentent plus légèrement avec la hausse de la température ;

-La diminution des valeurs de n en présence et en absence d'extrait peut être due à l'hétérogénéité de surface qui augmente avec la température. Cette hypothèse est confirmée par le fait que les valeurs C_{dc} augmentent à mesure de l'augmentation de la température. Le pourcentage d'inhibition E(%) maximale (91%) est obtenu à 35 °C pour l'extrait *Aspidosperma album*, une augmentation supplémentaire de la température diminue le pourcentage d'inhibition E(%). Ce résultat suggère que l'extrait alcaloïdique d'*Aspidosperma album* agit à la fois par adsorption physique et chimique. La diminution de E(%) de l'extrait alcaloïdique de *Geissospermum laeve* avec l'augmentation de la température est une preuve de l'adsorption physique de l'extrait sur la surface de l'électrode.

En effet, la diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température a été expliquée par Ammar et al. [39] comme le résultat des interactions physiques de type Van Der Waals entre la surface de fer et l'inhibiteur. Ces interactions sont très sensibles à la l'agitation thermique et sont

très faciles à rompre dès que celle-ci augmente. L'élévation de la température induit donc une désorption des extraits alcaloïdique des 2 extraits molécule inhibitrice.

Tableau 3:7 : Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de l'acier dans HCl 1M avec et sans addition d'extrait *Aspidosperma album* à différentes températures.

Température (°C)	R_t ($\Omega.cm^2$)	$10^4 A$ ($\Omega^{-1}.S^n.cm^2$)	n	R_L ($\Omega.cm^2$)	C_{dc} ($\mu F.cm^{-2}$)	E^* (%)	θ^{**}
HCl 1M							
25	49	9,51	0,851	/	556	/	/
35	25	42,06	0,787	/	2286	/	/
45	18	57,52	0,761	2	2822	/	/
55	5	89,06	0,738	1,5	2951	/	/
10 mg/L							
25	207	2,87	0,862	/	183	76	0,76
35	112	3,07	0,859	/	177	78	0,78
45	47	7,98	0,772	/	303	62	0,62
55	9	14,68	0,765	/	389	44	0,44
25 mg/L							
25	301	1,98	0,864	/	127	84	0,84
35	169	2,77	0,866	/	172	85	0,85
45	52	6,25	0,789	/	250	65	0,65
55	12	12,28	0,778	/	369	58	0,58
50 mg/L							
25	351	1,64	0,878	/	110	86	0,86
35	262	2,43	0,867	/	159	90	0,90
45	85	5,01	0,798	/	225	79	0,79
55	16	9,84	0,789	/	325	72	0,72
100 mg/L							
25	505	0,95	0,891	/	66	90	0,90
35	307	1,98	0,826	/	110	92	0,92
45	135	3,82	0,801	/	183	87	0,87
55	22	6,75	0,793	/	225	77	0,77

* Taux d'efficacité de l'inhibiteur, ** Taux de recouvrement estimé de la surface

En conclusion, l'augmentation de la température diminue le phénomène d'inhibition. La température déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur du processus de désorption, diminuant ainsi le pouvoir inhibiteur de la molécule. Il semble donc que le ou les alcaloïdes responsables de l'inhibition agissent par adsorption physique sur la surface métallique. L'extrait alcaloïdique d'*Aspidosperma album* présente une meilleure efficacité dans la gamme de températures étudiées (35 °C, 45 °C et 55 °C) que l'extrait alcaloïdique de *Geissospermum laeve*.

Tableau 3:8 : Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de l'acier dans HCl 1M avec et sans addition d'extrait *Geissospermum laeve* à différentes températures.

Température (°C)	R_t ($\Omega.cm^2$)	$10^4 A$ ($\Omega^{-1}.S^n.cm^2$)	n	R_L ($\Omega.cm^2$)	C_{dc} ($\mu F.cm^{-2}$)	E^* (%)	θ^{**}
HCl 1M							
25	49	9,51	0,851	/	556	/	/
35	25	42,06	0,787	/	2286	/	/
45	18	57,52	0,761	2	2822	/	/
55	5	89,06	0,738	1,5	2951	/	/
10 mg/L							
25	250	2,35	0,853	/	144	80	0,80
35	95	5,25	0,837	6	293	74	0,74
45	35	8,23	0,814	3	366	49	0,49
55	7	20,93	0,798	2	719	29	0,29
25 mg/L							
25	364	1,82	0,856	/	115	87	0,87
35	108	4,15	0,851	9	241	77	0,77
45	47	6,78	0,838	7	381	62	0,62
55	9	17,93	0,817	4	711	44	0,44
50 mg/L							
25	458	1,57	0,872	/	107	89	0,89
35	118	3,25	0,869	11	199	79	0,79
45	55	4,92	0,857	9	269	67	0,67
55	11	14,66	0,839	6	664	55	0,55
100 mg/L							
25	496	0,98	0,887	/	67	90	0,90
35	130	2,97	0,882	13	192	81	0,81
45	75	4,45	0,872	10	270	76	0,76
55	12	12,36	0,843	8	564	58	0,58

* Taux d'efficacité de l'inhibiteur, ** Taux de recouvrement estimé de la surface

3.3.3.2 Etude de l'effet de la température mesuré par potentiométrie

L'influence de la température sur l'efficacité inhibitrice des extraits a également été étudiée par potentiométrie. Les courbes de polarisation obtenues dans HCl 1M sans et avec addition de de 100 mg/L de l'inhibiteur dans la gamme de température (25-55 °C) sont présentées dans les figures 3.29, 3.30, et 3.31 à titre d'exemples. Pour les autres concentrations, les courbes ont les mêmes allures.

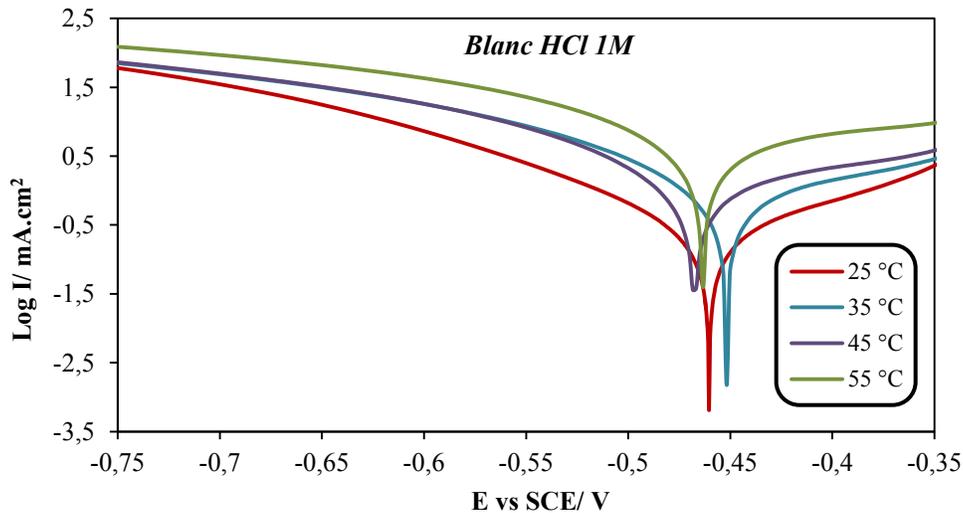


Figure 3.29 : Coubes de polarisation pour l'acier C38 dans la solution HCl à différentes températures.

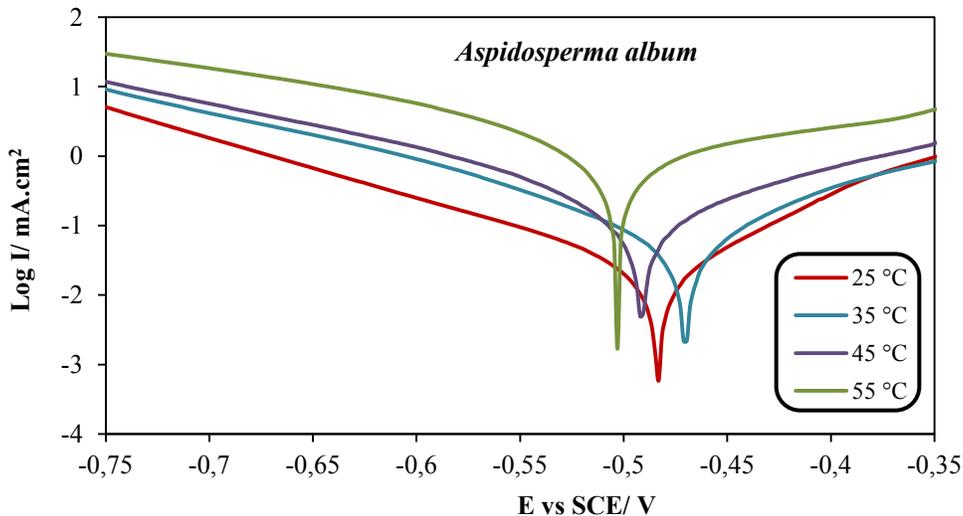


Figure 3.30 : Coubes de polarisation pour l'acier C38 dans la solution HCl + 100 mg/L d'extrait alcaloïdique d'Aspidosperma album à différentes températures.

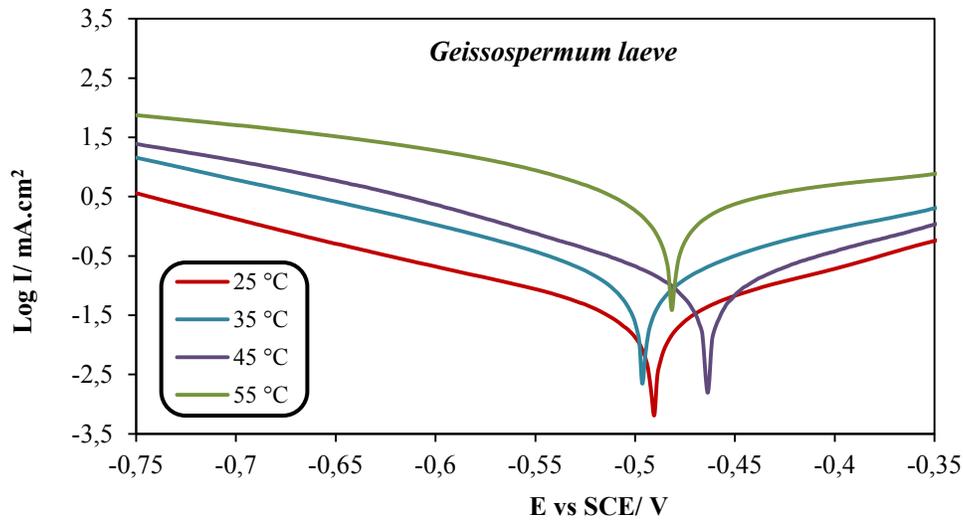


Figure 3.31 : Coubes de polarisation pour l'acier C38 dans la solution HCl + 100 mg/L d'extrait alcaloïdique de *Geissospermum laeve* à différentes températures.

Les valeurs des densités du courant de corrosion (I_{corr}), potentiels de corrosion de l'acier (E_{corr}), et l'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur en fonction de la température sont données dans les tableaux 3.9 et 3.10. Le paramètre θ est déterminé par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}} \quad (\text{Eq. III.6})$$

Des résultats obtenus, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Les densités de courant augmentent avec l'accroissement de la température de 25 à 55°C, les courbes dans la partie cathodique sont parallèles, indiquant que la réduction des ions H^+ à la surface de l'acier se fait selon le même mécanisme d'activation pure dans tout le domaine de température.

- Le potentiel de corrosion de l'acier (E_{corr}) est peu modifié par l'accroissement de la température de 25 à 55°C dans HCl 1M sans et avec inhibiteur.

- De façon générale, l'augmentation de la température provoque un accroissement des valeurs de I_{corr} dans tout le domaine de température étudié. L'évolution des courants de corrosion dans la solution corrosive seule (HCl 1M) présente une croissance régulière et rapide, confirmant une dissolution métallique croissante avec l'augmentation de la température. L'augmentation du

courant de corrosion avec la température en présence de l'inhibiteur est largement plus faible que dans le témoin.

Tableau 3:9 : Paramètres électrochimiques obtenus par LP de l'acier dans HCl 1M avec et sans addition d'extrait *Aspidosperma album* à différentes températures.

Température (°C)	E_{corr} (mV/SCE)	I_{corr} (mA/cm ²)	$E_{I_{corr}}$ * (%)	θ^{**}
25 °C				
<i>HCl 1M</i>	-470	256	/	/
10	-473	72	72	0,72
25	-472	43	83	0,83
50	-484	37	86	0,86
100	-489	26	90	0,90
35 °C				
<i>HCl 1M</i>	-451	823	/	/
10	-473	145	82	0,82
25	-482	123	85	0,85
50	-469	105	87	0,87
100	-470	83	90	0,90
45 °C				
<i>HCl 1M</i>	-465	1029	/	/
10	-502	508	51	0,51
25	-498	471	54	0,54
50	-496	318	69	0,69
100	-492	125	88	0,88
55 °C				
<i>HCl 1M</i>	-471	1947	/	/
10	-503	1025	47	0,47
25	-502	958	51	0,51
50	-499	778	60	0,60
100	-502	698	64	0,64

* Taux d'efficacité de l'inhibiteur, ** Taux de recouvrement estimé de la surface

Tableau 3:10 : Paramètres électrochimiques obtenus par LP de l'acier dans HCl 1M avec et sans addition d'extrait *Geissospermum laeve* à différentes températures.

Température (°C)	E_{corr} (mV/SCE)	I_{corr} (mA/cm ²)	E_{Icorr}^* (%)	θ^{**}
25 °C				
<i>HCl 1M</i>	-470	256	/	/
10	-499	71	72	0,72
25	-487	40	84	0,84
50	-494	29	89	0,89
100	-489	20	92	0,92
35 °C				
<i>HCl 1M</i>	-451	823	/	/
10	-497	241	71	0,71
25	-502	212	74	0,74
50	-496	184	78	0,78
100	-494	172	79	0,79
45 °C				
<i>HCl 1M</i>	-465	1029	/	/
10	-502	480	53	0,53
25	-505	385	63	0,63
50	-503	358	65	0,65
100	-499	313	70	0,70
55 °C				
<i>HCl 1M</i>	-471	1947	/	/
10	-503	1325	32	0,32
25	-504	1238	36	0,36
50	-502	1117	43	0,43
100	-501	1044	46	0,46

* Taux d'efficacité de l'inhibiteur, ** Taux de recouvrement estimé de la surface

Ces résultats confirment que les alcaloïdes totaux inhibent la corrosion dans l'intervalle de température.

-L'efficacité inhibitrice E(%) de l'extrait alcaloïdique d'*Aspidosperma album* augmente de 25°C à 35 °C, puis décroît à partir de 45 °C. Ce résultat confirme l'hypothèse émise à partir des résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique à savoir que nous probablement en présence de deux types d'adsorption : chimique et physique.

-Contrairement à l'extrait *Aspidosperma album*, la température 55 °C semble constituer une température critique pour l'extrait alcaloïdique de *Geissospermum laeve*. En effet, l'inhibiteur présente un pouvoir protecteur assez satisfaisant jusqu'à 45 °C, puis devient moins efficace à 55 °C pour chuter assez considérablement ensuite : il n'est plus que de l'ordre de 45 % à 55 °C.

Ces résultats confirment et complètent ceux obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'extrait alcaloïdique d'*Aspidosperma album* présente une meilleure efficacité dans la gamme de températures étudiées (35 °C, 45 °C et 55 °C) que l'extrait alcaloïdique de *Geissospermum laeve*. L'augmentation des densités de courants anodique et cathodique en fonction de la température confirme l'augmentation des cinétiques de corrosion de l'acier.

3.3.3.3 Isotherme d'adsorption

L'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est expliquée par leur adsorption sur la surface métallique. Les isothermes d'adsorption sont alors un complément important susceptible de déterminer le mécanisme électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. Afin d'obtenir l'isotherme, le taux de recouvrement θ de la surface métallique en fonction de la concentration en inhibiteur doit être obtenu. Ce taux de recouvrement de la surface métallique pour chacun des extraits alcaloïdiques a été calculée par les équations III.5 et III.6 et sont répertoriés dans les tableaux 3.7 à 3.10.

Pour identifier le type d'adsorption correspondant à notre étude, différents types d'isotherme ont été testés : Langmuir, Temkin et Frumkin. Les figures 3.32 et 3.33 représentent, les isothermes d'adsorption tracées pour la température de 25 °C à partir des valeurs de θ obtenues de la polarisation (LP) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). La plus répandue, « l'isotherme de Langmuir » est généralement considérée pour représenter des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition. Son utilisation suppose que la surface solide contient un nombre déterminé de sites

d'adsorption et que chaque site ne peut accueillir qu'une seule espèce adsorbée. De plus, les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et tous les sites d'adsorption sont équivalents thermodynamiquement. L'énergie d'adsorption est donc indépendante du taux de recouvrement de la surface θ , ce qui signifie que l'énergie d'adsorption est la même pour tous les sites. Dans ce cas, le taux de recouvrement de la surface du métal est relié à la concentration de l'inhibiteur par la relation :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_{inh} \quad (\text{Eq. III.7})$$

où K désigne le coefficient d'adsorption (ou la constante d'équilibre du processus d'adsorption) et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans la solution. Le réaménagement de cette relation donne :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K} + C_{inh}$$

(Eq. III.8)

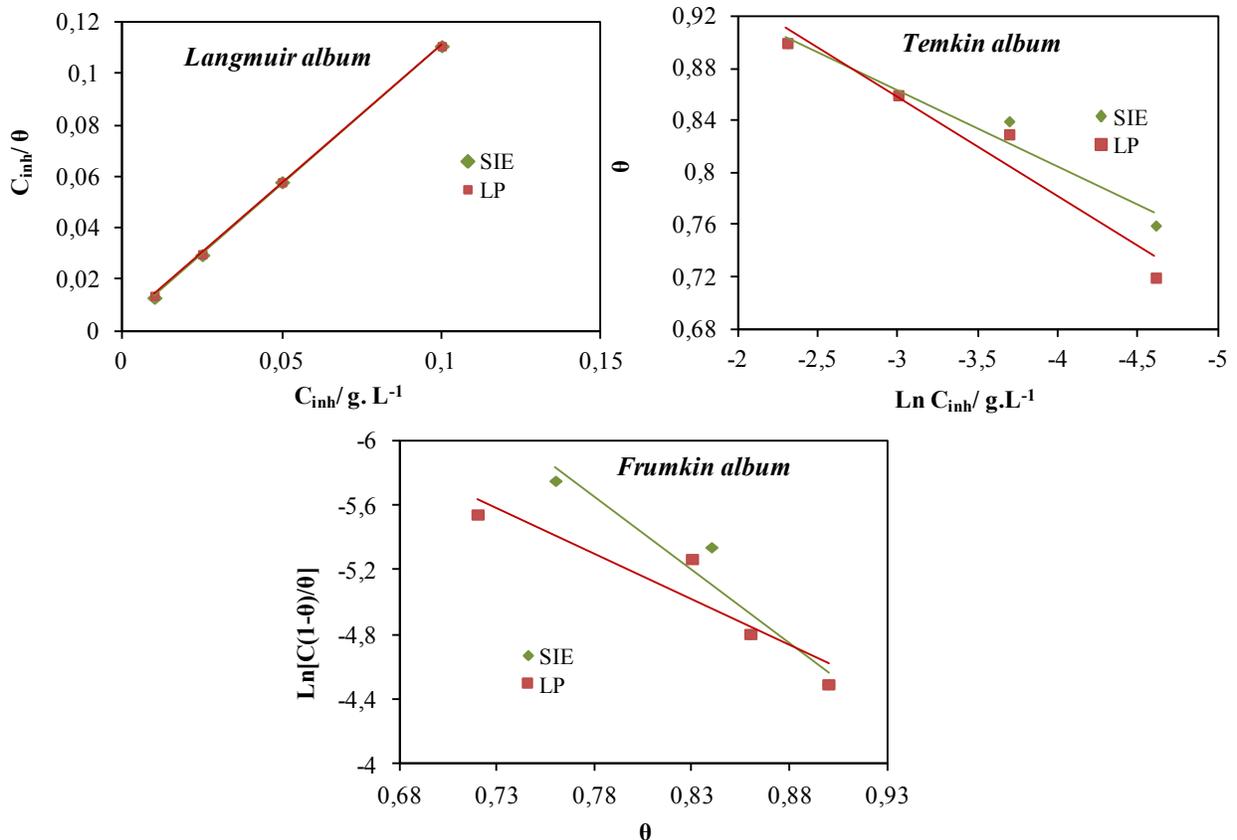


Figure 3.32 : Isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin de l'acier C38 dans HCl 1 M en présence des alcaloïdes totaux d'*Aspidosperma album* (obtenues à partir de la SIE et de la LP) à 25 °C.

D'autres modèles d'isothermes d'adsorption tels que celui de Frumkin ou de Temkin permettent quant à eux de tenir compte des interactions (attraction ou répulsion) entre les molécules adsorbées à la surface. Dans ce cas, la variation du taux de recouvrement de la surface du métal est reliée à la concentration de l'inhibiteur par les relations :

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Frumkin}) \quad (\text{Eq. III.9})$$

$$\text{Exp}(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Temkin}) \quad (\text{Eq. III.10})$$

où a une constante d'interaction entre particules adsorbées.

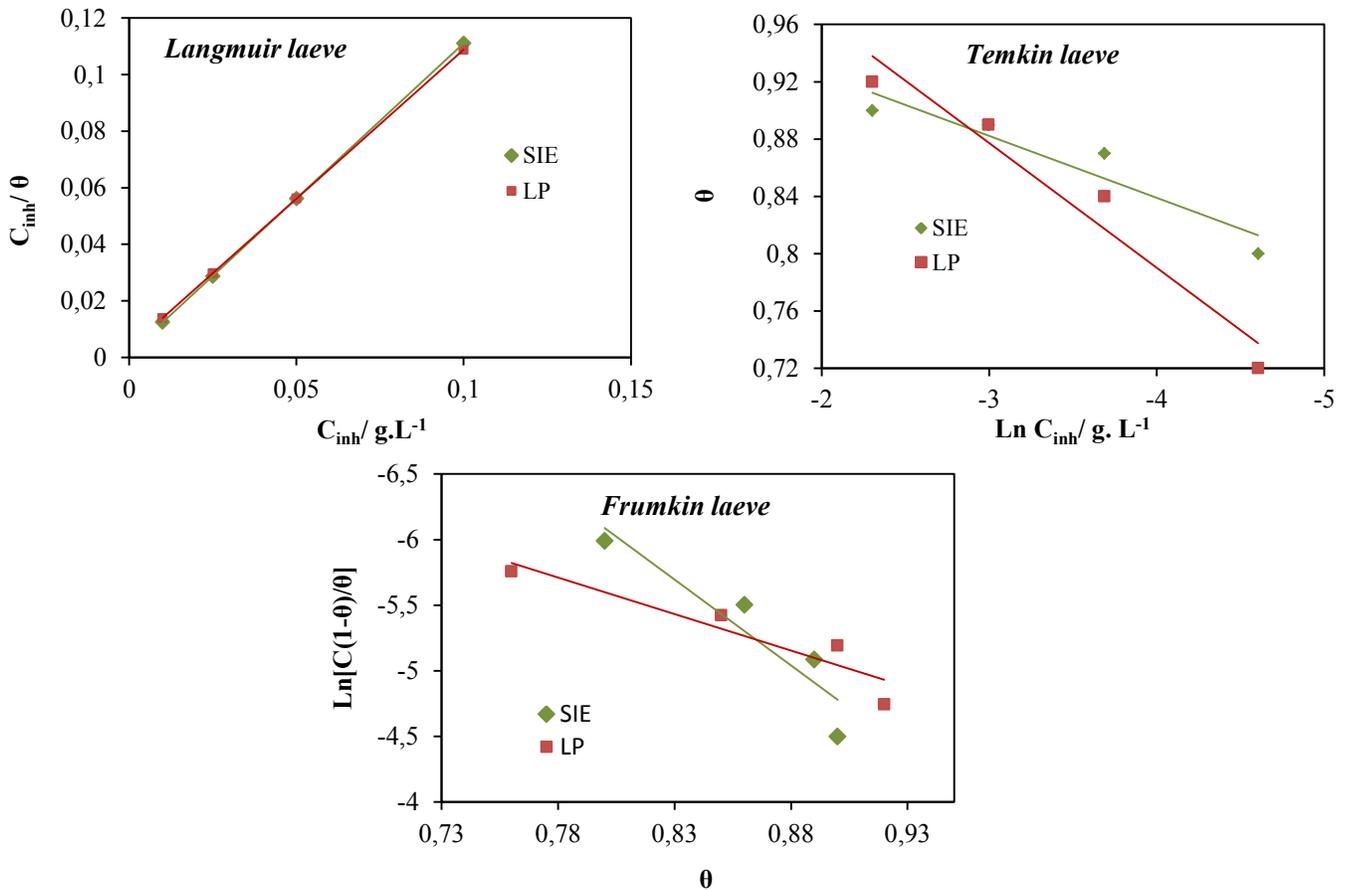


Figure 3.33 : Isotherme d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin de l'acier C38 dans HCl 1 M en présence des alcaloïdes totaux de *Geissospermum laeve* (obtenues à partir des valeurs de la SIE et de la LP) à 25 °C.

L'analyse de ces figures montre que pour les deux espèces la variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire. Ce qui indique que l'adsorption des alcaloïdes totaux sur la surface de l'acier en milieu HCl 1M obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce même comportement est obtenu pour toutes les températures étudiées. Par conséquent, l'inhibition de la corrosion est due à la formation d'une mono couche à la surface métallique, limitant l'accès de l'électrolyte. Les coefficients de corrélation (R^2) sont tous proches de 1 ($>0,999$), confirmant la validité du modèle choisi.

3.3.3.4 Détermination des énergies d'activation

La dépendance de type Arrhenius observée entre le courant de corrosion et la température, nous a permis de calculer la valeur de l'énergie d'activation du processus de corrosion (E_a), à différentes températures, en l'absence et en présence de l'inhibiteur, selon la relation [30] :

$$I_{corr} = K \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. III.11})$$

où I_{corr} est la densité du courant de corrosion (A.cm^{-2}) ; K une constante (facteur préexponentiel), E_a l'énergie d'activation (kJ.mol^{-1}) ; R la constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température (K).

La figure 3.34 et 3.35 illustrent la variation du logarithme de la densité de courant de corrosion en fonction de l'inverse de la température absolue. Cette variation du $\text{Ln } I_{corr} = f(1/T)$ est une droite pour les différentes concentrations sans et avec inhibiteur. A partir de la relation d'Arrhenius, nous pouvons donc calculer les énergies d'activation pour les différentes concentrations (tableau 3.11).

La comparaison des énergies d'activation obtenues en l'absence (E_a) ou en présence de l'inhibiteur (E_{ai}) permet de prévoir la dépendance du pouvoir protecteur de l'inhibiteur vis-à-vis de la température. En 1965, Radovici [40] proposa un classement des inhibiteurs reposant sur cette comparaison. Il distingue :

-Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} > E_a$, qui s'adsorbent sur le substrat par des liaisons de nature électrostatique (liaisons faibles). Ce type de liaisons sensibles à la température ne permet pas de lutter efficacement contre la corrosion quand la température augmente.

-Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} < E_a$: ces inhibiteurs présentent, quant à eux, une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de l'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (chimisorption).

-Les inhibiteurs pour lesquels $E_{ai} = E_a$: Cette catégorie ne présente pas d'évolution du pouvoir protecteur avec la température ; très peu de composés appartiennent à cette dernière catégorie.

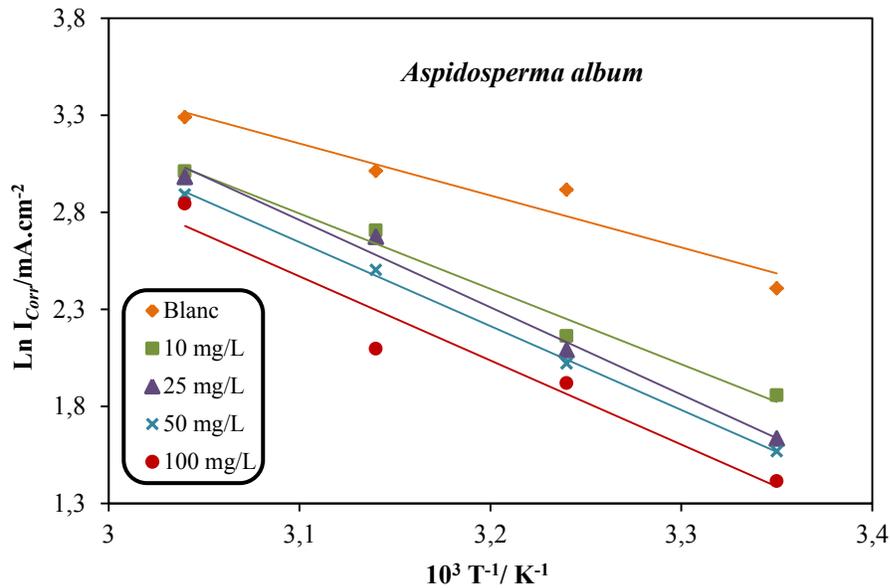


Figure 3.34 : Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier pour HCl 1M et pour les différentes concentrations de l'extrait *Aspidosperma album*.

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température d'essai augmente, et cette augmentation de température induit des changements sur l'action des inhibiteurs. Popova [41] a mis en évidence lors de ces essais sur les dérivés du benzimidazole que la diminution du pouvoir protecteur avec la température est liée à un déplacement de l'équilibre d'adsorption/désorption. Néanmoins, malgré cette évolution, il montre qu'un pouvoir protecteur satisfaisant peut être atteint à température élevée (60 °C) si la concentration en inhibiteur est suffisante pour maintenir une couche inhibitrice adsorbée.

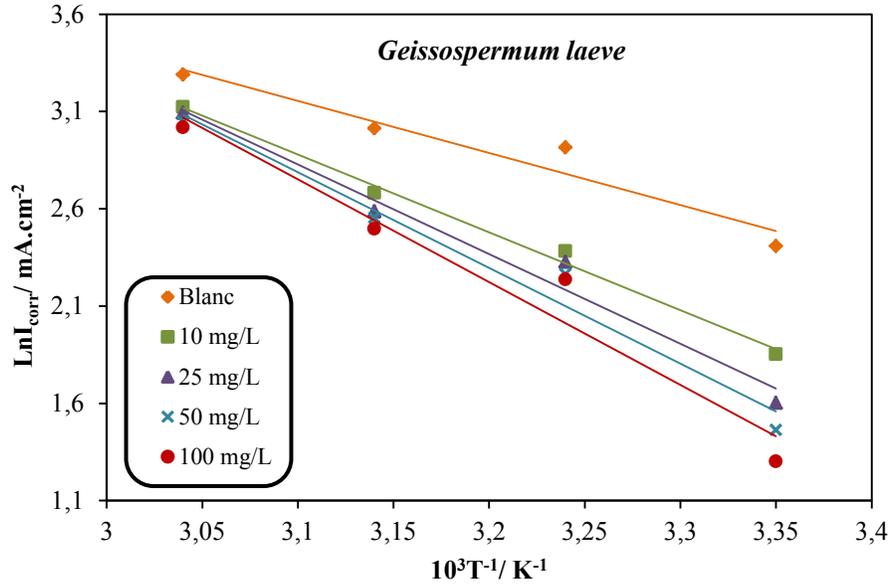


Figure 3.35 : Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier pour HCl 1M et pour les différentes concentrations de l'extrait Geissospermum laeve.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius permet la détermination de l'enthalpie et l'entropie, et ce selon l'équation [42] suivante :

$$I_{corr} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^\circ}{RT}\right) \quad (\text{Eq. III.12})$$

où h : Constante de Plank , N : Nombre d'Avogadro, ΔH_a° : Enthalpie d'activation et ΔS_a° : Entropie d'activation.

La figure 3.36 et 3.37 illustrent la variation du $\ln(I_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température pour l'acide seul et pour les différentes concentrations. Les droites obtenues ont une pente égale à $(-\Delta H_a^\circ/R)$ et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ/R)$. Grâce à ces droites, nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° . Les valeurs des enthalpies ΔH_a° et des entropies ΔS_a° sont données dans le tableau 3.11.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

-Les inhibiteurs étudiés s'adsorbent sur la surface par des liaisons de nature électrostatiques (physisorbé à la surface de l'électrode). En effet, les valeurs de E_a pour nos 2 extraits alcaloïdiques à différentes concentrations sont supérieures à la valeur de E_a obtenue pour la solution sans inhibiteur.

-Les signes positifs des enthalpies (ΔH_a°) reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier. En effet, l'augmentation de l'enthalpie d'activation ΔH_a° avec la concentration correspond à une diminution de la dissolution du métal.

-Les valeurs élevées et négatives de l'entropie ΔS_a° signifient qu'il y a diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en complexe fer-molécule activé dans la solution [43].

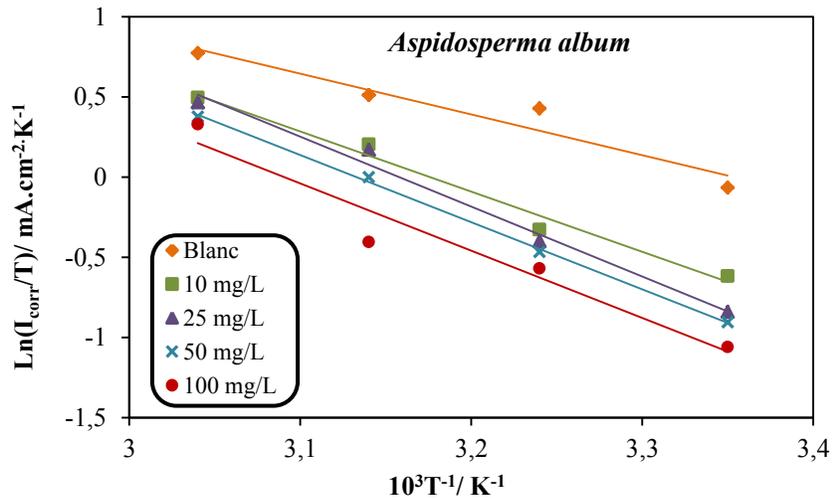


Figure 3.36 : Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier pour HCl 1M et pour les différentes concentrations de l'extrait *Aspidosperma album*.

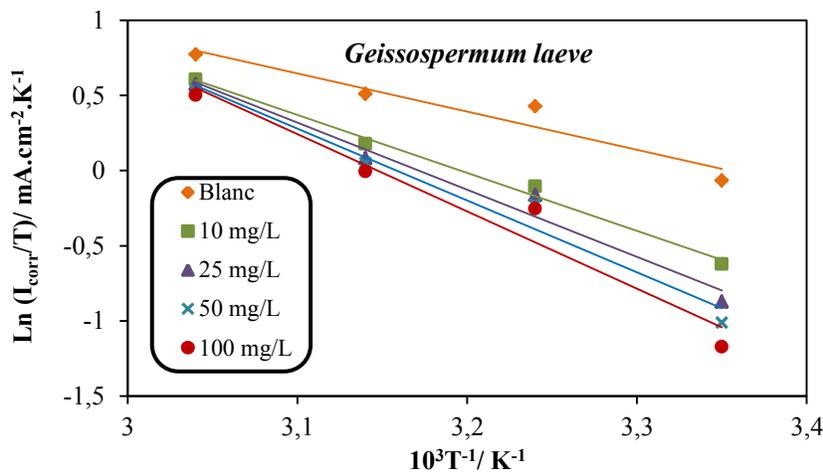


Figure 3.37 : Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier pour HCl 1M et pour les différentes concentrations de l'extrait *Geissospermum laeve*.

Les données thermodynamiques confirment la physisorption des extraits alcaloïdiques sur la surface de l'acier C38 en milieu HCl 1M.

Tableau 3:11 : Paramètres thermodynamiques de l'acier C38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve*.

Concentration mg/L	E_a KJ.mol ⁻¹	ΔH_a^0 KJ.mol ⁻¹	ΔS_a^0 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
HCl 1M	22,24	21,12	-126,60
<i>A. Album</i>			
10	32,27	31,14	-98,52
25	37,35	36,23	-83,04
50	35,91	34,79	-88,61
100	35,99	34,87	-89,68
<i>G. laeve</i>			
10	33,24	32,12	-94,80
25	38,31	37,18	-79,52
50	40,88	39,76	-71,87
100	43,90	42,78	-62,80

3.3.4 Analyse de surface par microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE)

Nos observations au MEBE ont porté sur des échantillons d'acier C38 après 3h d'immersion à 25 °C dans HCl 1M seul (Figure 3.38) et avec addition de 100 mg/L d'extraits alcaloïdique d'*Aspidosperma album* et de *Geissospermum laeve* dans l'électrolyte (figure 3.43).

Nous remarquons sur l'image de la surface de l'acier après 3 h d'immersion à 25 °C dans HCl 1M seul (figure 3.38) que cette dernière est fortement endommagée par l'apparition d'amas gris et de quelques piqûres. Ceci montre clairement que l'acier subit une corrosion quasi généralisé sur toute la surface en absence de l'inhibiteur. Les zones grises correspondent aux pellicules d'oxyde de fer.

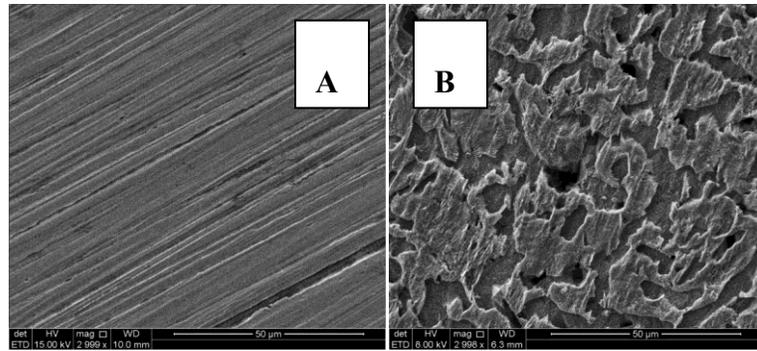


Figure 3.38 : Micrographie (MEBE) de la surface de l'acier, (A) avant immersion et (B) après 3 h d'immersion à 25 °C dans HCl 1M.

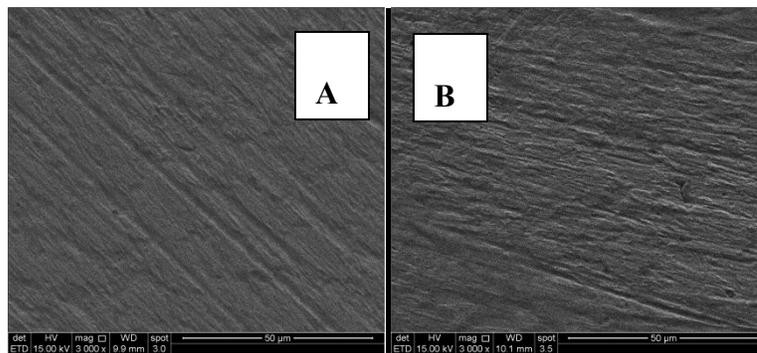


Figure 3.39 : Micrographie (MEBE) de la surface de l'acier, après 3 h d'immersion à 25 °C dans HCl + 100 mg/L d'extrait alcaloïdique pour (A) *Aspidosperma album* et (B) *Geissospermum laeve*.

La figure 3.39, montre une surface lisse en présence de 100 mg d'extraits alcaloïdiques dans la solution HCl 1M. Par comparaison avec les images obtenues sans inhibiteur nous pouvons conclure que la surface de l'acier est presque exempte de corrosion en présence de l'inhibiteur. Ceci est dû à la formation d'une couche adsorbée d'extraits alcaloïdiques sur la surface de l'acier. Ces observations montrent que nos deux extraits alcaloïdiques empêche la corrosion de l'acier C38 en limitant l'accès de l'électrolyte sur la surface.

La figure 3.40 montre le spectre EDX général réalisé sur la surface de l'acier C38 avant immersion et le spectre EDX général obtenu après 3 heures d'immersion dans HCl 1M à 25 °C. La comparaison des deux spectres montre bien la formation d'oxyde de fer issu de la corrosion de l'acier en milieu HCl 1 M, comme en témoigne, l'apparition du pic d'oxygène sur le spectre EDX de l'acier dans HCl 1M. On remarque également, après 3 heures d'immersion, la présence du pic de chlore, indiquant la présence de cet élément sur la surface.

La figure 3.41 montre le spectre EDX général réalisé sur la surface de l'acier C38 après 3 heures d'immersion dans une solution contenant HCl 1M + 100 mg d'extraits alcaloïdiques d'*Aspidosperma album* et de *Geissospermum laeve* respectivement.

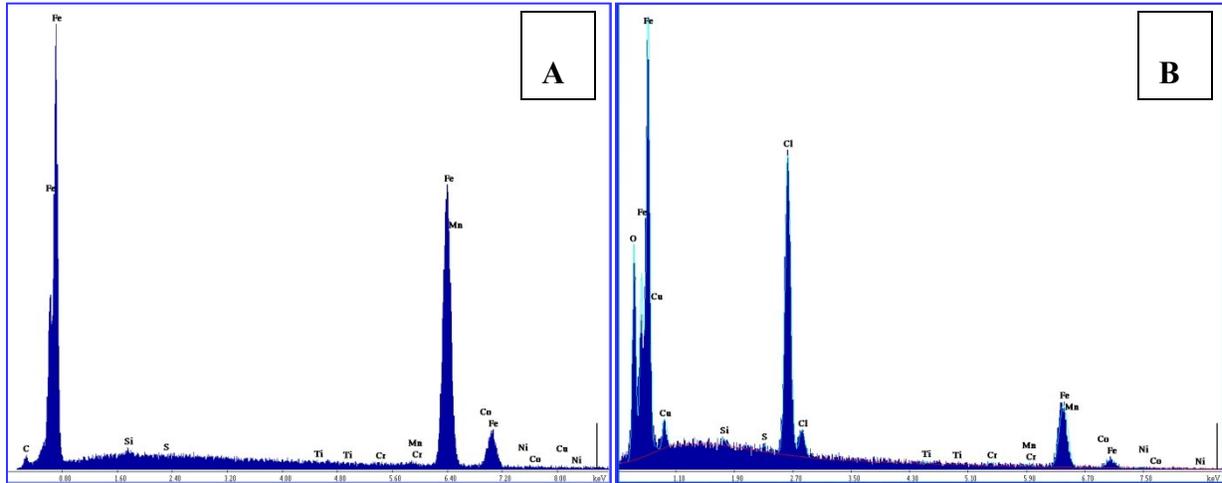


Figure 3.40 : Spectres EDX de la surface de l'acier C38 (A) avant immersion et (B) après immersion dans HCl 1M à 25 °C.

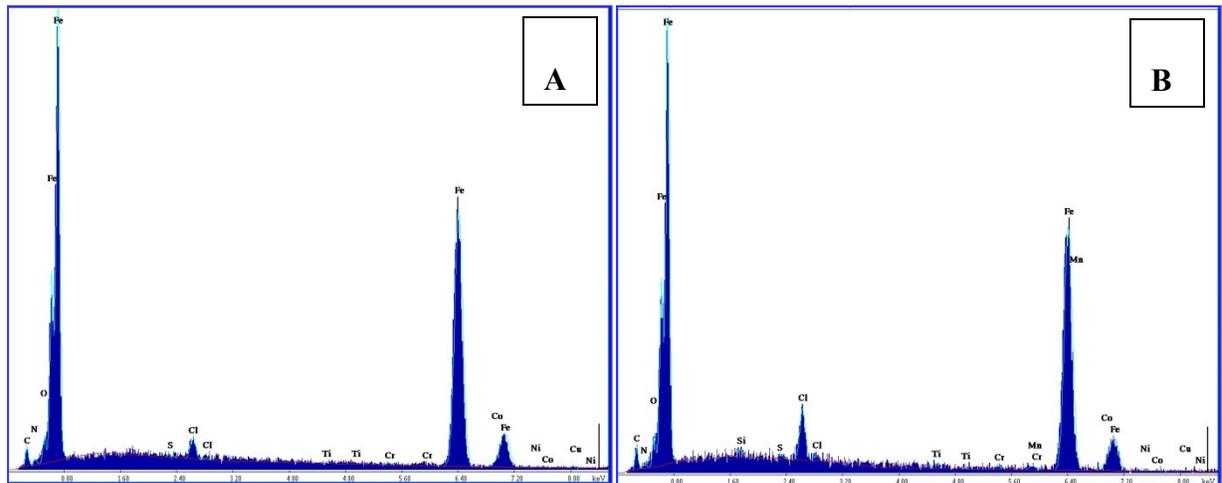


Figure 3.41 : Spectre EDX de la surface de l'acier C38 à 25 °C après immersion dans HCl 1M en présence de 100 mg/L d'extrait alcaloïdique (A) d'*Aspidosperma album* et (B) de *Geissospermum laeve*.

La comparaison des deux spectres avec le spectre EDX de l'acier corrodé dans HCl 1M montre clairement que le pic du chlore et de l'oxygène diminue fortement sur les spectres EDX des deux extraits. Ces observations confirment que l'extrait alcaloïdique d'*Aspidosperma album* et de *Geissospermum laeve* semble stopper corrosion de l'acier par formation d'une couche qui

limite l'accès de l'électrolyte à la surface. La présence d'azote peut être attribuée à l'adsorption des molécules alcaloïdiques sur la surface de l'acier (tableau 3.12).

Tableau 3:12 : Pourcentage massique des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier C38 en milieu HCl 1M en présence de 100 mg/L d'extrait alcaloïdique pour *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve*.

Elément	% massique dans acier C38 seul	% massique dans acier C38 corrodé	% massique dans <i>Aspidosperma album</i>	% massique dans <i>Geissospermum laeve</i>
C	1,72	2,40	2,67	3,43
O	/	6,89	1,21	1,62
N	/	/	0,70	0,82
Fe	95,28	60,50	88,67	81,19
Cu	0,38	2,81	0,57	1,40
Si	0,38	0,31	0,36	0,48
S	0,11	0,37	0,21	0,24
Cl	/	20,86	1,38	3,36
Ti	0,35	0,49	0,19	0,71
Cr	0,34	1,30	0,33	0,80
Mn	1,03	1,92	1,09	1,33
Co	0,00	0,96	1,92	3,44

3.4 Conclusion

A partir des résultats électrochimiques, thermodynamiques et de l'analyse de surface, les mécanismes des alcaloïdes extraits des deux plantes vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1 M peuvent être résumés ainsi :

-Les alcaloïdes totaux agissent sur les cinétiques cathodique et anodique en fonction de leur concentration. Ce sont donc des inhibiteurs essentiellement mixtes. L'efficacité augmente quand la concentration augmente avec un maximum d'efficacité pour une concentration de 100 mg/L à 25 °C L'extrait *Geissospermum laeve* montre une meilleure efficacité à 25 °C qu'*Aspidosperma album*. L'étude en fonction du temps d'immersion nous a montré que l'efficacité diminue dans le temps après 16 heures pour *Aspidosperma album* et 24 heures pour *Geissospermum laeve*. L'étude en fonction de la température nous a montré que l'efficacité inhibitrice diminue avec l'augmentation de la température et que l'adsorption des extraits se fait par adsorption physique

et suit l'isotherme de Langmuir. L'augmentation de la température affecte plus l'extrait alcaloïdique de *Geissospermum laeve* qu'*Aspidosperma album*.

-Les données thermodynamiques calculées pour les 2 extraits confirment l'adsorption physique de ces extraits sur la surface métallique.

-L'adsorption des 2 extraits sur la surface de l'acier suit l'isotherme de Langmuir dans la gamme de température étudiée.

-L'analyse de surface par microscopie électronique à balayage montre la formation d'une couche protectrice qui couvre la surface du métal.

Afin de remonter et mieux comprendre le mécanisme d'adsorption, nous allons tenter d'identifier la composition des alcaloïdes totaux présents dans nos extraits afin de déterminer le ou les alcaloïdes responsables de l'inhibition de la corrosion.

3.5 Références bibliographiques

- [1] P. Grenand, C. Moretti, H. Jacquemin, M.-F. Prévost, Pharmacopées traditionnelles en Guyane, IRD (2004).
- [2] G.M.T Robert, A. Ahond, C. Poupat, P. Potier, A. Jousselin, H. Jacquemin, *J. Nat. Prod.* 46 (1983) 694.
- [3] V.S. Bolzani, L.M. Serur, F.J.A.Matos, O.R. Gottlieb, *Biochem. Syst. Ecol.* 15 (1987) 187.
- [4] M. Garcia, F. Ruben, K.S. Brown, *Phytochemistry*, 15 (1976) 1093.
- [5] E.R. Jr. Woodson, *Annals Missouri Bot. Gard.* 38 (1951) 194.
- [6] C. Djerassi, L.D. Antonaccio, H. Budzikiewicz, J.M. Wilson, B. Gilbert, *Tetrahedron Lett.* 3 (1962) 1001.
- [7] C. Ferrari, L. Marion, *Canad. J. Chem.* 42 (1964) 2705.
- [8] M.-M. Janot, *Tetrahedron Lett.* 14 (1961) 113.
- [9] R. Goutarel, M. Païs, *Tetrahedron Lett.* 14 (1978) 1235.
- [10] F.Mbenkui, M.H. Grace, C. Lategan, P.J. Smith, I. Raskin, M.A. Lila, *J. Ethnopharmacol.* 139 (2012) 471.
- [11] F.Mbenkui, M.H. Grace, M.A. Lila, *J. Chromatogr. B*, 885-886 (2012) 83.
- [12] O. Hesse, *Ann.* 202 (1880) 141.
- [13] A. Benyaich, M. Roch, J. Pagetti, M.Troquet, *Matériaux et Techniques*, 76 (1988) 36.
- [14] A. B. Da Silva, E. D'Elia et al, *Corros. Sci.* 52 (2010) 788.
- [15] R. Solmaz et al, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 312 (2008) 7.
- [16] H. H. Hassan, E. Abdelghani, M. A. Amina, *Electroch. Acta*, 52 (2007) 6359.
- [17] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, M.G. Hosseini, *Corros. Sci.* 50 (2008) 3363.
- [18] G. Avci, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317, (2008) 730.
- [19] F. Bentiss, M. Bouaniss, B. Mernari et al, *J. Applied Electrochem.* 32 (2002) 671.
- [20] K.E. Heusler, G.H. Cartledge, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 732.
- [21] M. Bartos, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3428.
- [22] E. Bayol, K. Kayakırlmaz, M. Erbil, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 74.
- [23] B. El Mehdi, B. Mernari, M. Traisnel et al., *Mater.Chem. Phys.* 77 (2002) 489.
- [24] Y. Feng, K.S. Siow, W.K. Teo et al, *Corros. Sci.* 41 (1999) 829.
- [25] W.J. Lorentz et F. Mansfeld, *Corros. Sci.* 31 (1986) 467.

- [26] K. Benchekroun, F. Dalard, J.-J Rameau, *New J. Chem.* 26 (2002) 946.
- [27] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva et al., *Corros. Sci.* 45 (2003) 33.
- [28] P. Bommersbach, C. Dumont-Alemanly et al., *Electroch. Acta*, 51 (2005) 1076.
- [29] J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1836.
- [30] A. Chetouani, B. Hammouti, T. Benhadda, M. Daoudi, *Appl. Surf. Sci.* 249 (2005) 375.
- [31] A. Chetouani, B. Hammouti, A. Aouniti, N. Benchat, T. Benhadda, *Prog. Org. Coat.* 45 (2002) 373.
- [32] Y. Abboud, A. Abourriche, T. Saffaj et al., *Desalination*, 237 (2009) 175.
- [33] Tebbji, H. Ouddad, B. Hammouti et al, *Appl. Surf. Sci.* 241 (2005) 326.
- [34] G. Achary, H.P. Sachin et al, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 44.
- [35] K. Tebbji, N. Faska, A. Tounsi et al, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 260.
- [36] M. Behpour, S.M. Ghoreishi, N. Soltani et al, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2172.
- [37] H.H. Hassan, *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1722.
- [38] E. Bayol, K. Kayakırılmaz, M. Erbil, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 74.
- [39] I.A. Ammar, F.M. El Khorafi, *Werkst. und Korros.* 24 (1973) 702.
- [40] O. Radovico, *Proc. 7th th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann. Univ. Ferrara, Italy (1990) 330.
- [41] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* 45(2003) 33.
- [42] J.O'M. Bochriss, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry* vol. 2, Plenum Press, New York (1977) 1267.
- [43] S. Martinez, I. Stern, *Appl. Surf. Sci.* 199 (2002) 83.

Chapitre 4

*Fractionnement et isolement des alcaloïdes totaux.
Essais électrochimiques*

4.1 Introduction

Les résultats présentés dans le chapitre précédent nous ont permis de mettre en exergue les propriétés inhibitrices des extraits alcaloïdiques de *Geissospermum laeve* et d'*Aspidosperma album* sur l'acier C38 en milieu HCl 1M.

Dans le cadre d'applications industrielles, l'utilisation d'extraits est économiquement plus intéressant que celle d'une molécule seule qui nécessite soit un protocole de séparation soit sa synthèse. L'utilisation d'extraits pose néanmoins plusieurs problèmes. La proportion des diverses molécules présentes dans l'extrait varie sensiblement d'un extrait à l'autre, d'une plante à l'autre, de la « partie » de prélèvement à une autre (feuilles, écorces, ...). D'autre part, d'un point de vue scientifique, il est quasi-impossibilité de remonter aux mécanismes d'interface ; ce qui reste particulièrement frustrant. Les résultats sont également plus difficiles à valoriser.

Le processus général de caractérisation de molécules à partir d'extraits de plantes fait intervenir deux étapes, le fractionnement et l'identification des composés d'intérêt. Le fractionnement, qui a pour but de simplifier un extrait brut en séparant les molécules en fonction de leurs propriétés physico-chimiques, est l'une des étapes clés de ce processus car elle va permettre de réduire la complexité du matériel de départ et donc faciliter, à posteriori, l'identification des molécules.

Les alcaloïdes représentent l'une des classes les plus répandues de produits naturels, qui dérivent d'au moins 158 familles botaniques. Plus de 10 000 alcaloïdes ont été isolés à partir des ressources naturelles, et le nombre d'alcaloïdes est en augmentation, à raison d'environ 100 alcaloïdes par an [1]. Cependant, les plantes à alcaloïdes ne renferment que très rarement un seul alcaloïde : certes elles peuvent parfois contenir un ou plusieurs composés très majoritaires (ex : hyoscyamine de la feuille de belladone) mais, le plus souvent, elles livrent un mélange complexe, éventuellement dominé par un composé majoritaire. Il n'est pas rare que plusieurs dizaines d'alcaloïdes soient présents dans une même drogue (presque une centaine dans le cas de la pervenche de Madagascar) et, dans la plupart des cas, en faible quantité.

Dans ce chapitre, nous avons donc tenté d'identifier les alcaloïdes à l'origine de l'activité inhibitrice présents dans l'extrait. Cette étude devrait nous permettre de déterminer si l'inhibition

est liée à un effet de synergie, d'addition ou de compétition de l'ensemble des molécules contenues dans l'extrait alcaloïdique. Ou à contrario, si cette inhibition est uniquement due à l'alcaloïde majoritaire qui domine en général l'extrait comme cela a déjà été mis en évidence en pareille circonstance dans d'autres publications [2,3]. Pour cela, il sera nécessaire de tester le pouvoir inhibiteur des molécules isolées afin de comprendre le mécanisme d'adsorption à la surface du métal.

Ces deux essences aux comportements différents se caractérisent par des compositions quantitatives et qualitatives en alcaloïdes qui leurs sont propres. Nous avons cherché à isoler les alcaloïdes des extraits au moyen de différentes techniques chromatographiques. Dans un premier temps, nous avons testé la chromatographie sur colonne à pression atmosphérique mais ces méthodes se sont avérées inefficaces pour *Geissospermum laeve* de composition alcaloïdique très complexe. En effet, en raison de leurs basicités différentes, leurs valeurs de R_f (rapports frontaux) proches, leurs adsorptions irréversibles et leurs diversités structurales, le fractionnement et la purification des alcaloïdes par les méthodes classiques de chromatographie sont fastidieuses, longues et nécessitent plusieurs étapes, entraînant ainsi une faible quantité de produit isolé.

Nous avons donc choisi de séparer les alcaloïdes bruts de *Geissospermum laeve* par Chromatographie de Partage Centrifuge (CPC). Cette technique permet de séparer les constituants d'un mélange complexe entre deux phases liquides non miscibles en fonction de leurs coefficients de partage. Les alcaloïdes d'*Aspidosperma album* ont quant à eux été isolés par flash chromatographie sur gel de silice.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec le « Laboratoire de Pharmacognosie - Chimie des substances naturelles et chimiothérapies antiparasitaires (UMR CNRS 8076 BioCIS) de la Faculté de Pharmacie Paris-Sud 11 ».

4.2 Fractionnement et isolement des alcaloïdes totaux de *Geissospermum laeve*

4.2.1 Fractionnement et isolement des alcaloïdes totaux de *Geissospermum laeve*

Le point crucial pour une séparation réussie par la CPC est le choix d'un système de solvant approprié. Ainsi, pour la mise au point d'une CPC en mode *pH-zone refining*, les constantes de distribution des alcaloïdes totaux de *Geissospermum laeve* dans les systèmes de solvants suivants ont été évaluées par la méthode du test en pilulier :

- CH₂Cl₂/H₂O (1:1, v/v) (dichloromethane/eau)
- MTBE/H₂O (1:1, v/v) (méthyl tert-butyl ether/eau)
- 2-MeTHF/H₂O (1:1, v/v) (2- méthyltétrahydrofurane/eau)
- AcOEt/H₂O (1:1, v/v) (Acétate d'éthyle/eau)
- AcOEt/ButOH/ H₂O (2:3:5, v/v/v) (Acétate d'éthyle/ butanol/eau).

Pour chaque système de solvant testé, la diéthylamine (DEA) est utilisée comme base organique liposoluble et l'acide chlorhydrique (HCl) est utilisé comme acide fort hydrosoluble.

Protocole du test en pilulier : Dans un pilulier contenant une petite quantité d'alcaloïdes totaux est ajoutée 2 mL de système biphasique de solvants à tester (1 mL de chaque phase). Après agitation et décantation, une quantité appropriée de DEA est ajoutée dans le pilulier. Le mélange est à nouveau agité puis décanté, le pH de la phase aqueuse est vérifié (il doit être supérieur à 10) et 10 µL de chaque phase sont déposés sur une plaque de silice. Enfin une quantité approprié d'acide HCl est ensuite ajoutée au pilulier. Après agitation et décantation, le pH est vérifié (il doit être proche de 1) et 10 µL de chaque phase ont été déposés sur la plaque de silice précédente.

Protocole d'analyse par chromatographie sur couche mince (CCM) : Toutes les fractions CPC, ainsi que les tests en piluliers, sont analysés par CCM sur plaque de gel de silice (MERCK 60 F254) et développés avec le mélange CH₂Cl₂/MeOH (90:10, v/v) + 200 µL de NH₄OH, en utilisant le réactif de Dragendorff (réactif de révélation des alcaloïdes).

Un système est jugé satisfaisant si tous les alcaloïdes sont présents en phase organique après ajout de la diéthylamine (DEA) et en phase aqueuse après ajout de l'acide chlorhydrique HCl. Les systèmes ayant permis l'obtention d'une bonne constante de distribution sont les suivants :

-**2-MeTHF/H₂O** (1:1, v/v) (2-méthyltétrahydrofurane/eau) ;

-**CH₂Cl₂/H₂O** (1:1, v/v) (dichlorométhane/eau).

Finalement notre choix s'est porté sur le 2-MeTHF. En effet le 2-MeTHF est un solvant issu de sources renouvelables (sucre de canne, maïs,.....), il présente une alternative plus « verte » au THF, dérivé pétrochimique et au dichlorométhane. Le 2-MeTHF est aujourd'hui un solvant performant qui peut se substituer dans les procédés nécessitant un solvant polaire tel que le dichlorométhane, réputé pour être le moins toxique des chlorohydrocarbures simples, mais qui reste néanmoins toxique et cancérigène.

Le système **2-MeTHF/H₂O** (1:1, v/v) a donc été testé en CPC pour le fractionnement de 1 g d'alcaloïdes totaux de *Geissospermum laeve*. La phase supérieure de ce système, le **2-MeTHF**, est utilisée comme phase mobile et la phase inférieure, l'eau, est utilisée comme phase stationnaire. Le pompage de la phase mobile se fait en mode ascendant. La diéthylamine (DEA) devient le déplaceur que l'on introduit dans la phase organique et l'acide chlorhydrique est le reteneur que l'on introduit dans la phase stationnaire aqueuse.

Protocole CPC en mode pH-zone refining

-800 mL de système biphasique (400 ml de 2-MeTHF + 400 mL d'eau) sont préparés et introduit dans une ampoule à décanter (agitation + décantation) ;

-Après décantation, les deux phases du système sont récupérées séparément. La phase organique est rendue basique par ajout d'une concentration en déplaceur (DEA) de 100 mM. La phase aqueuse est, quant à elle, rendue acide par ajout d'une concentration en reteneur (HCl) de 100 mM également ;

-La colonne CPC est d'abord conditionnée par passage de 2 volumes de colonne d'un mélange méthanol/eau (50:50, v/v). Elle est ensuite remplie avec la phase stationnaire (vitesse de rotation de la colonne 1000 tr/min ; débit 5 mL/min) ;

-L'échantillon contenant 1 g d'alcaloïdes totaux solubilisés dans 5 mL de phase stationnaire acide est injecté en tête de colonne selon la procédure dite en mode sandwich ;

-La phase mobile est pompée en mode ascendant (vitesse de rotation de la colonne 1800 tr/min, débit 1mL/min) ;

-Des fractions sont récupérées toutes les trois minutes par le collecteur de fraction.

La phase mobile chasse de la colonne un volume de phase stationnaire jusqu'à l'obtention de l'équilibre du système biphasique. Ce volume de phase stationnaire correspond au « volume mobile » (V_m) d'équilibre du système. Sa valeur permet le calcul du pourcentage de rétention de la phase stationnaire selon l'équation suivant :

$$\% \text{ rétention} = \frac{V_{\text{colonne}} - V_{\text{mobile}}}{V_{\text{colonne}}} \times 100 \quad (\text{Eq. IV.1})$$

Pour cette expérience, le volume mobile du système étant de 50 mL, la rétention de la phase stationnaire est de 78% (avec $V_{\text{colonne}} = 230 \text{ mL}$). Après 6 heures d'élution, les fractions obtenues sont regroupées en 5 fractions principales selon les résultats de l'analyse par CCM dans les conditions décrites précédemment. La figure 4.1 représente les fractogrammes CCM obtenus après révélation des alcaloïdes par le réactif de Dragendorff et par observation UV à 365 nm.

Après séchage des fractions, nous remarquons que l'essentiel de la masse de l'extrait alcaloïdique de départ est concentré dans les fractions **F3** et **F4**. Les masses de chaque fraction sont indiquées dans la figure 4.2 représentant le schéma de fractionnement des alcaloïdes totaux de *Geissospermum laeve*. De plus, la révélation du fractogramme CCM obtenu avec le réactif de Dragendorff, montre que les alcaloïdes se retrouvent essentiellement dans les fractions **F3** et **F4**. La fraction **F4** est toutefois moins riche en alcaloïdes que la fraction **F3** (figure 4.1 (A)). Cependant, le fractogramme CCM de la figure 4.1 (B) montre clairement que la fraction **F3** et **F4** sont encore des mélanges complexes avec des composés très minoritaires. La fraction **F4** est solubilisée dans un minimum d'éthanol (EtOH), puis un ajout progressif d'eau conduit à la formation d'un précipité blanc. Le précipité ainsi obtenu est purifié par lavages successifs dans de l'acétate d'éthyle pour donner le composé **A**. Une tentative de précipitation de la fraction **F3** par le même protocole que la fraction **F4** n'a donné aucun précipité. La fraction **F3** est soumise à une

tentative de fractionnement par CPC. Les fractions **F1**, **F2** et **F5** sont quant à elles écartées car elles ne montrent aucune présence d'alcaloïdes.

Le protocole de fractionnement par CPC en mode *pH-zone refining* de la fraction **F3** est le même que celui décrit précédemment mais avec une concentration en reteneur et en déplaceur 10 fois inférieure soit de 10 mM, le débit de pompage de la phase mobile en mode ascendant est de 2 mL/min. Pour cette deuxième CPC, le volume mobile du système est également de 50 mL, ce qui donne un pourcentage de rétention de la phase stationnaire également de 78%. La collecte des fractions s'effectue toutes les 30 secondes nous donnant ainsi des fractions de volume égal à 1 mL. L'analyse par CCM des différentes fractions a permis de rassembler 7 fractions (**F3.1** à **F3.7**), tous positifs au réactif de Dragendorff, le fractogramme CCM à 254 nm est représenté dans la figure 4.3.

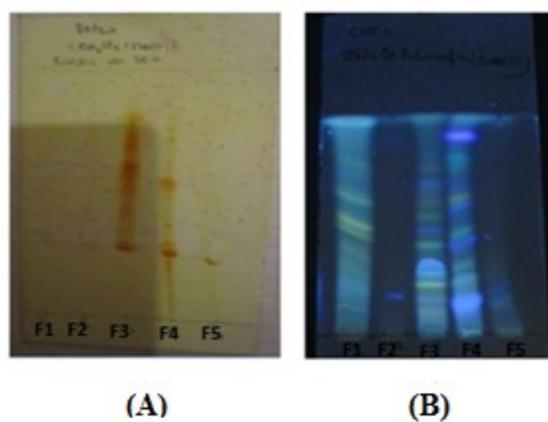


Figure 4.1 : Fractogrammes des fractions obtenues de l'extrait brut alcaloïdique de *Geissospermum laeve* par CPC (élution : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (95:5) + 200 μL de NH_4OH) ; (A) révélation au réactif de Dragendorff ; (B) observation UV à 365 nm.

Le fractogramme de la figure 4.3 montre clairement que les fractions **F3.1** à **F3.7** sont toutes différentes mais aucune ne contient d'alcaloïdes purs. Elles restent des fractions aux mélanges alcaloïdiques complexes. La figure 4.4 et 4.5 représentant les chromatogrammes obtenus par LC-UV(DAD)-ESIMS à 320 nm, permet de rendre compte de la complexité des fractions obtenues.

Dans les deux CPC testées en mode *pH-Zone refining*, la sélectivité obtenue est très insuffisante. De plus, les masses obtenues pour chaque fraction étant faible aucune autre tentative de purification par CPC n'a été réalisée. Les masses récupérées auraient été beaucoup trop faibles pour effectuer d'une part les analyses permettant la détermination structurale et d'autres parts les essais électrochimiques.

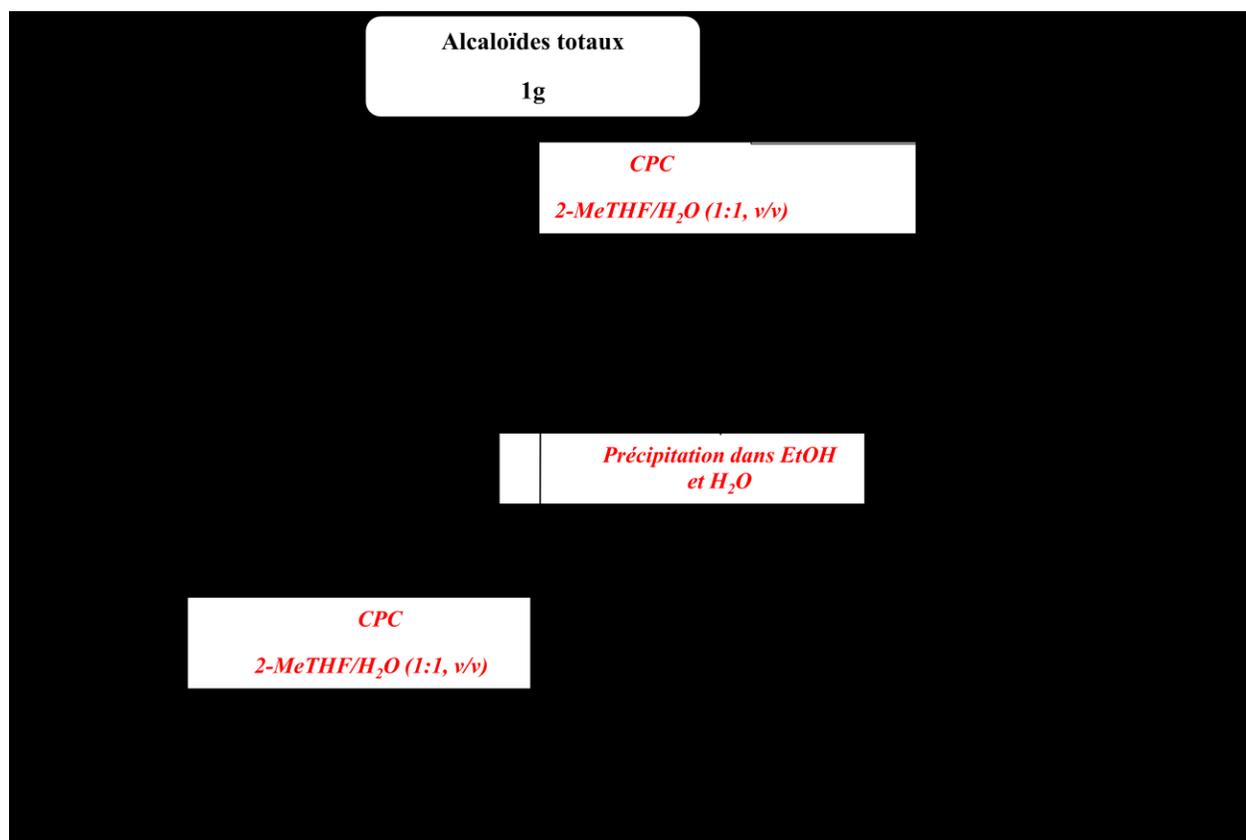


Figure 4.2 : Schéma de fractionnement des alcaloïdes totaux de *Geissospermum laeve* par CPC.

Toutefois, la sélectivité aurait pu être améliorée en optimisant certains paramètres expérimentaux tels que : la nature et la concentration du reteneur et du déplaceur, le système de solvant biphasique, le mode de pompage ou le débit de la phase mobile.

Par conséquent, nous vérifierons l'activité anti-corrosive qu'au stade du fractionnement afin de déterminer le ou les fractions détenant le ou les alcaloïdes responsables de l'inhibition de l'acier C38 en milieu HCl 1M.

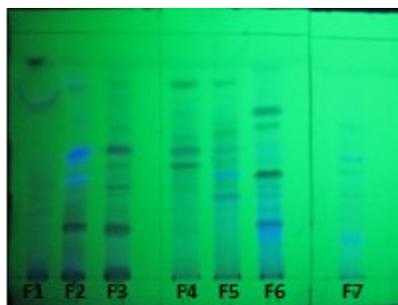
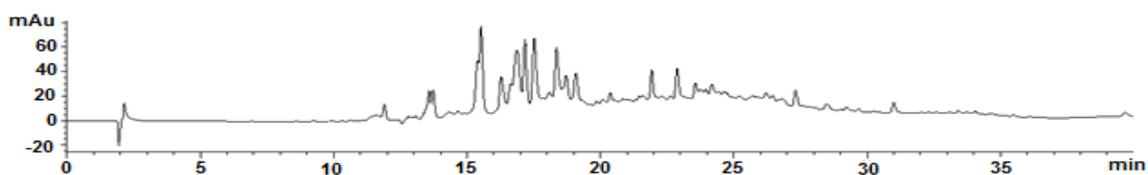
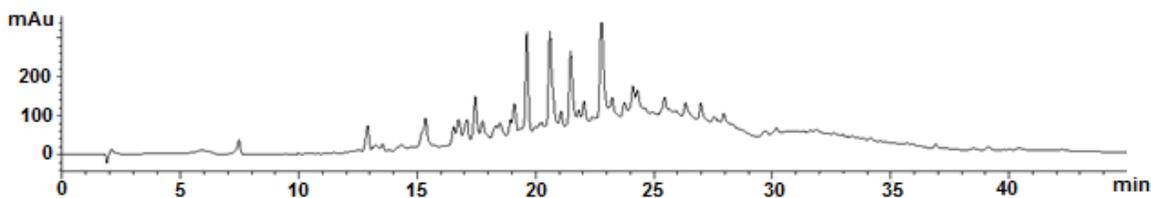


Figure 4.3 : Fractogramme des fractions obtenues de F3 par CPC (élution : Toluène/MeOH (95:5) + 200 μ L de NH_4OH) ; observation UV à 254 nm.

F3.1



F3.2



F3.3

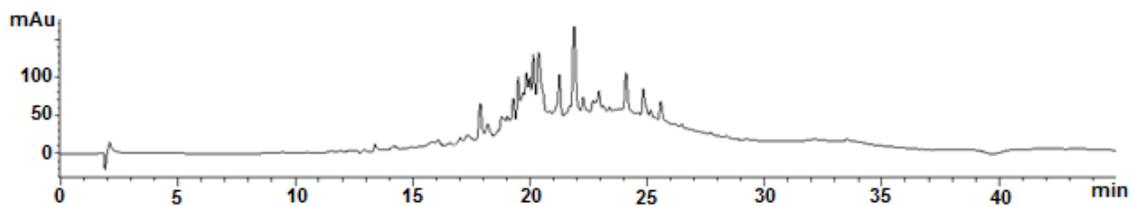
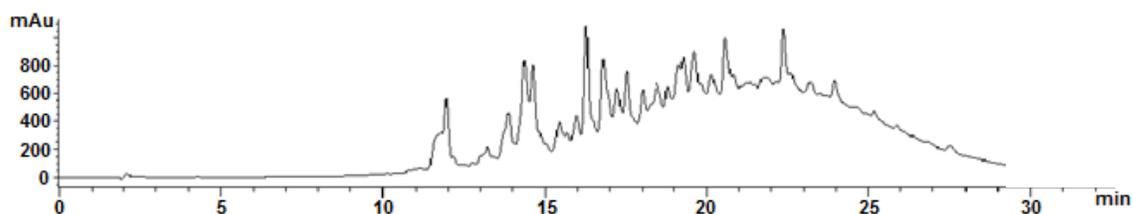
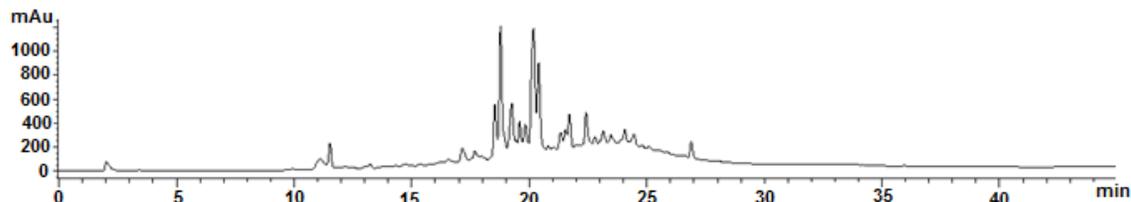


Figure 4.4 : Profil chromatographique à 320 nm des fractions F3.1 et F3.3 (analysées par LC-UV(DAD)-ESIMS en utilisant une source d'ionisation ESI en mode positif).

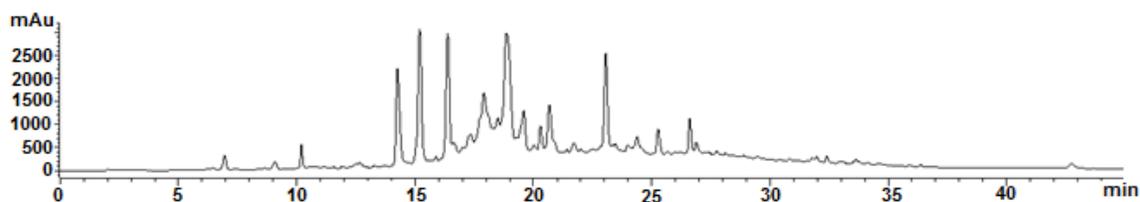
F3.4



F3.5



F3.6



F3.7

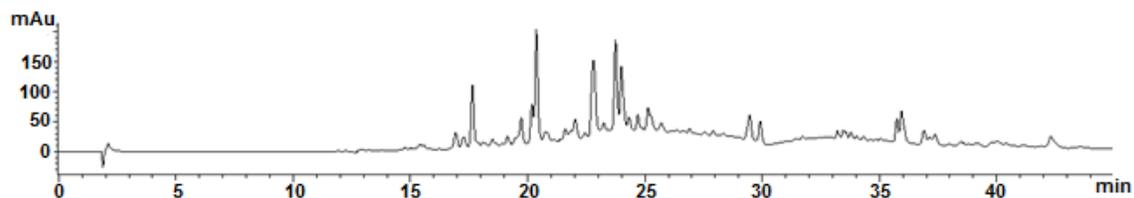


Figure 4.5 : Profil chromatographique à 310 nm des fractions F3.4 et F3.7 (analysées par HPLC-UV(DAD)-ESIMS en utilisant une source d'ionisation ESI en mode positif).

4.2.2 Détermination de la structure du composé A

Le composé A de masse $m = 35$ mg se présente sous la forme d'une poudre blanche soluble dans le méthanol. Ce composé réagit avec le réactif de Dragendorff laissant envisager une structure de type alcaloïde. Il est probablement l'alcaloïde majoritaire de *Geissospermum laeve* : la geissospermine.

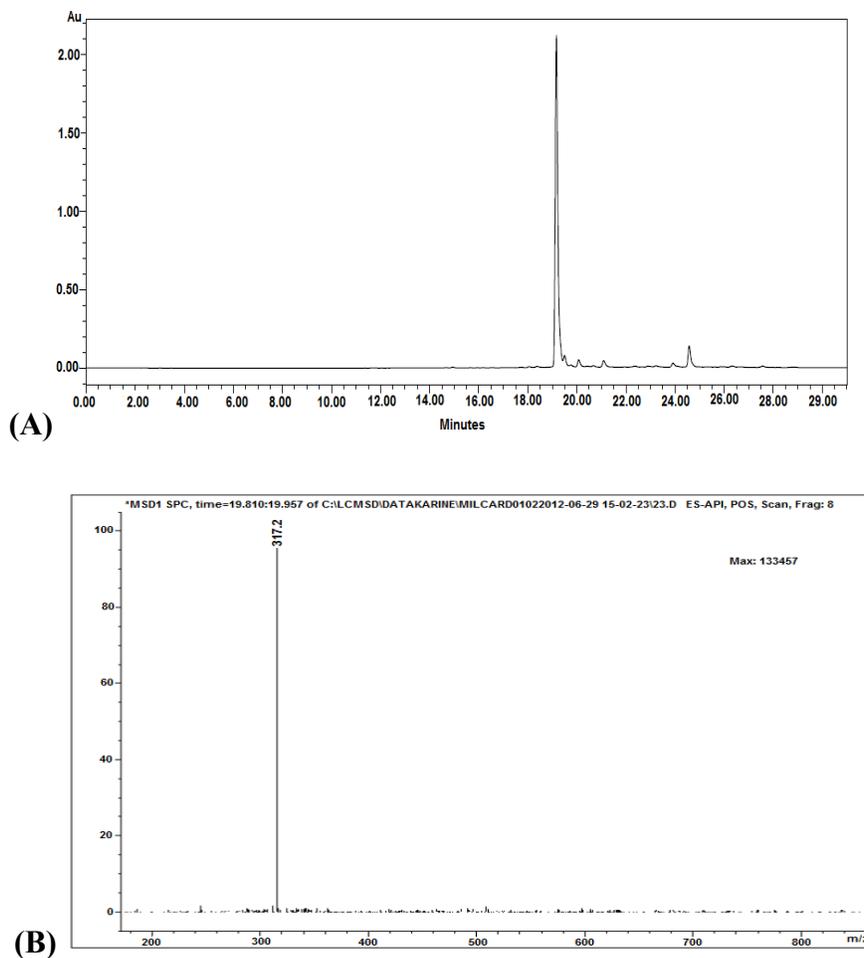


Figure 4.6 : (A) Profil chromatographique à 320 nm analysé par LC-UV(DAD)-ESIMS du composé A et (B) Spectre de masse ESI⁺ du composé A.

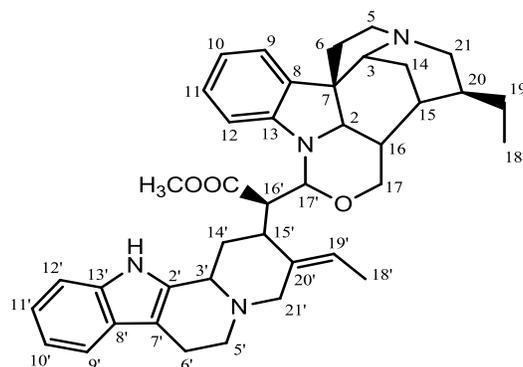
L'analyse HPLC-UV(DAD)-ESIMS du composé A (figure 4.6), montre bien la présence d'une substance UV-majoritaire à $\lambda = 320$ nm avec un temps de rétention, $t_r = 19,8$ min. Le spectre de masse correspondant en ESI⁺ ne montre pas l'ion pseudo-moléculaire $[M+H]^+$ à m/z 632,8 de la geissospermine mais un ion fille ayant un rapport m/z de 317,2 correspondant à l'ion pseudo-moléculaire $[M+2H]^{2+}$ (figure 4.6). En effet, le spectre de masse en ESI⁺ est une méthode d'analyse douce qui fournit l'ion pseudo-moléculaire sous forme $[M+Na]^+$ ou $[M+H]^+$ ou $[M+nH]^{n+}$.

Les déplacements chimiques obtenus pour la RMN ¹³C et ¹H du composé A sont décrits dans le tableau 4.1 (numérotation de la molécule faite selon les règles de l'IUPAC).

Tableau 4:1 : Déplacements chimiques (δ) du proton ^1H et ^{13}C dans le CD_3OD du composé A.

$\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_3$

Masse= 632, 83 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$



Position	δ_c	δH	Position	δ_c	δH
2	67,5	3,60 (d, $J=12$ Hz)	2'	137,6	
3	64	3,27 (dd, $J=13,5$ Hz)	3'	52,1	4,44 (d, $J=4$ Hz)
5	53,6	3,06 (d, $J=11$ Hz); 2,84 (t, $J=9$ Hz)	5'	54,4	2,77 m
6	47,4	2,46 m; 2,20 m	6'	17,9	2,77 m; 2,91 m
7	52,8	/	7'	106,9	
8	134,1	/	8'	128,5	
9	123,6	7,05 (d, $J=7,8$ Hz)	9'	118,9	7,48 (d, $J=7,8$ Hz)
10	120,4	6,73 (t, $J=7,5$ Hz)	10'	123,2	7,05 (t, $J=7,5$ Hz)
11	128,8	7,15 (t, $J=7,5$ Hz)	11'	122,7	7,07 (t, $J=7,5$ Hz)
12	107,9	6,32 (d, $J=7,8$ Hz)	12'	112,4	7,54 (d, $J=7,8$ Hz)
13	150,3		13'	135,9	
14	24,1	1,56 (dt, $J=14,3$ Hz)	14'	34,5	2,20 m; 1,56m
15	31,1	1,56 (dt=14,3 Hz)	15'	29,8	2H
16	30,1	2,13 m	16'	47,4	2,46 m
17	65,7	3,02 (dd, $J=11,4$ Hz)	17'	82,5	5,12 (d, $J=8$ Hz)
18	11,9	0,83 (d, $J=10,3$ Hz)	18'	13,6	1,95 (d, $J=6,5$)
19	25,3	0,79 m	19'	120,1	5,47
20	42,2	1,35 m	20'	135,9	
21	52,5	3,06 (d, $J=12$ Hz)	21'	55,5	3,63 m
C=O	174,7	/			
O-CH ₃	52,6	3,89 s			

Le spectre de RMN ^{13}C et ^1H donne les signaux caractéristiques de la geissospermine. En effet, on observe sur le spectre de RMN ^{13}C , la présence d'un signal à δ_c 174,7 correspondant au carbone quaternaire de la fonction ester et un signal à δ_c 52,6 correspondant au groupement O-CH₃. Le spectre RMN de corrélation hétéronucléaire ^1H - ^{13}C à longue distance HMBC montre

une corrélation entre les protons méthoxy O-CH₃ (δ_H 3,89, 3H) et le C=O (δ_C 174,7), confirmant la présence du groupement ester. Les corrélations longues distances déduites du spectre HMBC indiquent que cette fonction ester est attachée au carbone C-16' de la molécule. Toutes les autres valeurs de protons et de carbones ont été attribuées d'après l'analyse des spectres COSY, HSQC et HMBC. Ces données expérimentales ont été comparées à celles publiées dans la littérature [4,5], et nous confirment que le composé **A** correspond à la geissospermine.

4.3 Fractionnement et isolement des alcaloïdes totaux d'*Aspidosperma album*

4.3.1 Fractionnement et isolement des alcaloïdes totaux d'*Aspidosperma album*

1 g d'extrait alcaloïdique d'*Aspidosperma album* est solubilisé dans de l'acétate d'éthyle. La solution obtenue est introduite à l'aide d'une seringue en amont de la colonne flash de silice. La séparation menée à température ambiante s'effectue en mode isocratique durant 40 minutes avec de l'acétate d'éthyle comme solvant d'élution et sous un débit de 20 ml/min. La séparation se poursuit avec un système binaire constitué de CHCl₃/MeOH (chloroforme/méthanol) (A:B), éluant à un débit de 20 ml/min, en mode gradient avec une concentration croissante de B allant de 5 à 80 % en 80 minutes par pas de 5 %, chacun maintenu pendant 5 minutes. Puis un gradient de 80 % à 100 % de B en 15 minutes est utilisé pour clore la séparation. A l'aide du suivi par CCM, 6 fractions principales sont mises en évidence et répertoriées de **FA.1** à **FA.6** (figure 4.7).

La révélation du fractogramme CCM avec le réactif de Dragendorff montre que toutes les fractions contiennent des alcaloïdes. Après séchage des fractions, il s'avère que l'essentiel de la masse de l'extrait brut de départ est concentré dans les fractions **FA.3** et **FA.6** et que celles-ci contiennent les alcaloïdes majoritaires d'*Aspidosperma album*, visibles à 254 nm et d'autres alcaloïdes minoritaires, nettement visibles à 365 nm. Les fractions **FA.1**, **FA.2**, **FA.4** et **FA.5** contiennent de nombreux alcaloïdes en quantités très minoritaires (figure 4.8). La figure 4.9 et 4.10 représente les chromatogrammes obtenus par HPLC-UV(DAD)-ESIMS en mode positif à 254 nm des 6 fractions obtenues d'*Aspidosperma album*.

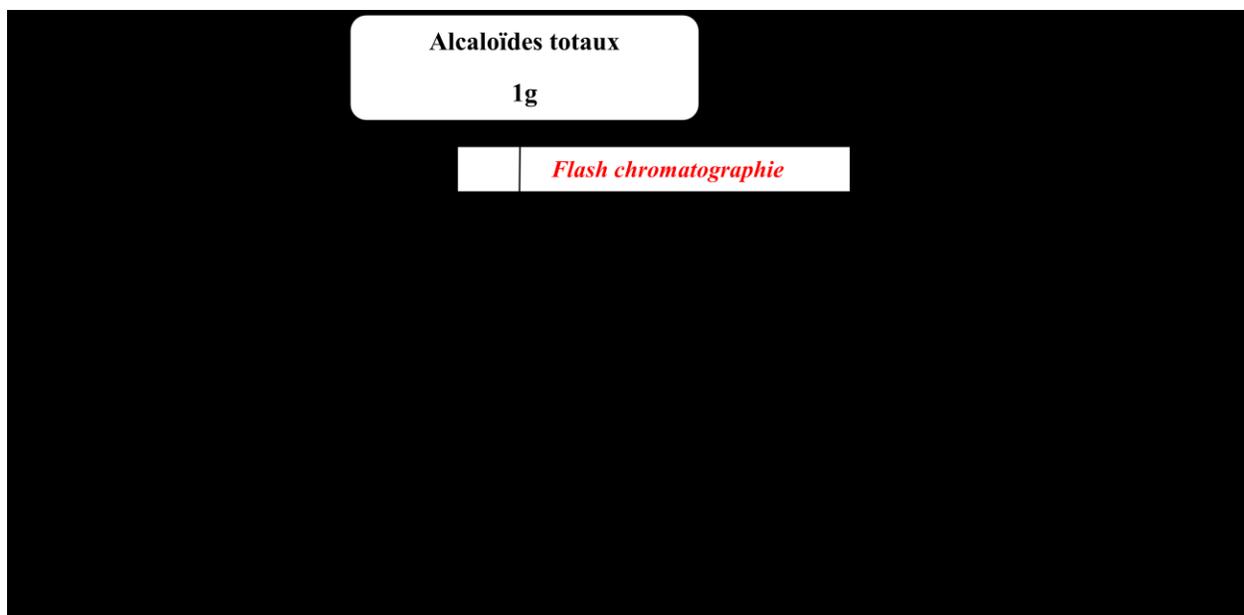


Figure 4.7 : Schéma du fractionnement par chromatographie flash sur l'extrait brut alcaloïdique d'*Aspidosperma album*.

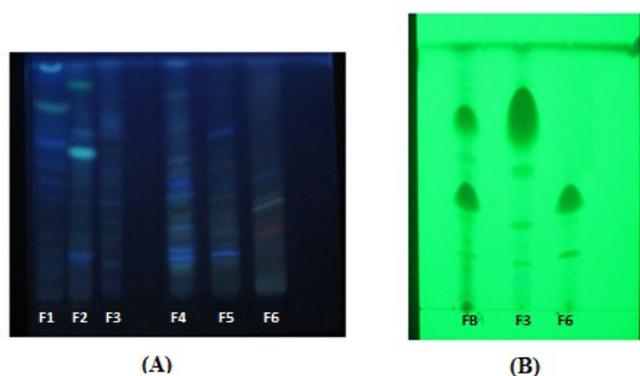
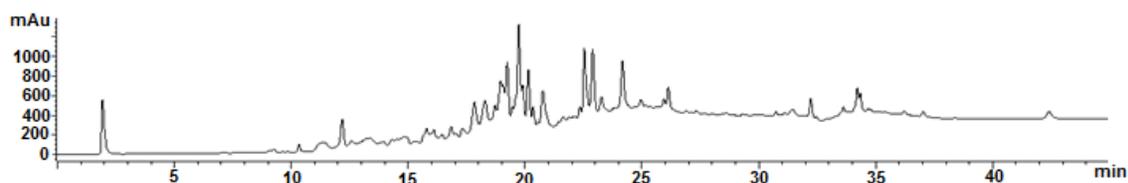


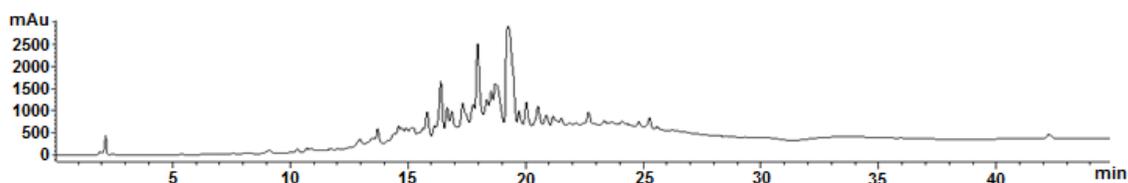
Figure 4.8 : Fractogrammes des fractions obtenues de l'extrait brut alcaloïdique d'*Aspidosperma album* par flash chromatographie (élution : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH} / (95:5)$) ; (A) observation de l'ensemble des fractions à 365 nm; (B) observation à 254 nm des 2 fractions principales F.A.3 et F.A.6, avec FB=fraction brut de départ.

Aucune autre tentative de purifications n'a été réalisée sur les fractions **FA.1**, **FA.2**, **FA.4** et **FA.5**, car les masses obtenues sont trop faibles pour envisager un nouveau fractionnement et une détermination structurale par la suite. Comme pour les fractions **F3** et **F4** de *Geissospermum laeve*, nous avons tenté de purifier par précipitation les fractions **FA.3** et **FA.6**, mais cette opération s'est avérée être sans succès pour la fraction **FA.3**. La fraction **FA.6** est solubilisée dans un minimum d'acétone, l'évaporation à température ambiante du solvant permet d'obtenir un précipité blanc nommé **B** sur les parois du ballon.

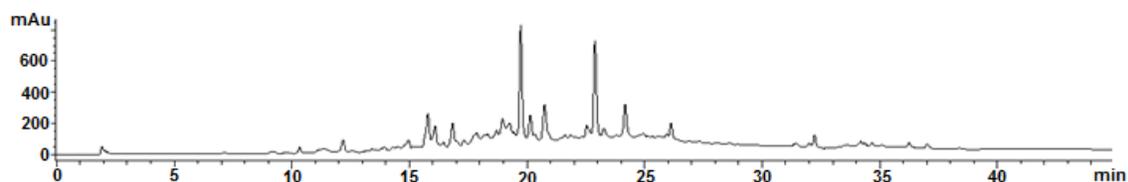
F.A.1



F.A.2



F.A.3



F.A.4

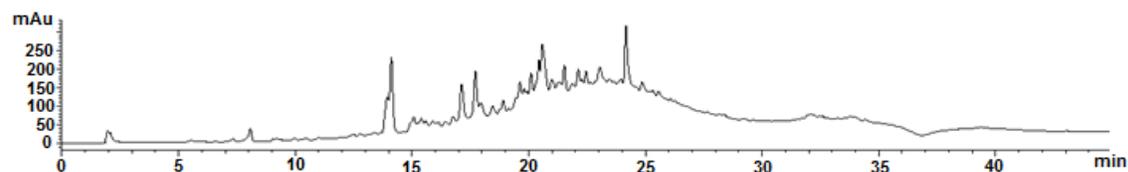
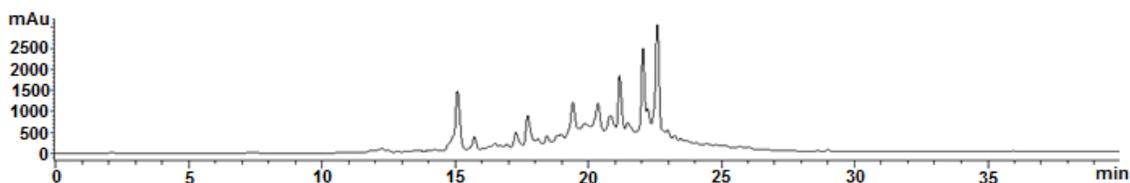


Figure 4.9 : Profil chromatographique à 254 nm des fractions FA.1 à FA.4 analysées par HPLC-UV(DAD)-ESIMS en utilisant une source d'ionisation ESI en mode positif.

La purification des fractions reste une tâche fastidieuse tant les rapports frontaux (R_f) des différents alcaloïdes présents sont proches. Par conséquent, comme pour *Geissospermum laeve*, nous vérifierons l'activité anti-corrosive qu'au stade de fractionnement, et ainsi déterminerons le ou les fractions détenant le ou les alcaloïdes responsables de l'inhibition de l'acier C38 en milieu HCl 1M.

F.A.5



F.A.6

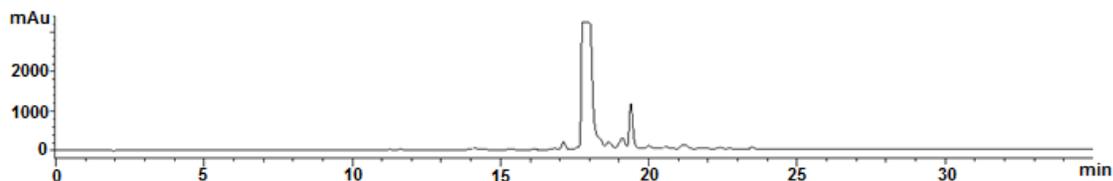


Figure 4.10 : Profil chromatographique à 254 nm des fractions FA.5 et FA.6 analysées par HPLC-UV(DAD)-ESIMS en utilisant une source d'ionisation ESI en mode positif.

4.3.2 Détermination de la structure du composé B

Le composé **B** de masse $m = 42$ mg se présente sous la forme d'une poudre blanche soluble dans le méthanol. Ce composé réagit avec le réactif de Dragendorff laissant envisager une structure de type alcaloïde.

L'analyse HPLC-UV(DAD)-ESIMS en mode ESI^+ du composé **B** (figure 4.11) montre un ion pseudo-moléculaire $[M+H]^+$ à m/z 355,3 à $t_r = 18$ min.

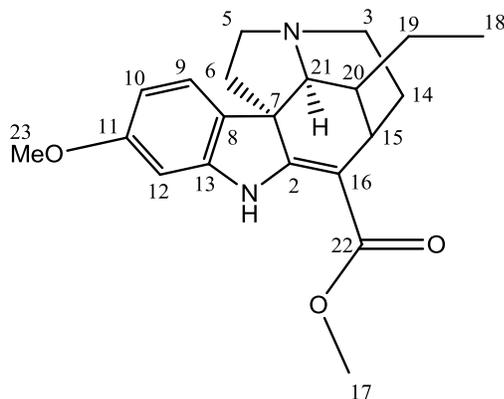
Les déplacements chimiques obtenus pour la 1H et ^{13}C du composé **B** (numérotation de la molécule fait selon les règles de Le Men et Taylor) sont décrits dans le tableau 4.2.

Le spectre de RMN ^{13}C et 1H donne les signaux caractéristiques de la 11-méthoxytubotaïwine. En effet, on observe en RMN ^{13}C , la présence d'un signal à δ_C 169,88 correspondant au carbone quaternaire de la fonction ester et un signal à δ_C 51,78 correspondant au groupement O-CH₃. Le spectre RMN de corrélation hétéronucléaire 1H - ^{13}C à longue distance HMBC montre une corrélation entre les protons méthoxy O-CH₃ (δ_H 3,76, 3H) et le C=O (δ_C 169,88), confirmant la présence du groupement ester. Les corrélations longues distances déduites du spectre HMBC indiquent que cette fonction ester est attachée au carbone C-22 de la molécule.

Tableau 4:2 : Déplacements chimiques (δ) du proton ^1H et ^{13}C dans le CD_3OD du composé B.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$

Masse= 354, 44 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$



Position	δc	δH
2	170,98	/
3	44,61	1,82 m; 2,88 m
5	54,20	2,91 m; 3,15 m
6	46,38	2,63 m/3,04 m
7	55,54	/
8	128,39	/
9	121,23	7,03 (d, $J=8,1$ Hz)
10	108,69	6,32 (dd, $J= 8,1$ Hz; 2,15 Hz)
11	158,92	/
12	9,66	6,44 (d, $J=2,15$ Hz)
13	146,46	/
14	29,20	1,82 m
15	30,28	3,10 m
16	96,05	/
17	51,78	3,76 s
18	11,85	0,72 (t, $J=7,4$ Hz)
19	23,90	0,87 (quint,d, $J=7,4$ Hz; 2,2 Hz)
20	42,46	1,95 (t,t; $J=7,4$ Hz; 2,5 Hz)
21	66,41	3,9 b
22	169,88	/
23	55,20	3,34 s
N-H	/	9,07 b

En RMN ^{13}C , le déplacement à δ_c à 170,98 du carbone C-2 peut être expliqué par la présence de l'atome d'azote et des conjugaisons avec le groupement carbonyle de la fonction ester, qui explique également le déplacement à δ_c 96,05 du C-16 également caractéristique de la 11-méthoxytubotaïwine. La RMN ^1H , montre la présence d'un singulet à δ_H 3,9 correspondant au H-21 caractéristique également de la 11-méthoxytubotaïwine. L'analyse LC-MS obtenue et les données de la RMN ^1H et ^{13}C qui concordent avec celles publiées dans la littérature [6], nous confirme que le composé **B** correspond à la 11-méthoxytubotaïwine.

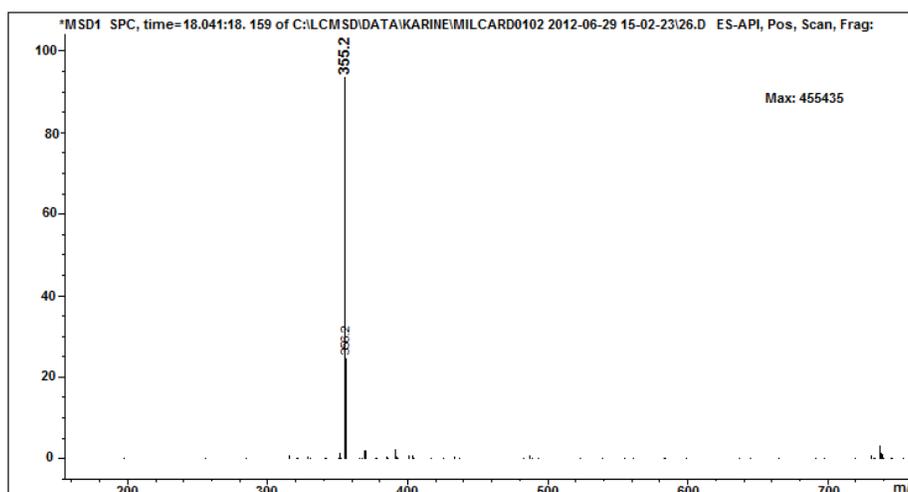


Figure 4.11 : spectre de masse ESI⁺ du composé B.

4.4 Essais électrochimiques sur les fractions obtenues

Les résultats obtenus précédemment ne permettent malheureusement pas de faire une étude comparative sur des alcaloïdes purs isolés de chacun des extraits. En effet, les fractions obtenues restent majoritairement des mélanges très complexes présents en faibles quantités. Toutefois, nous avons obtenu pour *Geissospermum laeve* une fraction constituée d'un composé largement majoritaire, la geissospermine et pour *Aspidosperma album* deux fractions constituées chacune d'un composé majoritaire, dont l'un a été identifié et correspond à la 11-méthoxytubotaïwine. Chaque fraction est différente et constitue un pourcentage massique de l'extrait brut alcaloïdique de départ (soit 1g). Le pourcentage massique de chaque fraction est calculé selon l'équation suivante :

$$\% \text{ massique de } F_x \text{ sur 1g d'alcaloïdes totaux} = \frac{\text{masse de la fraction } F_x \text{ en mg}}{1000} \times 100$$

(Eq. IV.2)

Afin d'effectuer une étude comparative, la masse M_{25} , définie comme la masse de la fraction F_x dans 25 mg d'alcaloïdes totaux, est calculée à partir du pourcentage massique de chaque fraction, selon l'équation suivante :

$$M_{25} = \frac{\% \text{ massique de } F_x}{100} \times 25 \quad (\text{Eq. IV.3})$$

Tableau 4:3 : Récapitulatif des pourcentages massiques et des concentrations massiques testées pour chaque fraction.

Fraction	Masse mg	%massique sur 1g d'alcaloïdes des totaux %	M_{25} mg	M_{50} mg
A. album				
FA.1	82	8,2	2,05	4,1
FA.2	32,4	3,24	0,81	1,62
FA.3	155	15,5	3,88	7,76
FA.4	45,3	4,53	1,13	2,26
FA.5	79,7	7,97	1,99	3,98
FA.6	251,4	25,14	6,29	12,58
G. laeve				
F1	73	7,3	1,82	3,65
F2	7	0,7	0,18	0,35
F3	361	36,1	/	/
F3.1	16,7	4,62	0,42	0,84
F3.2	106,3	29,44	2,66	5,32
F3.3	53,3	14,76	1,33	2,67
F3.4	34,1	9,44	0,85	1,71
F3.5	55,4	15,34	1,39	2,77
F3.6	56,1	15,5	1,4	2,81
F3.7	16,4	4,54	0,41	0,82
F4	174,3	17,4	4,35	8,70
F5	16,6	1,66	0,41	0,83

L'objectif étant de comparer l'inhibition des alcaloïdes totaux pour une concentration de 25 mg/L à celle des différentes fractions F_x . Cette étude comparative, nous permet de vérifier l'hypothèse suivante, à savoir : si l'activité inhibitrice est due au composé majoritaire comme

cela à été montré dans la littérature ou au contraire si l'activité est du à un effet d'addition, de compétition ou de synergie de l'ensemble des molécules contenues dans les fractions. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons effectué la même étude pour un masse de 50 mg d'alcaloïdes totaux, définit comme M_{50} et calculée à partir de l'équation suivante :

$$M_{50} = \frac{\% \text{massique de } F_x}{100} \times 50 \quad (\text{Eq. IV.4})$$

Le tableau 4.3 récapitule les pourcentages massiques alcaloïdiques de chaque fraction sur 1 g d'alcaloïdes totaux de départ, la masse M_{25} de chaque fraction pour 25 mg d'alcaloïdes totaux et la masse M_{50} de chaque fraction pour 50 mg d'alcaloïdes totaux.

La somme des pourcentages massiques obtenus n'est pas égale à 100, ceci s'explique par les pertes normales occasionnées lors du fractionnement d'un extrait brut. Ces pertes sont des impuretés (terpènes, des pigments...) qui n'ont pas été éliminées lors de l'extraction des alcaloïdes totaux.

4.4.1 Essai électrochimiques sur les fractions de *Geissospermum laeve*

La figure 4.12 montre les courbes de polarisation anodique et cathodique en absence et en présence des différentes concentrations (M_{25} et M_{50}) des fractions de *Geissospermum laeve*, en milieu HCl 1M. Les valeurs des densités de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la résistance de polarisation R_p et l'efficacité d'inhibition E(%) sont reportés dans le tableau 4.4.

D'après les résultats obtenus de la polarisation, il est clair que les densités de courant des différentes fractions sont plus faibles par rapport au blanc. Par ailleurs, aucune variation significative de la valeur de E_{corr} n'est observée sauf pour les fractions **F3.1**, **F3.4** et **F3.5** en présence de la concentration M_{25} pour lesquelles le potentiel de corrosion E_{corr} se déplace vers des valeurs négatives. Les valeurs de R_p et le pourcentage d'inhibition E(%) augmentent de M_{25} à M_{50} pour chaque fraction respectivement. Ce comportement révèle que toutes les fractions réduisent la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. La meilleure efficacité a été obtenue pour la fraction **F4**.

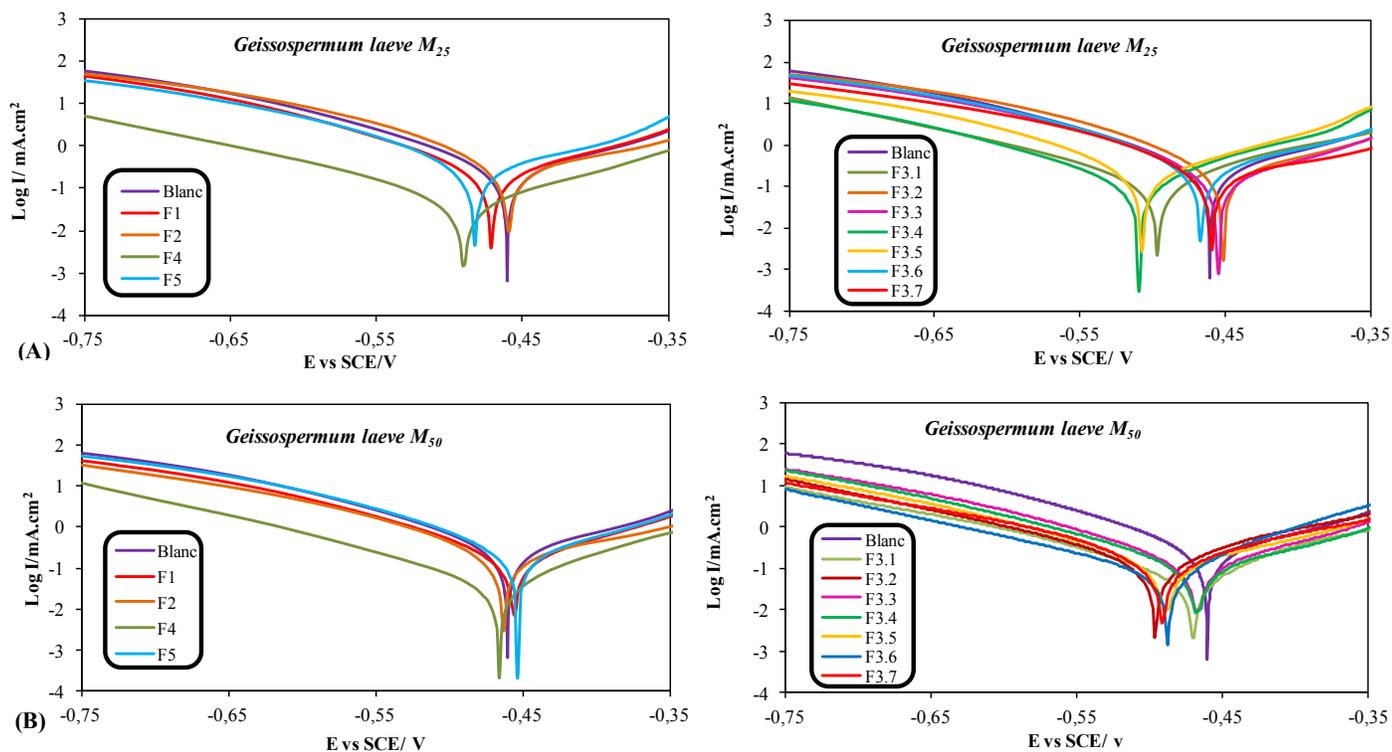


Figure 4.12 : Coubes de polarisation pour l'acier C38 dans la solution HCl 1M des différentes fractions de *Geissospermum laeve* pour les concentrations (A) M_{25} et (B) M_{50} .

Les diagrammes de Nyquist pour l'acier C38 dans une solution de HCl 1M en l'absence et en présence de deux concentrations M_{25} et M_{50} des fractions de *Geissospermum laeve* sont représentés sur la figure 4.13.

Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour tous les diagrammes a été obtenu en utilisant le modèle électrique de la figure 3.4 du chapitre 3.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice $E(\%)$ issues de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont données dans le tableau 4.5.

Les diagrammes Nyquist obtenus sont des demi-cercles indiquant un processus de transfert de charge sur une surface hétérogène. Pour chaque fraction obtenue la valeur de R_t est supérieure à celle du blanc. Les valeurs de la capacité double couche sont inférieures à celle du blanc. La

diminution de la capacité double couche est due à l'adsorption des composés sur la surface métallique. Ces résultats suggèrent une inhibition de toutes les fractions de *Geissospermum laeve* sur la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M.

Tableau 4:4 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice issus de la technique de polarisation de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec addition des concentrations M_{25} et M_{50} des fractions de *Geissospermum laeve*.

Fraction	E_{corr}	I_{corr}	R_p	E_{Icorr}	E_{Rp}
(mg/L)	(mV/SCE)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	($\Omega.\text{cm}^2$)	(%)	(%)
1M HCl	-470	256	66	/	/
<i>G. laeve</i>					
M_{25} F1	-453	155	86	39	23
M_{50} F1	-453	147	112	43	41
M_{25} F2	-459	238	71	7	7
M_{50} F2	-463	122	143	52	54
M_{25} F3.1	-496	179	84	30	21
M_{50} F3.1	-477	210	79	18	16
M_{25} F3.2	-450	178	96	30	31
M_{50} F3.2	-498	102	166	60	60
M_{25} F3.3	-454	139	102	46	35
M_{50} F3.3	-464	100	168	61	61
M_{25} F3.4	-508	89	164	65	60
M_{50} F3.4	-465	81	196	68	66
M_{25} F3.5	-505	170	86	33	23
M_{50} F3.5	-487	101	168	61	61
M_{25} F3.6	-455	107	102	58	35
M_{50} F3.6	-486	69	241	73	73
M_{25} F3.7	-457	125	135	51	51
M_{50} F3.7	-464	92	179	64	63
M_{25} F4	-489	36	415	86	84
M_{50} F4	-474	34	473	85	86
M_{25} F5	-482	250	68	2	3
M_{50} F5	-451	177	85	31	22

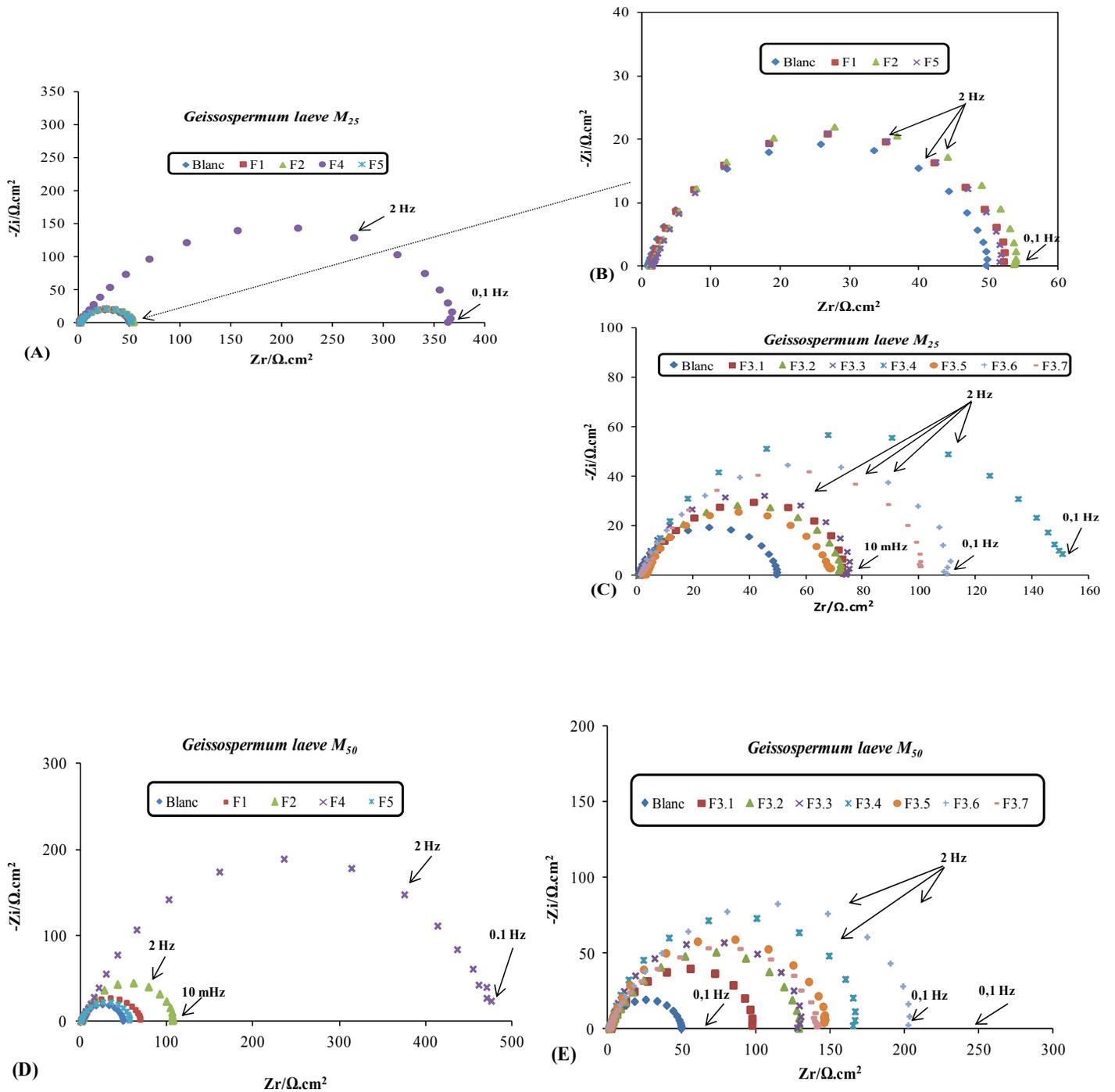


Figure 4.13 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier C38 dans la solution HCl 1M des différentes fractions de *Geissospermum laeve* pour les concentrations (A), (B), (C) M_{25} et (D), (E) M_{50} .

Tableau 4:5 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice issus de la technique de SIE de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec addition des concentrations M_{25} et M_{50} des fractions de *Geissospermum laeve*.

Fraction (mg/L)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	n	C_{dc} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	E (%)
1 M HCl	49	0,851	556	/
<i>G. laeve</i>				
M_{25} F1	51	0,856	756	4
M_{50} F1	68	0,861	509	28
M_{25} F2	53	0,881	1012	8
M_{50} F2	107	0,887	424	40
M_{25} F3.1	73	0,854	1011	33
M_{50} F3.1	97	0,879	180	49
M_{25} F3.2	71	0,858	2073	31
M_{50} F3.2	126	0,867	218	61
M_{25} F3.3	74	0,919	572	34
M_{50} F3.3	129	0,936	205	62
M_{25} F3.4	148	0,854	457	67
M_{50} F3.4	167	0,926	158	71
M_{25} F3.5	65	0,869	836	25
M_{50} F3.5	146	0,877	185	66
M_{25} F3.6	111	0,857	320	56
M_{50} F3.6	204	0,861	137	76
M_{25} F3.7	99	0,886	685	51
M_{50} F3.7	137	0,891	415	64
M_{25} F4	368	0,861	301	87
M_{50} F4	469	0,866	184	90
M_{25} F5	50	0,881	679	2
M_{50} F5	56	0,892	658	13

D'après les résultats obtenus, le pourcentage d'inhibition obtenu pour la fraction **F4** à M_{25} et M_{50} est sensiblement identique aux pourcentages d'inhibition obtenus à 25 mg/L et à 50 mg/L pour les essais effectués sur le totum alcaloïdique (figure 4.14). La geissospermine, alcaloïde majoritaire de *Geissospermum laeve* étant présente dans la fraction **F4**, on peut donc conclure que l'activité inhibitrice de *Geissospermum laeve* provient de la geissospermine. Le même comportement a été observé par P. Bothi Raja [6] qui a montré que l'activité inhibitrice de l'acier en milieu sulfurique 1M par l'extrait alcaloïdique de *Strychnos nux-vomica* était due à la « Brucine », l'alcaloïde majoritaire de *Strychnos nux-vomica*.

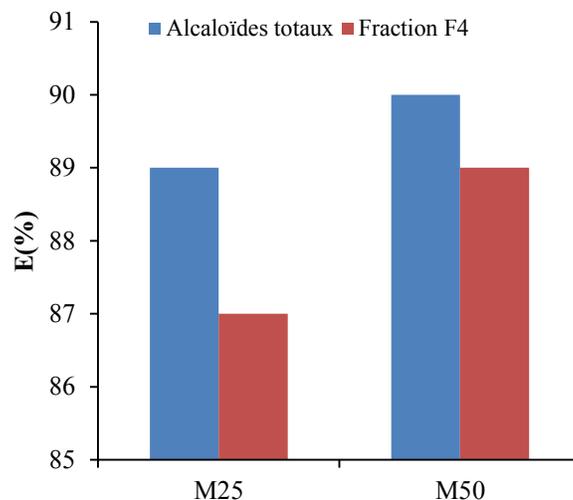


Figure 4.14 : Histogramme de comparaison de l'efficacité inhibitrice obtenue à partir des alcaloïdes totaux (à 25 mg/L et 50 mg/L) et de la fraction F4 (à M_{25} et M_{50}) obtenue de *Geissospemum laeve* à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

4.4.2 Essais électrochimiques sur les fractions d'*Aspidosperma album*

La figure 4.15 montre les courbes de polarisation anodique et cathodique en absence et en présence des concentrations M_{25} et M_{50} des différentes fractions d'*Aspidosperma album*, en milieu HCl 1M.

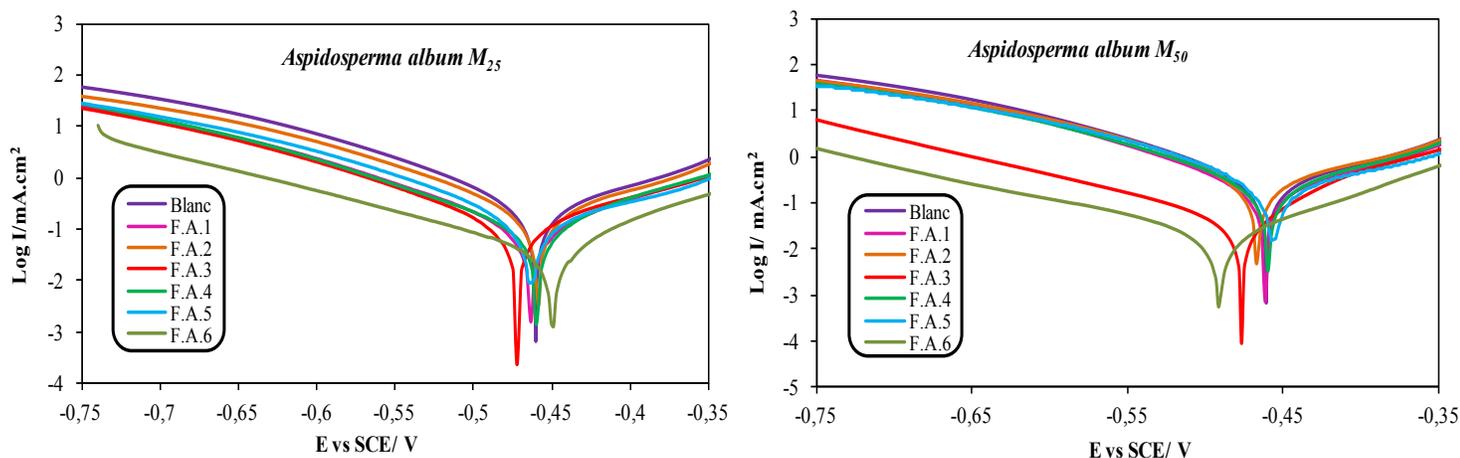


Figure 4.15 : Coubes de polarisation pour l'acier C38 dans la solution HCl des différentes fractions d'*Aspidosperma album* pour la concentration (A) M_{25} et (B) M_{50} .

Les valeurs des densités de courant de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les résistances de polarisation et l'efficacité d'inhibition E(%) sont reportés dans le tableau 4.6. Les résultats obtenus de la polarisation, montrent que les densités de courant des différentes fractions sont plus faibles par rapport au blanc. Par ailleurs, aucune variation significative de la valeur de E_{corr} n'est observée. Les valeurs de R_p et le pourcentage d'inhibition E(%) augmentent de M_{25} à M_{50} pour chaque fraction respectivement. Ce comportement révèle que les fractions réduisent la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M. La meilleure efficacité est obtenue pour la fraction **FA.6**.

Les diagrammes de Nyquist pour l'acier C38 dans une solution de HCl 1M en l'absence et en présence des concentrations M_{25} et M_{50} des différentes fractions d'*Aspidosperma album* sont représentés sur la figure 4.16. Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux pour tous les diagrammes a été obtenu en utilisant le modèle électrique de la figure 3.4 du chapitre 3.

Les valeurs des paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice E(%) issues de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont données dans le tableau 4.7.

Tableau 4:6 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice issus de la technique de polarisation de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec addition des concentrations M25 et M50 des fractions d'*Aspidosperma album*.

Fraction	E_{corr}	I_{corr}	R_p	E_{Icorr}	E_{Rp}
(mg/L)	(mV/SCE)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	($\Omega.\text{cm}^2$)	(%)	(%)
1M HCl	-470	256	66	/	/
<i>A. album</i>					
M_{25} FA.1	-459	140	96	45	31
M_{50} FA.1	-465	96	182	63	64
M_{25} FA.2	-483	237	71	7	51
M_{50} FA.2	-461	169	100	34	34
M_{25} FA.3	-467	98	134	62	51
M_{50} FA.3	-456	85	191	68	65
M_{25} FA.4	-459	193	89	24	26
M_{50} FA.4	-470	94	181	63	64
M_{25} FA.5	-456	165	103	35	36
M_{50} FA.5	-461	111	154	57	57
M_{25} FA.6	-476	47	422	81	84
M_{50} FA.6	-449	36	496	86	87

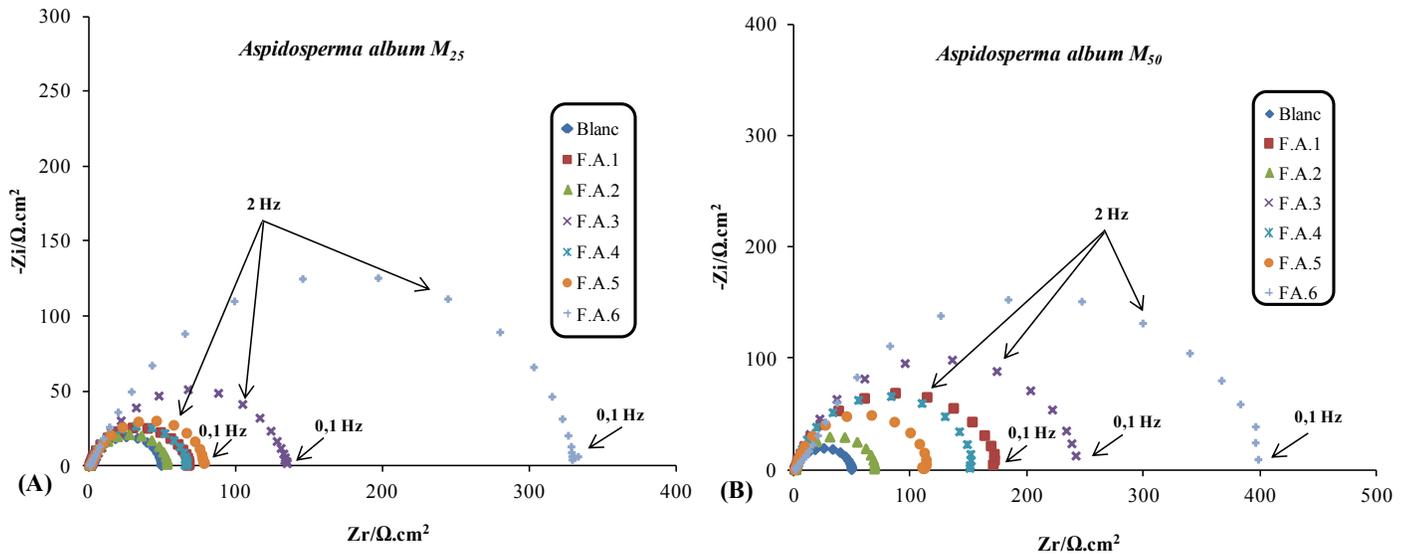


Figure 4.16 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier C38 dans la solution HCl des différentes d'*Aspidosperma album* pour la concentration (A) M_{25} et (B) M_{50} .

Les diagrammes d'impédance obtenus sont également des demi-cercles indiquant toujours un processus de transfert de charge sur une surface inhomogène. Pour chaque fraction obtenue la valeur de R_t est supérieure à celle du blanc. Les valeurs de la capacité double couche sont inférieures par rapport à celle du blanc. Ces résultats suggèrent une inhibition de chaque fraction d'*Aspidosperma album* sur la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M.

D'après les résultats obtenus de la polarisation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique, les mêmes conclusions peuvent être faites pour *Aspidosperma album*, à savoir, que le pourcentage d'inhibition augmente avec la concentration massique de la fraction inhibitrice.

La fraction **FA.6** donne des pourcentages d'inhibition sensiblement proches des pourcentages d'inhibition obtenus à 25 mg/L et à 50 mg/L pour les essais effectués sur le totum alcaloïdique brut d'*Aspidosperma album* (figure 4.17). Par conséquent, nous pouvons conclure que la 11-méthoxytubotaïne est l'alcaloïde responsable de l'action inhibitrice de l'extrait alcaloïdique brut d'*Aspidosperma album*.

Tableau 4:7 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice issus de la technique de la SIE de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec addition des concentrations M_{25} et M_{50} des fractions d'*Aspidosperma album*.

Fraction	R_t	n	C_{dc}	E
(mg/L)	($\Omega.cm^2$)		($\mu F.cm^{-2}$)	(%)
1 M HCl	49	0,851	555	/
<i>A. album</i>				
M_{25} FA.1	67	0,857	627	27
M_{50} FA.1	170	0,868	313	71
M_{25} FA.2	52	0,868	618	6
M_{50} FA.2	68	0,916	360	80
M_{25} FA.3	131	0,86	416	63
M_{50} FA.3	240	0,882	486	28
M_{25} FA.4	66	0,863	555	26
M_{50} FA.4	149	0,929	199	67
M_{25} FA.5	77	0,873	553	36
M_{50} FA.5	111	0,935	243	56
M_{25} FA.6	325	0,869	253	85
M_{50} FA.6	391	0,882	123	87

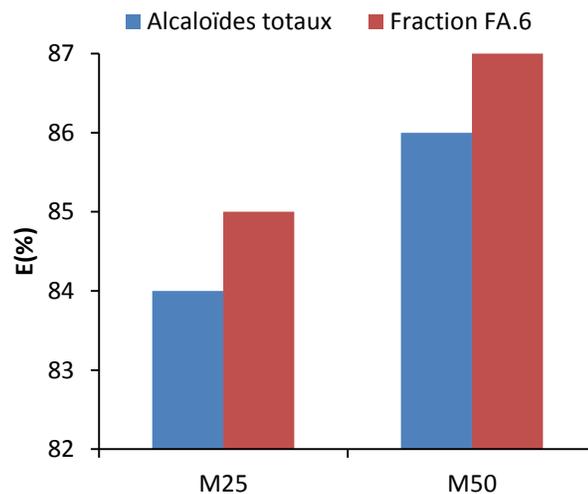


Figure 4.17 : Histogramme de comparaison de l'efficacité inhibitrice obtenue à partir des alcaloïdes totaux (à 25 mg/L et 50 mg/L) et de la fraction F.A.6 (à M_{25} et M_{50}) obtenue d'*Aspidosperma album* à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Afin de confirmer de nouveau que la geissospermine et la 11-méthoxytubotaïwine, sont les alcaloïdes responsables de l'activité inhibitrice de nos extraits; nous avons testé les propriétés inhibitrices d'un mélange contenant l'ensemble de toutes les fractions hormis la fraction **FA.6** (11-méthoxytubotaïwine) d'*Aspidosperma album* et la fraction **F4** (geissospermine) de *Geissospermum laeve*. La figure 4.18 montre les courbes de polarisation obtenues pour les concentrations M_{25} et M_{50} pour nos deux extraits et la figure 4.19 montre les diagrammes Nyquist correspondant. Les tableaux 4.8 et 4.9 regroupent les paramètres électrochimiques obtenus pour chacune des méthodes respectivement.

Les résultats obtenus à partir des courbes de polarisations, montrent que pour les deux extraits et pour les deux concentrations M_{25} et M_{50} , la densité de courant des mélanges est plus faible par rapport au blanc, mais reste supérieure à la densité de courant de la fraction contenant l'alcaloïde majoritaire. Le pourcentage d'inhibition E(%) des mélange des fractions de nos deux extraits reste largement inférieur au pourcentage d'inhibition de la fraction **FA.6** et **F4**.

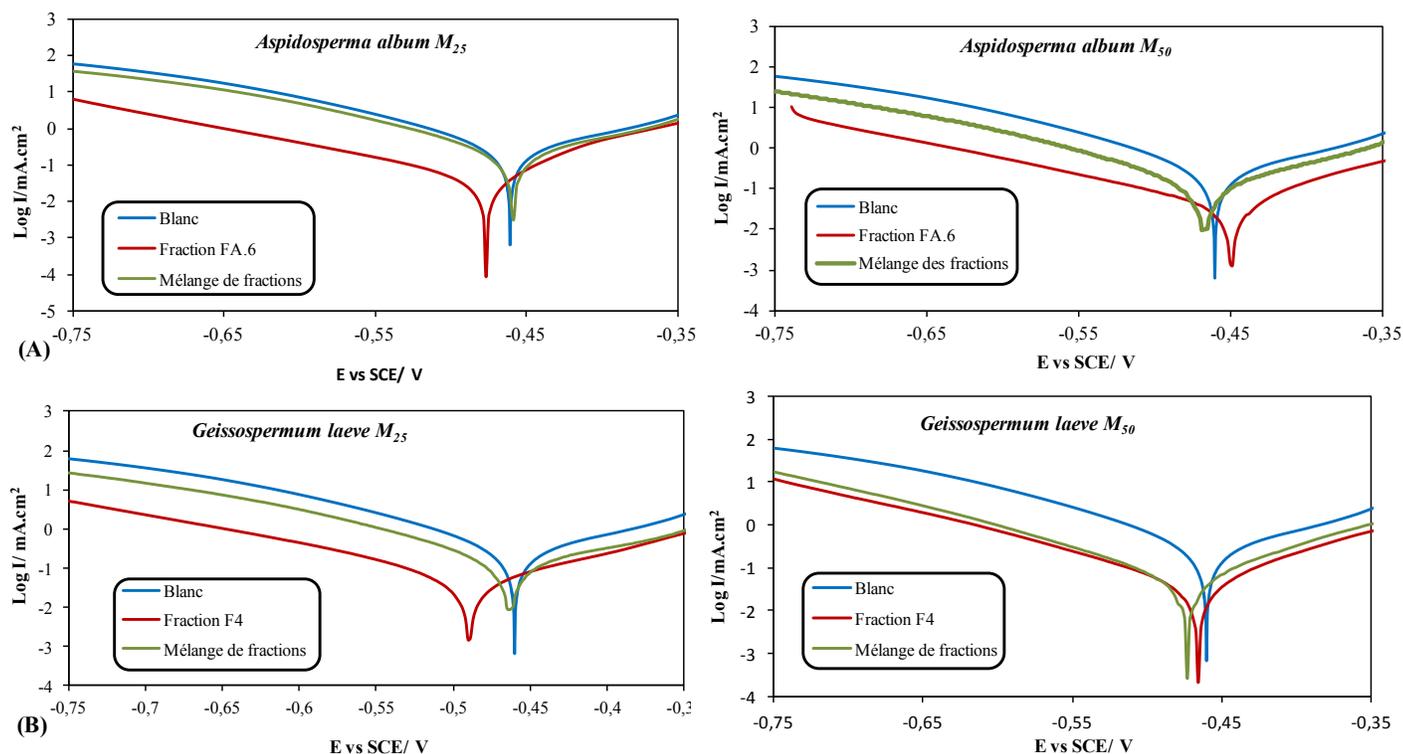


Figure 4.18 : Coubes de polarisation pour l'acier C38 dans la solution HCl 1M de (A) la fraction FA.6 et du mélange de fractions d'*Aspidosperma album* ; (B) de la fraction F4 et du mélange de fractions de *Geissospermum laeve* pour la concentration M_{25} et M_{50} .

Les résultats obtenus en spectroscopie d'impédance électrochimique sont en bon accords avec ceux obtenus par potentiométrie. En effet, les valeurs de R_t des mélanges sont supérieures à celle du blanc mais restent également inférieures à celle de la fraction contenant l'alcaloïde majoritaire pour les deux extraits. Les valeurs de C_{dC} sont également inférieures par rapport au blanc mais restent supérieures à celle de la fraction contenant l'alcaloïde majoritaire.

Ces résultats montrent et permet à nouveau de conclure que l'inhibition de l'extrait brut alcaloïdique d'*Aspidosperma album* et de *Geissospermum laeve* sur la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M est due à la présence de la 11-méthoxytubotaïwine et de la geissospermine respectivement.

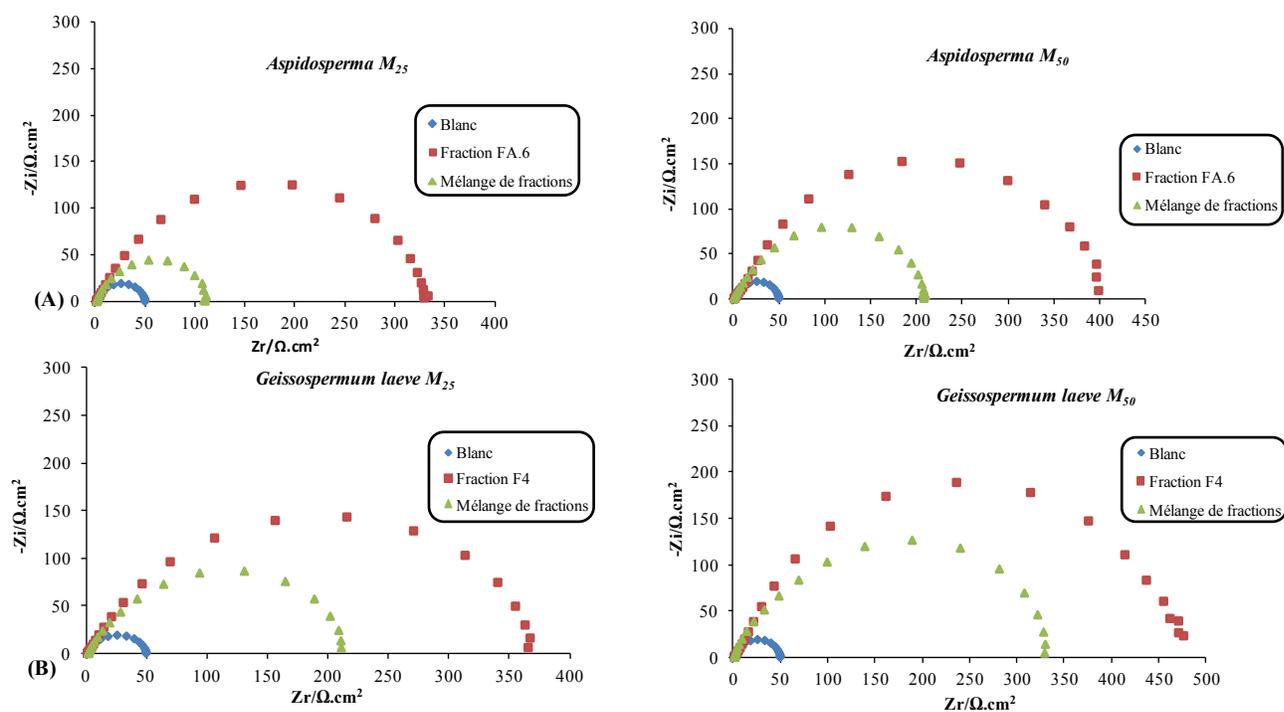


Figure 4.19 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier C38 dans la solution HCl 1M de (A) la fraction FA.6 et du mélange de fractions d'*Aspidosperma album* ; (B) de la fraction F4 et du mélange de fractions de *Geissospermum laeve* pour la concentration M_{25} et M_{50} .

Tableau 4:8 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice issus des courbes de polarisation de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M de la fractions FA.6 et du mélange de fractions d'Aspidosperma album et de la fraction F4 et du mélange de fractions de Geissospermum laeve pour la concentration M₂₅ et M₅₀.

Fraction	E_{corr}	I_{corr}	R_p	E_{Icorr}	E_{Rp}
(mg/L)	(mV/SCE)	($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	($\Omega.\text{cm}^2$)	(%)	(%)
1M HCl	-470	256	66	/	/
A. album					
M ₂₅ FA.6	-476	47	422	81	84
M ₅₀ FA.6	-449	36	496	86	87
M ₂₅ mélange de fractions	-465	159	99	38	33
M ₅₀ mélange de fractions	-475	98	168	62	61
G. laeve					
M ₂₅ F4	-489	36	415	86	84
M ₅₀ F4	-474	34	473	85	86
M ₂₅ mélange de fractions	-473	115	169	55	60
M ₅₀ mélange de fractions	-478	56	236	78	72

Tableau 4:9 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice issus de la spectroscopie d'impédance électrochimique de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M de la fractions FA.6 et du mélange de fractions d'Aspidosperma album et de la fraction F4 et du mélange de fractions de Geissospermum laeve pour la concentration M₂₅ et M₅₀.

Fraction	R_t	n	C_{dc}	E
(mg/L)	($\Omega.\text{cm}^2$)		($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)	(%)
1 M HCl	49	0,851	555	/
A. album				
M ₂₅ FA.6	325	0,869	253	85
M ₅₀ FA.6	391	0,882	123	87
M ₂₅ mélange de fractions	103	0,861	316	38
M ₅₀ mélange de fractions	202	0,875	183	62
G. laeve				
M ₂₅ F4	368	0,861	301	87
M ₅₀ F4	469	0,866	184	90
M ₂₅ mélange de fractions	210	0,855	114	77
M ₅₀ mélange de fractions	320	0,859	80	85

4.5 Mécanisme d'inhibition des molécules majoritaires

La présente étude nous montre clairement, que les alcaloïdes présents dans l'extrait alcaloïdique de *Geissospermum laeve* et d'*Aspidosperma album* inhibent la corrosion de l'acier C38 en milieu acide HCl 1M par l'intermédiaire de l'alcaloïde majoritaire : la geissospermine pour *Geissospermum laeve* et la 11-méthoxytubotaïwine pour *Aspidosperma album*.

De plus, dans la bibliographie, il a été montré qu'en milieu acide, l'inhibition de la corrosion des métaux par les composés organiques est généralement expliquée par leur adsorption. Cette dernière est décrite par deux principaux types : physique ou chimique ; et dépend de la nature et la charge superficielle du métal, de la structure chimique de l'inhibiteur et du type d'électrolyte.

Dans la présente étude, il a été montré par potentiométrie et par spectroscopie d'impédance électrochimique que la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M est diminuée en présence de différentes concentrations de l'extrait alcaloïdique de nos plantes et que cette inhibition augmente avec la concentration de l'extrait. Les résultats montrent clairement que le mécanisme d'inhibition implique le blocage des sites anodiques et cathodiques de la surface de l'acier C38 par des molécules inhibitrices par adsorption. Ces molécules se sont avérées être les alcaloïdes majoritaires de nos deux extraits. Les valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption d'inhibiteurs peuvent fournir des informations précieuses sur le mécanisme d'inhibition. Comme il a été montré, l'augmentation de l'énergie d'activation en présence d'inhibiteur par rapport à l'énergie d'activation du blanc apparente est typique de l'adsorption physique. Le processus d'adsorption physique exige la présence d'une surface métallique électriquement chargée et des espèces chargées dans la solution.

En solution acide, la 11-méthoxytubotaïwine existe sous forme de cations pyrrolidinium ; les amines aromatiques sont moins basiques, $pK_a = 5-6$. Deux formes protonées peuvent être formées selon la figure 4.20.

La forme protonée **2** est préférentiellement obtenue car le doublet de l'azote dans le cas **1** est conjugué avec le système d'électrons π du cycle aromatique et donc moins disponible.

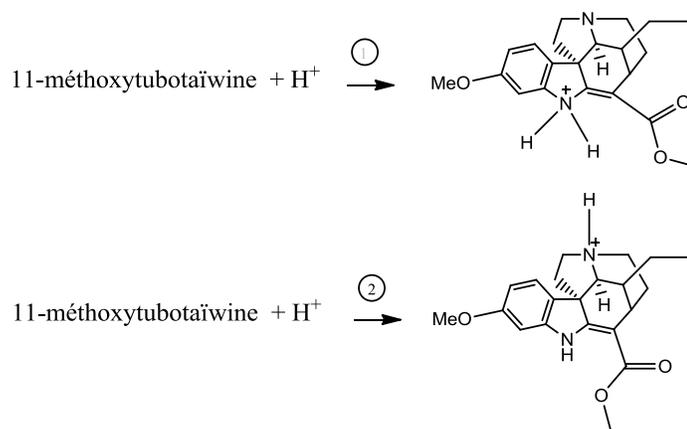
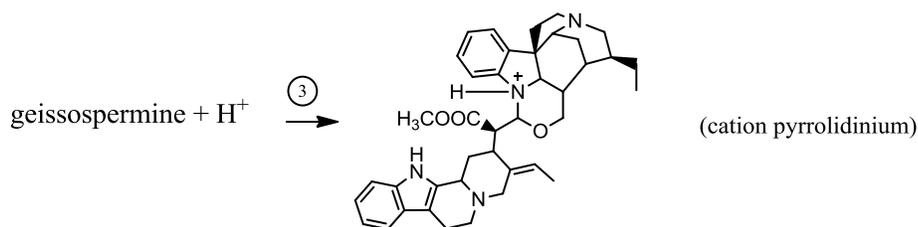
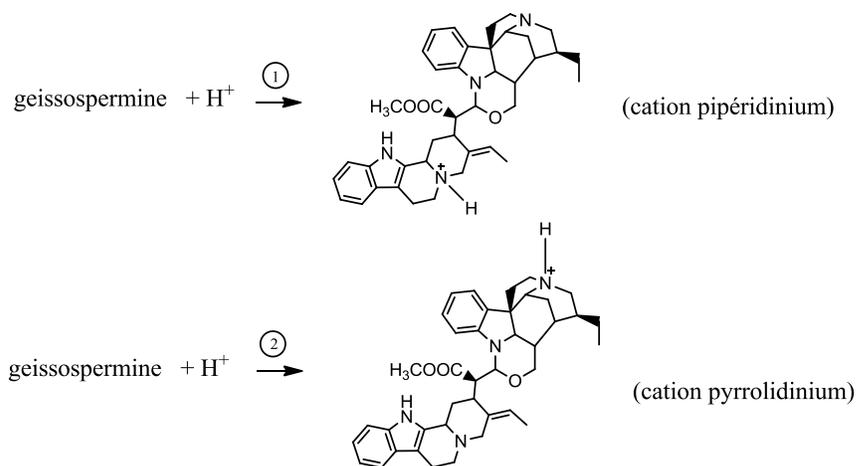


Figure 4.20 : Formes protonées de la 11-méthoxytubotaiwine en milieu acide HCl 1M.

Dans le cas de la geissospermine, quatre formes protonées sont possibles sous forme de cations pipéridinium, pyrrolidinium et iminium (figure 4.21 et 4.23). La quatrième forme protonée résulte de l'atome d'azote se trouvant dans l'hétérocycle pyrrole (figure 4.22) adjacent à un cycle benzénique. La protonation de cet atome d'azote donne l'ion iminium et participe à la



délocalisation des électrons π pour donner plusieurs formes mésomères (figure 4.23).

Figure 4.21 : Formation des cations pyrrolidinium et pipéridinium de la geissospermine en milieu acide HCl 1M.

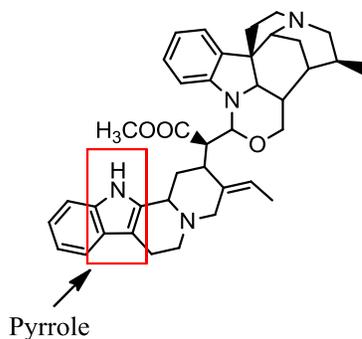


Figure 4.22 : Hétérocycle pyrrole.

La protonation de l'azote du pyrrole met en compétition l'aromaticité et la basicité de la molécule. En effet, si le doublet est neutralisé par un proton H^+ , le cation iminium obtenu est stabilisé mais l'aromaticité est perdue, et, avec elle, son énergie de résonance. De ce fait, la protonation ne se fait pas directement sur l'atome d'azote mais sur le carbone C-2', donnant les formes protonées mésomères suivantes :

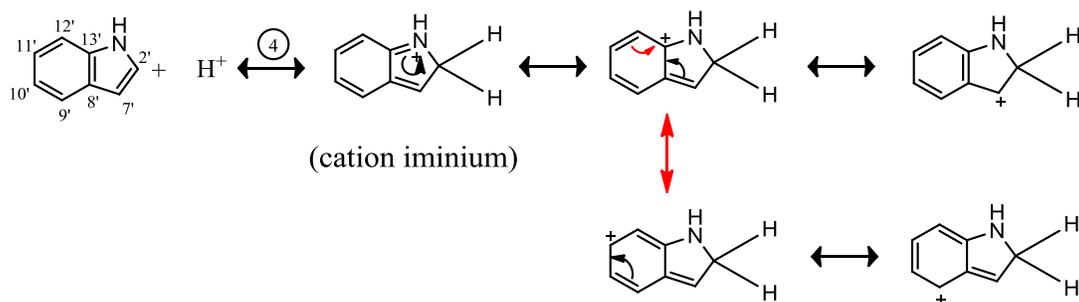


Figure 4.23 : Formes mésomère du cation iminium.

Les formes protonées **1** et **2** sont préférentiellement obtenues pour les mêmes raisons que celle de la 11-méthoxytubotaiwine à savoir que le doublet de l'azote est conjugué avec le système d'électrons π du cycle aromatique et donc moins disponible.

En milieu acide chlorhydrique, l'interaction entre la surface métallique et nos alcaloïdes majoritaires (11-méthoxytubotaïwine et la geissospermine) peut se faire de 2 manières :

-Ces molécules existent sous forme cationique et peuvent interagir avec la surface du métal chargé négativement suite à l'adsorption des ions chlorures « Cl⁻ » sur la surface métallique.

-L'adsorption de ces molécules peut également se produire directement par l'intermédiaire de liaisons « donneur-accepteur » entre les électrons π (composés hétérocycliques et hétéroatomes) et les orbitales « d » vacantes des atomes du fer.

D'une part, la présence du cycle iminium dans la geissospermine engendre un effet mésomère qui donne plusieurs formes cationiques et dans le cas de la 11-méthoxytubotaïwine aucune forme mésomère n'est observée. Ces formes cationiques favorisent plus l'adsorption de la geissospermine que la 11-méthoxytubotaïwine. Et d'autre part, la geissospermine possède plus de centres actifs que la 11-méthoxytubotaïwine qui contribuent à l'adsorption par l'intermédiaire de liaisons « donneur-accepteur » entre les électrons des doublets libres et le métal. Cela peut expliquer les efficacités inhibitrices légèrement plus élevées obtenues pour la geissospermine à 25 °C.

4.6 Références bibliographiques

- [1] A. Ostovari, S.M. Hoseinieh, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1935.
- [2] P. B. Raja, M. G. Sethuraman, *Mater corros.* 60 (2009) 22.
- [3] J. Stoöckigt, Y. Sheludko, M. Unger, I. Gerasinmenko, H. Warzecha, D. Stoöckigt, *J. Chromatogr. A*, 967 (2002) 85.
- [4] R. Goutarel, M. Païs, *Tetrahedron Lett.* 14 (1978) 1235.
- [5] F.Mbenkui, M.H. Grace, M.A. Lila, *J. Chromatogr. B*, 885-886 (2012) 83.
- [6] N.M. Pérez, F.B. Torrico, A. Morales, *J. Ethnopharmacol.* 143 (2012) 599.

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans l'acide chlorhydrique 1M par les alcaloïdes issus de deux plantes de la flore de Guyane : *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve*. Biodégradables et respectueux de l'environnement, les alcaloïdes sont des candidats potentiels à la protection d'aciers en milieu acide.

La démarche pour étudier les propriétés inhibitrices des alcaloïdes extraits de nos deux plantes s'est articulée autour de deux axes principaux.

Le premier a été consacré à l'évaluation du pouvoir inhibiteur des extraits alcaloïdiques bruts sur l'acier C38 en milieu HCl 1M. Pour ce faire, l'influence de la concentration, du temps d'immersion et de la température sur les processus de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur a été étudiée par des mesures électrochimiques (courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique). Des analyses de surface ont également été réalisées par l'intermédiaire de la microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE).

Les résultats obtenus sur l'influence de la concentration montrent qu'un maximum d'efficacité est obtenu pour une concentration de 100 mg/L, avec un pourcentage de 90 % pour l'extrait *Aspidosperma album* et de 92% pour *Geissospermum laeve*. Les courbes de polarisation ont montré une diminution de la densité des courants anodique et cathodique en fonction de la concentration. Les diagrammes d'impédance ont montré qu'il s'agit d'un processus de transfert de charges sur une surface hétérogène pour toutes les concentrations étudiées. Les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive, généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charges à l'interface métal/électrolyte. L'amplitude des diagrammes est affectée par la variation de la concentration, en effet, la taille de la boucle capacitive augmente avec l'augmentation de la concentration.

L'effet du temps d'immersion a également été réalisé, cette étude effectuée pour une concentration de 50 mg/L a permis d'avoir des informations sur la stabilité de la couche inhibitrice formée sur la surface métallique. La résistance de transfert de charge augmente jusqu'à 16 heures pour l'extrait *Aspidosperma album* et jusqu'à 24 heures pour *Geissospermum laeve*. Au-delà, la diminution de la résistance de transfert de charge a été observée. Cette diminution est due à la désorption des molécules à la surface du métal. Ces résultats ont confirmé la stabilité de

nos extraits qui peuvent ainsi être utilisés comme inhibiteur temporaire de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1M.

Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 25-55 °C. Ils ont montrés que l'augmentation de la température induit une diminution de l'activité inhibitrice notamment pour l'extrait *Geissospermum laeve*, pour qui la température de 55 °C semble être critique. En effet, pour une concentration de 100 mg/L, le pouvoir protecteur de 92% à 25 °C n'est plus que de 46% à 55 °C. *Aspidosperma album* a vu son pouvoir protecteur augmenter entre 25 et 35 °C, passant de 90% à 92%. Au delà de cette température, les pouvoirs protecteurs sont diminués. De plus, le tracé des différentes isothermes (Langmuir, Temkin et Frumkin) a montré que l'adsorption des alcaloïdes obéit à l'isotherme de Langmuir pour nos deux extraits. Ce modèle suppose que l'adsorption est monomoléculaire et que les interactions entre particules absorbées sont négligeables. Cette étude a également permis de mettre en évidence la physisorption des molécules alcaloïdiques sur la surface à travers plusieurs paramètres thermodynamiques : l'énergie d'activation (E_a) du processus de dissolution de l'acier qui est plus élevée en présence de l'inhibiteur ; les valeurs positives de l'enthalpie d'activation (ΔH_a°) et les valeurs élevées de l'entropie d'activation (ΔS_a°). La diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température suggère également la physisorption des molécules alcaloïdiques.

Les observations par microscopie à balayage (MEBE) confirment la présence d'une couche protectrice formée sur la surface de l'acier C38 pour nos deux extraits.

Le deuxième volet du présent travail a été consacré à l'isolement de ou des alcaloïdes responsables de l'activité inhibitrice de nos deux extraits dans le but de remonter aux mécanismes d'adsorption. Pour ce faire, nous avons tenté dans un premier temps de fractionner les extraits alcaloïdiques par flash chromatographie pour *Aspidosperma album* et par chromatographie de partage centrifuge (CPC) pour *Geissospermum laeve*. La complexité du mélange alcaloïdique nous a uniquement permis d'isoler l'alcaloïde majoritaire de chacun des extraits et d'obtenir des fractions certes différentes mais encore complexes.

De ce faite, l'activité inhibitrice n'a été vérifiée qu'au stade de fractionnement pour nos deux extraits. Les tests électrochimiques effectués sur les différentes fractions ont révélé que les fractions contenant l'alcaloïde majoritaire présentaient une efficacité inhibitrice presque similaire

à l'extrait alcaloïdique brut de départ. Cette étude a donc révélé que l'activité inhibitrice des nos deux extraits était principalement due à leur alcaloïde majoritaire.

Finalement, ce travail nous a permis de mettre en valeurs les propriétés inhibitrices des alcaloïdes de deux essences guyanaises avec des pourcentages d'inhibition similaires voire plus élevés que ceux que l'on retrouve dans la littérature.

Les perspectives intéressantes de ce travail seraient :

-D'élargir le champ d'étude à d'autres familles de métabolites primaires et secondaires tel que les flavonoïdes et les tannins mais en améliorant les méthodes d'extraction par des méthodes plus douces et propres. C'est-à-dire une méthode d'extraction faisant appel à des solvants d'extractions moins toxiques tels que l'eau et l'éthanol. Cela permettrait, d'une part, de réduire ou d'éliminer l'usage ou la formation de substances chimiques dangereuses et d'autre part, de trouver des substituts naturels et biocompatibles aux actuelles molécules particulièrement toxiques.

-D'utiliser ces extraits naturels comme additifs anticorrosifs pour peintures base aqueuse. En effet, l'utilisation de ces extraits naturels permettrait de rompre avec les moyens de protection classique utilisés dans les peintures industrielles bases aqueuses (résine acrylate ou alkyde). Ils permettraient de supprimer les métaux lourds tels que le zinc présents dans les additifs actuels et leur dissémination progressive dans l'environnement

Table des figures

Figure 1.1: Les différents processus se déroulant à l'interface lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide.....	15
Figure 1.2: Formation des couches barrières (A) cathodiques et (B) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [14].	17
Figure 1.3: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	18
Figure 1.4 : Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.	26
Figure 1.5 : Structures moléculaires des substances chimiques extraites de <i>Eugenia caryophyllata</i> : (A) eugénol et (B) Acétyleugénol.	30
Figure 1.6 : Structure moléculaire de la davanone extrait de l' <i>Artemisia</i>	31
Figure 1.7 : Structure moléculaire du précurseur commun, la strictosidine (A), issue de la condensation de la tryptamine(B) et de la sécologanoside (C).	34
Figure 1.8 : Structure moléculaire de la brucine.....	36
Figure 1.9 : Structure moléculaire de la berbérine.....	37
Figure 1.10 : Structure moléculaire de l'harmane.	37
Figure 2.1 : Schéma du protocole d'extraction des alcaloïdes totaux.	46
Figure 2.2 : Photographie d'une colonne de 200 mL d'un appareil FastCPC (A) et détail d'un des disques constitutifs de la colonne (B) [3].	49
Figure 2.3 : Représentation schématique du mode ascendant et descendant en CPC adapté d'après Toribio [3].	50

Figure 2.4 : Le dispositif utilisé: (A) schéma de principe d'un montage à 3 électrodes, ET : électrode de travail, ER : électrode de référence et CE : contre électrode ; (B) détail de la cellule électrochimique du laboratoire ; (C) vue d'ensemble de l'expérimentation multivoies incluant le potentiostat et l'ordinateur.57

Figure 2.5 : Courbe Intensité-potential en échelle linéaire (contrôle par un processus de transfert de charge) ; en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique. ...58

Figure 2.6 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel. .59

Figure 2.7 : Détermination de la résistance de polarisation..... 60

Figure 2.8 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale..... 61

Figure 2.9 : Schéma d'une fonction de transfert..... 62

Figure 2.10 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence..... 64

Figure 2.11 : Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion). 65

Figure 2.12 : Déphasage n observé au niveau du diagramme de Nyquist : (A) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible ; (B) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques. 66

Figure 2.13 : Inhomogénéités à la surface de l'acier observées après immersion de l'électrode dans l'électrolyte. 67

Figure 2.14 : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface métal/électrolyte lors de l'adsorption d'un film inhibiteur (transfert de charge)..... 67

Figure 2.15 : Photographie du microscope électronique à balayage environnemental du L3MA. 68

2.16 : Schéma explicatif du principe physique de la microscopie électronique à balayage.	69
Figure 2.17 : Micrographie de la surface de l'acier C 38 après attaque au « nital », révélant les deux phases en présence (x1000).....	71
Figure 3.1 : Parcelles de forêt aménagées par l'ONF (2006)	78
Figure 3.2 : Diagramme de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1 M sans et avec une concentration en extraits alcaloïdiques de 100 mg/L de Ga, Pa, Pp, Zr, Cr et GgL.	84
Figure 3.3 : Diagramme de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1 M sans et avec une concentration en extraits alcaloïdiques de 100 mg/L de Aa, Gg, SL, , Xn, Ma, Js, Rf, et GL.	85
Figure 3.4 : (A) Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple ; (B) Modèle du circuit équivalent utilisés pour l'interface acier/ HCl 1M et l'interface acier/ HCl 1M + extraits alcaloïdiques.....	85
Figure 3.5 : Exemple en représentation de Nyquist d'un diagramme expérimental et ajusté relative à l'interface de l'acier C38 dans une solution HCl 1M+ 100 mg/L en alcaloïdes totaux pour l'extrait <i>Geissospermum laeve</i> (GL), avec (A) : effectué avec le circuit électrique de Randles et (B) effectué avec le circuit électrique contenant la « CPE ».....	86
Figure 3.6 : Récapitulatif de la démarche expérimentale de la phase screening.	87
Figure 3.7 : Alcaloïdes présents dans les écorces d' <i>Aspidosperma album</i>	89
Figure 3.8 : Alcaloïdes présents dans les écorces d' <i>Aspidosperma album</i>	89
Figure 3.9 : Alcaloïdes isolés dans les écorces de <i>Geissospermum laeve</i>	90
Figure 3.10 : Alcaloïdes isolés dans les écorces de <i>Geissospermum laeve</i>	91
Figure 3.11 : Suivi du potentiel de corrosion de l'acier C38 en présence de différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu HCl 1M : (A) <i>Aspidosperma album</i> , (B) <i>Geissospermum laeve</i>	92

Figure 3.12 : Courbes de polarisation de l'acier C38 dans HCl 1M obtenues à 25°C sans et avec addition de l'inhibiteur à des concentrations allant de 10 mg/L à 100 mg/L : (A) *Aspidosperma album*, (B) *Geissospermum laeve*.....93

Figure 3.13 : Exemple des courbes de polarisation de la partie anodique de l'acier C38, obtenue à 25°C dans HCl 1 M en présence des alcaloïdes totaux de *Geissospermum laeve* à différentes concentrations, montrant le phénomène de désorption de l'inhibiteur vers -330 mV vs ECS.....97

Figure 3.14 : Courbes de variations de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration tracées à partir des valeurs de Rp.97

Figure 3.15 : Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1M contenant différentes concentrations en alcaloïdes totaux pour (A) *Aspidosperma album* et (B) *Geissospermum laeve*.
.....98

Figure 3.16 : Exemple de diagramme de Bode pour l'acier C38 en milieu HCl 1M obtenu pour une concentration de 50 mg/L en alcaloïdes totaux pour (A) *Geissospermum laeve* et (B) *Aspidosperma album*.100

Figure 3.17 : Diagramme de Nyquist expérimental et ajusté pour l'interface de l'acier C38 dans une solution HCl 1M + 100 mg/L en alcaloïdes totaux pour (A) *Aspidosperma album* et (B) *Geissospermum laeve*.100

Figure 3.18 : Histogramme de comparaison des efficacités inhibitrices obtenues à partir de la polarisation (calculées à partir de I_{corr}) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour (A) *Aspidosperma album* et pour (B) *Geissospermum laeve*.....102

Figure 3.19 : Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 dans une solution HCl 1M + 50 mg/L d'alcaloïdes totaux d'*Aspidosperma album* en fonction du temps d'immersion.104

Figure 3.20 : Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 dans une solution HCl 1M + 50 mg/L d'alcaloïdes totaux de *Geissospermum laeve* en fonction du temps d'immersion.....104

Figure 3.21 : Diagrammes de Bode de l'acier C38 dans une solution HCl 1M + 50 mg/L d'alcaloïdes totaux en fonction du temps d'immersion pour <i>Aspidosperma album</i>	105
Figure 3.22 : Diagrammes de Bode del'acierC38 dans une solution HCl 1M + 50 mg/L d'alcaloïdes totaux en fonction du temps d'immersion pour <i>Geissospermum laeve</i>	106
Figure 3.23 : Variation de la résistance de transfert de charge (R_t) en fonction du temps d'immersion.	106
Figure 3.24 : Variation de l'efficacité inhibitrice E(%) pour une concentration de 50 mg/L en alcaloïdes totaux en fonction du temps d'immersion.	108
Figure 3.25 : Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 en milieu HCl 1M à différentes températures.	110
Figure 3.26 Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 en milieu HCl 1M+ 100 mg/L d'extrait alcaloïdique d' <i>Aspidosperma album</i> à différentes températures.....	110
Figure 3.27 : Diagrammes de Nyquist de l'acier C38 en milieu HCl 1M+ 100 mg/L d'extrait alcaloïdique de <i>Geissospermum laeve</i> à différentes températures..	111
Figure 3.28 : Circuit électrique modélisant les diagrammes Nyquist présentant une boucle capacitive et une boucle inductive	111
Figure 3.29 : Coubes de polarisation pour l'acier C38 dans la solution HCl à différentes températures.	115
Figure 3.30 : Coubes de polarisation pour l'acier C38 dans la solution HCl + 100 mg/L d'extrait alcaloïdique d' <i>Aspidosperma album</i> à différentes températures.	115
Figure 3.31 : Coubes de polarisation pour l'acier C38 dans la solution HCl + 100 mg/L d'extrait alcaloïdique de <i>Geissospermum laeve</i> à différentes températures.	116
Figure 3.32 : Isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin de l'acier C38 dans HCl 1 M en présence des alcaloïdes totaux d' <i>Aspidosperma album</i> (obtenues à partir de la SIE et de la LP) à 25 °C.	120

Figure 3.33 : Isotherme d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin de l'acier C38 dans HCl 1 M en présence des alcaloïdes totaux de <i>Geissospermum laeve</i> (obtenues à partir des valeurs de la SIE et de la LP) à 25 °C.	121
Figure 3.34 : Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier pour HCl 1M et pour les différentes concentrations de l'extrait <i>Aspidosperma album</i>	123
Figure 3.35 : Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier pour HCl 1M et pour les différentes concentrations de l'extrait <i>Geissospermum laeve</i> ...	124
Figure 3.36 : Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier pour HCl 1M et pour les différentes concentrations de l'extrait <i>Aspidosperma album</i>	125
Figure 3.37 : Droites d'Arrhenius calculées à partir de la densité du courant de corrosion de l'acier pour HCl 1M et pour les différentes concentrations de l'extrait <i>Geissospermum laeve</i> ...	125
Figure 3.38 : Micrographie (MEBE) de la surface de l'acier, (A) avant immersion et (B) après 3 h d'immersion à 25 °C dans HCl 1M.	127
Figure 3.39 : Micrographie (MEBE) de la surface de l'acier, après 3 h d'immersion à 25 °C dans HCl + 100 mg/L d'extrait alcaloïdique pour (A) <i>Aspidosperma album</i> et (B) <i>Geissospermum laeve</i>	127
Figure 3.40 : Spectres EDX de la surface de l'acier C38 (A) avant immersion et (B) après immersion dans HCl 1M à 25 °C.	128
Figure 3.41 : Spectre EDX de la surface de l'acier C38 à 25 °C après immersion dans HCl 1M en présence de 100 mg/L d'extrait alcaloïdique (A) d' <i>Aspidosperma album</i> et (B) de <i>Geissospermum laeve</i>	128
Figure 4.1 : Fractogrammes des fractions obtenues de l'extrait brut alcaloïdique de <i>Geissospermum laeve</i> par CPC (élution : CH ₂ Cl ₂ /MeOH (95:5) + 200 µL de NH ₄ OH) ; (A) révélation au réactif de Dragendorff ; (B) observation UV à 365 nm.....	140

Figure 4.2 : Schéma de fractionnement des alcaloïdes totaux de <i>Geissospermum laeve</i> par CPC.	141
Figure 4.3 : Fractogramme des fractions obtenues de F3 par CPC (élution : Toluène/MeOH (95:5) + 200 µL de NH ₄ OH) ; observation UV à 254 nm.	142
Figure 4.4 : Profil chromatographique à 320 nm des fractions F3.1 et F3.2 (analysées par LC-UV(DAD)-ESIMS en utilisant une source d'ionisation ESI en mode positif).	142
Figure 4.5 : Profil chromatographique à 310 nm des fractions F3.3 et F3.6 (analysées par HPLC-UV(DAD)- ESIMS en utilisant une source d'ionisation ESI en mode positif).	143
Figure 4.6 : A) Profil chromatographique à 320 nm analysé par LC-UV(DAD)-ESIMS du composé A et (B) Spectre de masse ESI ⁺ du composé A.	144
Figure 4.7 : Schéma du fractionnement par chromatographie flash sur l'extrait brut alcaloïdique d' <i>Aspidosperma album</i>	147
Figure 4.8 : Fractogrammes des fractions obtenues de l'extrait brut alcaloïdique d' <i>Aspidosperma album</i> par flash chromatographie (élution : CH ₂ Cl ₂ /MeOH / (95:5)) ; (A) observation de l'ensemble des fractions à 365 nm; (B) observation à 254 nm des 2 fractions principales F.A.3 et F.A.6, avec FB= fraction brut de départ.	147
Figure 4.9 : Profil chromatographique à 254 nm des fractions FA.1 à FA.3 analysées par HPLC-UV(DAD)-ESIMS en utilisant une source d'ionisation ESI en mode positif.	148
Figure 4.10 : Profil chromatographique à 254 nm des fractions FA.4 et FA.6 analysées par HPLC-UV(DAD)-ESIMS en utilisant une source d'ionisation ESI en mode positif.	149
Figure 4.11 : spectre de masse ESI ⁺ du composé B.	151
Figure 4.12 : Coubes de polarisation pour l'acier C38 dans la solution HCl 1M des différentes fractions de <i>Geissospermum laeve</i> pour les concentrations (A) M ₂₅ et (B) M ₅₀	154

Figure 4.13 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier C38 dans la solution HCl 1M des différentes fractions de *Geissospermum laeve* pour les concentrations (A), (B), (C) M₂₅ et (D), (B) M₅₀. 156

Figure 4.14 : Histogramme de comparaison de l'efficacité inhibitrice obtenue à partir des alcaloïdes totaux (à 25 mg/L et 50 mg/L) et de la fraction F4 (à M₂₅ et M₅₀) obtenue de *Geissospermum laeve* à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique. 158

Figure 4.15 : Coubes de polarisation pour l'acier C38 dans la solution HCl des différentes fractions d'*Aspidosperma album* pour la concentration (A) M₂₅ et (B) M₅₀. 158

Figure 4.16 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier C38 dans la solution HCl des différentes d'*Aspidosperma album* pour la concentration (A) M₂₅ et (B) M₅₀. 160

Figure 4.17 : Histogramme de comparaison de l'efficacité inhibitrice obtenue à partir des alcaloïdes totaux (à 25 mg/L et 50 mg/L) et de la fraction F.A.6 (à M₂₅ et M₅₀) obtenue d'*Aspidosperma album* à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique. 161

Figure 4.18 : Coubes de polarisation pour l'acier C38 dans la solution HCl 1M de (A) la fraction FA.6 et du mélange de fractions d'*Aspidosperma album* ; (B) de la fraction F4 et du mélange de fractions de *Geissospermum laeve* pour la concentration M₂₅ et M₅₀. 162

Figure 4.19 : Diagrammes de Nyquist pour l'acier C38 dans la solution HCl 1M de (A) la fraction FA.6 et du mélange de fractions d'*Aspidosperma album* ; (B) de la fraction F4 et du mélange de fractions de *Geissospermum laeve* pour la concentration M₂₅ et M₅₀. 163

Figure 4.20 : Formation des cations pyrrolidinium de la 11-méthoxytubotaïwine en milieu acide HCl 1M. 166

Figure 4.21 : Formation des cations pyrrolidinium et pipéridinium de la geissospermine en milieu acide HCl 1M. 167

Figure 4.22 : Hétérocycle pyrrole. 167

Figure 4.23 : Formes mésomères du cation iminium. 167

Liste des tableaux

Tableau 1:1 : Exemples d'inhibiteurs utilisés pour la protection de l'acier en milieu HCl...27	27
Tableau 1:2 : Structure chimique des principaux groupes et squelettes d'alcaloïdes indoliques.....35	35
Tableau 2:1 : Mise en œuvre du pH-zone refining en fonction de la nature des analytes à séparer.52	52
Tableau 2:2 : Composition massique de l'acier C38.70	70
Tableau 3:1 : Rendements obtenus pour l'extraction alcaloïdique.....83	83
Tableau 3:2 : Paramètres électrochimiques, taux d'efficacité inhibitrice et facteur d'erreur de l'ajustement χ^2 de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M par addition de 100 mg/L des extraits alcaloïdiques totaux des plantes sélectionnées.86	86
Tableau 3:3 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en inhibiteurs.95	95
Tableau 3:4 Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec addition de différentes concentrations en alcaloïdes totaux.101	101
Tableau 3:5 : Concentration optimale et pourcentage d'inhibition de différents extraits de plantes.....103	103
Tableau 3:6 : Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de l'acier C38 dans HCl 1M + 50 mg/L d'alcaloïdes totaux en fonction du temps d'immersion.....107	107
Tableau 3:7 : Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de l'acier dans HCl 1M avec et sans addition d'extrait <i>Aspidosperma album</i> à différentes températures.113	113
Tableau 3:8 : Paramètres électrochimiques obtenus par S.I.E de l'acier dans HCl 1M avec et sans addition d'extrait <i>Geissospermum laeve</i> à différentes températures.114	114

Tableau 3:9 : Paramètres électrochimiques obtenus par LP de l'acier dans HCl 1M avec et sans addition d'extrait <i>Aspidosperma album</i> à différentes températures.....	117
Tableau 3:10 : Paramètres électrochimiques obtenus par LP de l'acier dans HCl 1M avec et sans addition d'extrait <i>Geissospermum laeve</i> à différentes températures.....	118
Tableau 3:11 : Paramètres thermodynamiques de l'acier C38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait <i>Aspidosperma album</i> et <i>Geissospermum laeve</i>	126
Tableau 3:12 : Pourcentage massique des différents éléments issus de l'analyse EDX de la surface de l'acier C38 en milieu HCl 1M en présence de 100 mg/L d'extrait alcaloïdique pour <i>Aspidosperma album</i> et <i>Geissospermum laeve</i>	129
Tableau 4:1 : Déplacements chimiques (δ) du proton ^1H et ^{13}C dans le CD_3OD du composé A.....	145
Tableau 4:2 : Déplacements chimiques (δ) du proton ^1H et ^{13}C dans le CD_3OD du composé B.....	150
Tableau 4:3 : Récapitulatif des pourcentages massiques et des concentrations massiques testées pour chaque fraction.....	152
Tableau 4:4 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice issus de la technique de polarisation de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec addition des concentrations M_{25} et M_{50} des fractions de <i>Geissospermum laeve</i>	155
Tableau 4:5 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice issus de la technique de SIE de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec addition des concentrations M_{25} et M_{50} des fractions de <i>Geissospermum laeve</i>	157
Tableau 4:6 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice issus de la technique de polarisation de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec addition des concentrations M_{25} et M_{50} des fractions d' <i>Aspidosperma album</i>	159

Tableau 4:7 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice issus de la technique de la SIE de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M sans et avec addition des concentrations M₂₅ et M₅₀ des fractions d'*Aspidosperma album*. 161

Tableau 4:8 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice issus des courbes de polarisation de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M de la fractions FA.6 et du mélange de fractions d'*Aspidosperma album* et de la fraction F4et du mélange de fractions de *Geissospermum laeve* pour la concentration M₂₅ et M₅₀..... 164

Tableau 4:9 : Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice issus de la spectroscopie d'impédance électrochimique de la corrosion de l'acier C38 dans HCl 1M de la fractions FA.6 et du mélange de fractions d'*Aspidosperma album* et de la fraction F4et du mélange de fractions de *Geissospermum laeve* pour la concentration M₂₅ et M₅₀..... 164