Université des Antilles et de la Guyane

Institut d'Enseignement Supérieur de la Guyane

École doctorale pluridisciplinaire :
Santé, Environnement et Sociétés dans les Amériques

Thèse pour le doctorat en **Chimie**

SUEDILE Fabienne

Extraction, caractérisation et étude électrochimique de molécules actives issues de la forêt amazonienne pour la protection du zinc contre la corrosion

Sous la direction de Christophe ROOS

Soutenue le 30 Septembre 2014 à Cayenne

N : 2014AGUY0745

Jury :

Charafeddine JAMA, Professeur des Universités, ENSC Lille,	Rapporteur
Emmanuel ROCCA, Maître de Conférences HDR, Université de Lorraine,	Rapporteur
Patrick FIEVET, Professeur des Universités, Université Franche-Comté,	Examinateur
Odile MARCELIN FRANCOIS HAUGRIN, Maître de Conférences, Université Antilles-Guyane,	Examinatrice
Mounim LEBRINI, Maître de Conférences, Université Antilles-Guyane	Co-directeur de thèse
Christophe ROOS, Professeur des Universités, Université Antilles-Guyane,	Directeur de thèse

Keep the Faith,

Because it's just a matter of time

Before your confidence will win out

Believe in yourself

No matter what it's going take

You can be a winner

But you got to keep the Faith…

MJ

Remerciements

Je tiens à remercier les Membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail. J'espère qu'il ne sera pas trop pénible pour vous d'effectuer cette tâche.

J'aimerais ensuite remercier monsieur Christophe ROOS, mon directeur de thèse, sans qui tout cela n'aurait pas été possible. Instigateur de ma venue en Guyane, il a également été le soutien de tout temps et surtout des dernière marches à gravir.

La personne suivante que je tiens à remercier est monsieur Mounim LEBRINI, co-directeur de cette thèse. Soutien théorique et technique de ce travail, il m'a permis de sortir de moi-même.

Un immense merci à madame Alice AMBOUILLE, poteau-mitan du laboratoire, sans qui l'ambiance n'aurait jamais été ce qu'elle est.

Un grand merci à Pierre-Alain BLANDINIERES qui a toujours été là pour moi. Manips, Informatique, Chauffeur, Porteur, Mécano, Humoriste. Sans toi, je n'aurais jamais survécu à cette thèse.

Je souhaite également remercier l'ensemble des Doctorants (passés et présents) qui ont partagé mon bureau durant ces trois ans. Des univers bien différents mais toujours de franches rigolades.

Je voudrais remercier l'ensemble des Membres du L3MA, de l'UMR ECOFOG, de l'UAG ainsi que Pierre SILLAND pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter au cours de cette thèse.

Enfin, mes Parents sans qui je ne serais pas arrivée jusque là. Vous avez toujours été derrière moi à me pousser, me soutenir, me questionner afin que j'aille le plus loin possible. Et le reste de ma Famille et mes amis qui ont toujours été présents. Merci à vous tous de m'avoir entourée de vos conseils, prières et vives recommandations.

Résumé

L'objectif de cette thèse est de s'intéresser à la chimie des substances naturelles (extraction et caractérisation des molécules issues des forêts de Guyane) et d'étudier des extraits ou familles de molécules naturelles ayant des propriétés inhibitrices de la corrosion du zinc. Dans la première partie du document, un screening de plantes a été effectué. Celles dont les extraits ont présenté les propriétés inhibitrices les plus intéressantes - la *Mansoa alliaceae* et la *Bagassa guianensis* - ont été sélectionnées parmi les 11 plantes étudiées. Dans la seconde partie du document, différentes techniques électrochimiques ont été utilisées- la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et la polarisation linéaire (PL) - afin de calculer les taux d'inhibition et de remonter aux mécanismes réactionnels caractérisant l'inhibition. Ainsi, le rôle des paramètres tels que le mode d'extraction et le milieu corrosif (ASTM et NaCl 3%) sur le taux d'inhibition ont été étudiés. Ces travaux ont débouché sur de nombreux résultats expérimentaux nouveaux et notamment un modèle dynamique prenant en compte l'efficacité de l'inhibiteur en fonction de sa concentration dans le milieu.

Mots-clés : électrochimie, reflux, UAE, inhibiteur de corrosion, zinc, *Mansoa alliaceae, Bagassa guianensis.*

Abstract

The objective of this thesis is to focus on the chemistry of natural substances (extraction and characterization of molecules from forests of French Guiana) and to study extracts or families of natural molecules with inhibiting properties of zinc corrosion. In the first part of the document, a screening of plants was made. Those whose extracts have shown the most interesting potential inhibitors - the *Mansoa alliaceae* and *Bagassa guianensis* - were selected among the 11 plants studied. In the second part of the paper, different electrochemical techniques were used - the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and linear polarization (LP) - to calculate the inhibition rate and to understand the reaction mechanisms characterizing the inhibition. Thus, the role of parameters such as the method of extraction and the corrosive medium (ASTM and NaCl 3%) on the inhibition rate were studied. This work has led to many new experimental results including a dynamic model taking into account the effectiveness of the inhibitor according to its concentration in the medium.

Keywords: electrochemistry, reflux, UAE, corrosion inhibitor, zinc, *Mansoa alliaceae, Bagassa guianensis*.

Liste des abréviations

AA *Aspidosperma Album*

ACN Acétonitrile

ASTM American Society for Testing and Materials

BG *Bagassa Guianensis*

BUS Bain à ultrasons

C_{dl} double layer capacitance/ capacité double couche

CPE constant phase element/ élément constant de phase

EVT Potential versus time/ Potentiel en fonction du temps

f fréquence

GL *Geissospermum Laeve*

GH *Gustavia Hexapetala*

h heure

HPLC High Performance Liquid Chromatography/ chromatographie liquide haute performance

Hz Hertz

IPP Isoprène pyrophosphate

IR Infrarouge

LP Linear polarisation/ polarisation linéaire

M mole par litre

MA *Mansoa alliacea*

MO Micro-ondes

PA *Potalia Amara*

PEIS Potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy/ spectroscopie d'impédance électrochimique en mode potentiostatique

RF *Rolandra Fruticosa*

RMN Nuclear magnetic resonance/ Résonnance Magnétique Nucléaire

Rp Polarization resistance. Résistance de polarisation

RP-HPLC Reverse Phase High Performance Liquid Chromatography, chromatographie liquide haute performance en phase inverse

SL *Solanum leucocarpon*

TG *Tapirira Guianensis*

TV *Trigonia Villosa*

UAE Ultrasound assisted extraction/ extraction assistée par ultrasons

UV Ultraviolet

ZR *Zanthoxylum Rhofolium*

Table des matières

INTRODUCTION **12**

CHAPITRE 1. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE **15**

1. La Corrosion – Définitions et Généralités *15*

2. La lutte contre la corrosion *20*

3. La corrosion du zinc *33*

4. Conclusion *39*

CHAPITRE 2. MATERIELS ET METHODES **40**

1. Introduction *40*

2. Préparation des échantillons *40*

3. Extraction *41*

4. Séparation des molécules *51*

5. Tests phytochimiques *52*

6. Tests électrochimiques *54*

7. Tests Infrarouges *57*

CHAPITRE 3. CHOIX DES PLANTES **58**

1. Introduction *58*

2. Critères de sélection *58*

3. Discussion - Conclusion *72*

CHAPITRE 4. ETUDE DE L'EXTRAIT DE MANSOA ALLIACEAE **74**

1. Introduction *74*

2. Présentation de la plante *74*

3. Comparaison des extractions *77*

4. Étude électrochimique des extraits bruts *78*

5. Constituants responsables de l'activité inhibitrice *97*

6. Isotherme d'adsorption *104*

7. Conclusion *107*

CHAPITRE 5. ETUDE DE L'EXTRAIT DE LA BAGASSA GUIANENSIS **109**

1. Introduction *109*

2. Présentation de la plante *109*

3. Comparaison des extractions *111*

4. Étude électrochimique des extraits bruts *112*

5. Constituants responsables de l'activité inhibitrice *123*

6. Isothermes d'absorption *129*

7. Conclusion et discussion *130*

CHAPITRE 6. CONCLUSION GENERALE **132**

REFERENCES **136**

Table des figures

Figure 1: Représentation de la double couche [7] 17
Figure 2: Exemples de mécanisme d'inhibition[16] 23
Figure 3: Formules de l'isoprène et de l'isoprène pyrophosphate 27
Figure 4: Structure de l'acide mévalonique 27
Figure 5: Le Clevenger, appareillage d'hydrodistillation 28
Figure 6: Diverses structures des composés phénoliques 29
Figure 7: Structure de l'acétate et du shikimate 29
Figure 8: Structure de l'acide ellagique et de l'acide gallique 29
Figure 9: Voie du shikimate 30
Figure 10: Voie de l'acétate 31
Figure 11: Structures de base des classes de flavonoïdes 31
Figure 12: Diagramme E-pH du zinc [41] 33
Figure 13: Micrographie MEB d'un acier galvanisé [42] 33
Figure 14: Schéma de la cicatrisation de l'acier galvanisé [43] 34
Figure 15: Séchage des plantes 40
Figure 16: Broyeur Retsch SM100 40
Figure 17: Montage à reflux 44
Figure 18: Sonde à ultrasons (a) et bain à ultrasons (b) 46
Figure 19: HPLC Ultima 3000 de Thermo Fisher Scientific 51
Figure 20: Exemple de test phytochimique pour la détermination des triterpènes 54
Figure 21: Potentiostat VMP3 de Bio-logic 57
Figure 22: Cellule électrochimique 57
Figure 23: Spectre IR de l'eau 57
Figure 24: Comparaison de spectres 57
Figure 25: Carte de la Guyane 60
Figure 26: Courbes de suivi du potentiel du zinc dans le milieu ASTM (a) et dans le milieu NaCl (b) 64
Figure 27: Diagrammes de Nyquist des extraits. (a, c) Extraits par BUS dans ASTM. (b, d) Extraits par reflux dans ASTM. 64
Figure 28: Diagrammes de Nyquist des extraits. (a, c) Extraits par BUS dans NaCl. (b, d) Extraits par reflux dans NaCl 65
Figure 29: Représentation de Nyquist du comportement électrochimique du zinc en milieu ASTM 65
Figure 30: Circuit équivalent proposé pour corréler le comportement du zinc en milieu ASTM 66

Figure 31: Comportement du zinc en milieu ASTM et « fit » par un circuit présentant une capacité 66
Figure 32: Circuit équivalent avec CPE 67
Figure 33: Comportement du zinc en milieu ASTM et « fit » par un circuit présentant une CPE 67
Figure 34: Représentation de Nyquist du comportement électrochimique du zinc dans le milieu NaCl 68
Figure 35: Circuits équivalents proposés pour le comportement du zinc en milieu NaCl 68
Figure 36: Diagramme de Nyquist du comportement du zinc en milieu NaCl et le « fits » proposé par le circuit avec un élément de Warburg (a) et le « fit » proposé par le circuit avec deux CPEs. 68
Figure 37: Représentation de Bode du comportement électrochimique du zinc dans le milieu ASTM et dans le milieu NaCl à 25°C avec les « fits » des circuits équivalents proposés 69
Figure 38: Comportement électrochimique du zinc en présence d'extrait dans le milieu ASTM avec le « fit » du circuit présentant une CPE (a,c,e) et dans le milieu NaCl avec le «fit » du circuit présentant 2 CPE (b,d,f) 70
Figure 39: Schéma récapitulatif 73
Figure 40: Photographie de la MA 74
Figure 41: Spectres IR de l'extrait de MA obtenu par reflux (a) et par BUS (b) 77
Figure 42: Chromatogrammes HPLC obtenus pour les extraits de MA par reflux (a) et par BUS (b) 77
Figure 43: Courbes de suivi du potentiel du zinc en milieu ASTM en présence de différentes concentrations d'extrait de (a) MA BUS et de (b) MA Reflux 78
Figure 44: Diagramme de Nyquist (a) et diagramme de Bode (b et c) de différentes concentrations d'extrait de MA obtenu par BUS dans ASTM 80
Figure 45: Diagramme de Nyquist (a) et diagramme de Bode (b et c) de différentes concentrations d'extrait de MA obtenu par Reflux dans ASTM 81
Figure 46: Courbes de polarisation de différentes concentrations d'extraits de MA. (a) Extraits par BUS dans ASTM (b) Extraits par reflux dans ASTM 82
Figure 47: Spectres IR d'oxydes de zinc. (a) spectre de référence [131] (b) spectre obtenu 85
Figure 48: Courbes de suivi du potentiel du zinc en milieu NaCl en présence de différentes concentrations d'extraits de (a) MA BUS et de (b) MA reflux 86
Figure 49: Évolution du recouvrement de la surface 88
Figure 50: Répartition des phénomènes en fonction de la concentration en extrait 88
Figure 51: Circuit équivalent à trois constantes de temps 88
Figure 52: Diagramme de Nyquist (a) et diagrammes de Bode (b et c) de différentes concentrations d'extrait de MA obtenus par BUS dans NaCl 3% 89
Figure 53: Variation des résistances en fonction de la concentration pour l'extrait de MA BUS dans le milieu NaCl 90

Figure 54: Diagrammes de Nyquist (a) et diagrammes de Bode (b et c) de différentes concentrations d'extraits de MA obtenus par Reflux dans NaCl 3% 91
Figure 55: Variation des résistances en fonction de la concentration en MA reflux dans NaCl 92
Figure 56: Déterminations graphiques de la CPE 94
Figure 57: Courbes de polarisation de différentes concentrations d'extraits de MA. (a) Extraits par BUS dans NaCl 3% (b) Extrais par reflux dans NaCl 3% 95
Figure 58: Chromatogramme HPLC de la fraction flavonoïde de l'extrait brut de MA 98
Figure 59: Chromatogramme HPLC de l'extrait spécifique des flavonoïdes de MA 99
Figure 60: Diagrammes de Nyquist des différentes familles de MA. (a) dans ASTM (b) dans NaCl 99
Figure 61: Inhibition des familles. (a) dans ASTM. (b) dans NaCl 102
Figure 62: Taux d'inhibition des fractions de Flavonoïdes de MA dans ASTM 103
Figure 63: Taux d'inhibition des fractions de Flavonoïdes de MA dans NaCl 103
Figure 64: Chromatogramme de la fraction Flav68-85 (a) et spectres UV (b) 104
Figure 65: Isothermes d'adsorption (a, c, e) dans ASTM. (b, d, f) dans NaCl 105
Figure 66: réaction de mésomérie 107
Figure 67: Photographie de la BG 109
Figure 68: Spectres IR des extraits de BG, (a) par BUS (b) par Reflux 111
Figure 69: Chromatogrammes HPLC des extraits de BG. (a) par BUS (b) par Reflux 111
Figure 70: Courbes du suivi de potentiel du zinc en milieu ASTM pour différentes concentrations de (a) BG BUS et de (b) BG reflux à 25°C 112
Figure 71: Diagramme de Nyquist (a) et diagramme de Bode (b et c) de différentes concentrations d'extraits de BG obtenus par BUS dans ASTM 113
Figure 72: Diagramme de Nyquist (a) et diagramme de Bode (b et c) de différentes concentrations d'extraits de BG obtenus par Reflux dans ASTM 114
Figure 73: Courbes de polarisation de différentes concentrations d'extraits. (a) Extraits de BG par BUS dans ASTM(b) Extraits de BG par reflux dans ASTM 115
Figure 74: Courbes de suivi du potentiel du zinc dans NaCl avec différentes concentrations de (a) BG BUS et de (b) BG reflux à 25°C 117
Figure 75: Diagramme de Nyquist (a) et diagramme de Bode (b et c) de différentes concentrations d'extrait de BG obtenu par BUS dans NaCl 3% 118
Figure 76: Variation des résistances de BG BUS dans NaCl 119
Figure 77: Diagramme de Nyquist (a) et diagramme de Bode (b et c) de différentes concentrations d'extrait de BG obtenu par Reflux dans NaCl 3% 120
Figure 78: Variation des résistances de BG reflux dans NaCl 121
Figure 79: Courbes de polarisation de différentes concentrations d'extraits de BG. (a) Extraits par BUS dans NaCl (b) Extraits par reflux dans NaCl 122

Figure 80: Diagrammes de Nyquist des différentes familles de BG. (a) dans ASTM (b) dans NaCl 125
Figure 81: Diagramme de Nyquist (a) et de Bode (b) de l'extrait de Coumarine de la BG ... 125
Figure 82: Inhibition des familles de BG. (a) dans ASTM. (b) dans NaCl. 126
Figure 83: Taux d'inhibition des fractions de Flavonoïdes de BG dans ASTM 128
Figure 84: Taux d'inhibition des fractions de Flavonoïdes de BG dans NaCl 129
Figure 85: Isothermes d'adsorption (a, c, e) dans ASTM. (b, d, f) dans NaCl 130
Figure 86: Comparaison des inhibitions en milieu ASTM (a) MA (b) BG 134
Figure 87: Comparaison des inhibitions en milieu NaCl (a) MA (b) BG 134

Liste des tableaux

Tableau 1: Classification des principaux alcaloïdes[31] 26
Tableau 2: Dénomination des terpènes 28
Tableau 3: Rendements des extractions par Reflux et BUS 61
Tableau 4: Taux de ressemblance IR entre les extraits Reflux et BUS 61
Tableau 5: Comparatif des rendements et des taux de ressemblances 63
Tableau 6: Taux d'inhibition (%) des différents extraits 71
Tableau 7: Analyse des critères 72
Tableau 8: Paramètres électriques des extraits de MA obtenus par BUS dans ASTM 79
Tableau 9: Paramètres électriques des extraits de MA obtenus par Reflux dans ASTM 81
Tableau 10: Paramètres de polarisation de la MA dans ASTM 83
Tableau 11: Paramètres d'impédance des extraits de MA obtenus par BUS dans NaCl 90
Tableau 12: Paramètres d'impédance des extraits de MA obtenus par Reflux dans NaCl 92
Tableau 13: Paramètres CPE obtenus graphiquement 94
Tableau 14: Paramètres de polarisation de la MA dans NaCl 3% 96
Tableau 15: Pourcentage relatif des familles 99
Tableau 16: Étude des familles de MA dans ASTM 101
Tableau 17: Étude des familles de MA dans NaCl 101
Tableau 18: Pourcentage des différentes fractions de Flavonoïdes 103
Tableau 19: Paramètres d'impédance des extraits de BG obtenus par BUS dans ASTM 114
Tableau 20: Paramètres d'impédance des extraits de BG obtenus par reflux dans ASTM 115
Tableau 21: Paramètres de polarisation de la BG dans ASTM 116
Tableau 22: Paramètres d'impédance des extraits de BG obtenus par BUS dans NaCl 119
Tableau 23: Paramètres d'impédance des extraits de BG obtenus par reflux dans NaCl 121
Tableau 24: Paramètres de polarisation de la BG dans NaCl 123
Tableau 25: Pourcentages relatifs des familles de BG 124
Tableau 26: Étude des familles de BG dans ASTM 127
Tableau 27: Étude des familles de BG dans NaCl 127
Tableau 28: Pourcentages relatifs des fractions de flavonoïdes dans BG 128
Tableau 29: Comparaison des rendements 132
Tableau 30: Comparaison des pourcentages relatifs des familles 133
Tableau 31: Comparaison des taux d'inhibition des flavonoïdes des plantes 133

INTRODUCTION

Entre le Surinam à l'ouest et le Brésil au sud et à l'est, la Guyane s'étend sur 84 000 km^2, ce qui en fait la plus vaste région de France ; mais, avec environ 250 000 habitants (Insee 2013), c'est aussi la moins peuplée. Les neuf dixièmes de la population se concentrent sur la bande côtière qui longe l'océan Atlantique sur 350 km. À l'ouest, le Maroni, et à l'est, l'Oyapock, sont les frontières naturelles de ce territoire inséré dans le plateau des Guyanes. Au sud, la forêt amazonienne rend la pénétration du territoire difficile ; les cours d'eau demeurant les principales voies d'accès.

Les Forêts de Guyane constituent un patrimoine naturel exceptionnel à conserver, gérer et valoriser. En 2010, les forêts couvraient en Guyane près de 8 millions d'hectares (plus de 95% du territoire). Elles sont de type "tropicale humide" et recèlent une biodiversité exceptionnelle, soit environ 440.000 espèces végétales et animales qui y prospèrent [1]. La richesse de sa flore, notamment, consiste en une source inépuisable de molécules pouvant avoir des applications diverses : cosmétiques, thérapeutiques ou chimiques.

La corrosion est la dégradation d'un matériau sous l'action du milieu ambiant. Des études antérieures ont montré que la corrosion a un coût important et, qu'à ce titre, elle a un impact majeur sur les économies des pays industrialisés. Une étude de référence datant de 1975 par Battelle-NBS a estimé que le coût de la corrosion aux États-Unis était d'environ 70 milliards de dollars, soit 4,2% du produit national brut. Depuis, un amendement demande qu'une étude soit menée régulièrement en collaboration avec une équipe interdisciplinaire de spécialistes des domaines de la métallurgie, la chimie et de l'économie afin d'évaluer le coût de la corrosion. [2]

Le climat tropical ainsi que la position géographique de la Guyane sur l'équateur et en bord de mer favorisent la corrosion. Ces paramètres conduisent très souvent à des cinétiques de corrosion élevées et à la dégradation accélérée des principaux alliages métalliques.

Des produits issus du monde végétal sont utilisés depuis longtemps pour la protection anticorrosion des métaux. Cette voie de protection n'a jamais été développée industriellement à grande échelle, en raison de l'existence de composés inhibiteurs peu coûteux et faciles d'utilisation. Cependant, la plupart de ces composés sont maintenant interdits ou soumis à de fortes contraintes réglementaires.

L'objectif de cette thèse est de s'intéresser à la chimie des substances naturelles (extraction et caractérisation des molécules issues des forêts de Guyane) et à l'étude des substances naturelles inhibitrices de la corrosion. Ce sujet s'inscrit, par le biais de la chimie verte (extraction faisant appel à des solvants non toxiques), dans une démarche de respect des normes environnementales ; il devra permettre de trouver ainsi des substituts naturels et biocompatibles aux actuelles molécules particulièrement toxiques.

Pour atteindre ces objectifs, la procédure suivante a été mise en place.

1- Choisir des végétaux riches en composés organiques qui peuvent avoir une activité anticorrosion non négligeable. Les paramètres qui vont permettre de sélectionner les végétaux sont de plusieurs types :

- La présence connue des molécules actives dans les essences,
- La disponibilité en essences potentiellement intéressantes (espèces majoritaires et exploitées),
- Les rendements d'extraction,
- Le choix de la partie prélevée (feuilles, branches, sciures) en fonction de leur teneur en éléments actifs,
- La simplicité des protocoles d'extraction dans le cadre d'une application industrielle, par le biais de techniques « vertes ».

2- Procédés d'extraction

Les procédés d'extraction devront satisfaire aux principes de la « chimie verte » en faisant appel à des protocoles d'hydrodistillation, d'infusion ou de décoction en milieu aqueux qui pourront être accélérés et/ou améliorés thermiquement et/ou physiquement (micro-ondes, ultrasons, …).

3- Comportement électrochimique des extraits végétaux

Le pouvoir inhibiteur de corrosion des extraits végétaux sera étudié à l'aide des techniques électrochimiques stationnaires et dynamiques classiques dans deux milieux corrosifs (milieu NaCl et norme ASTM D1384).

4- Analyse et caractérisation des extraits

Outre les protocoles d'extraction, des protocoles de purification devront permettre d'obtenir des extraits stables en composition. En effet, il est probable que la composition moléculaire des extraits soit sujette à une variabilité importante.

Afin de qualifier les protocoles et les produits obtenus, les signatures chimiques des molécules et/ou extraits obtenus seront étudiées par le biais :

- D'analyses globales chimiques ou par spectroscopie d'absorption IR,
- D'analyses moléculaires par spectroscopie par HPLC.

Le but des procédés d'extraction n'est pas de parvenir à des molécules pures d'un point de vue chimique, mais d'obtenir des extraits végétaux stables et suffisamment concentrés en molécules actives.

Enfin, l'ensemble de ces travaux seront présentés dans ce manuscrit selon les chapitres suivants :

Le premier chapitre permettra de présenter le contexte de cette étude. Les généralités sur la corrosion y seront détaillées.

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques électrochimiques et aux techniques d'extraction employées au cours de cette étude.

Le troisième chapitre détaillera le choix des plantes.

Le quatrième chapitre exposera des résultats obtenus pour la plante *Mansoa alliacea.*

Le cinquième chapitre développera les résultats pour la plante *Bagassa guianensis.*

Les discussions sont intégrées directement au sein des chapitres.

Ces travaux de recherche ont été effectués au sein du laboratoire des Matériaux et Molécules en Milieu Amazonien (L3MA) de l'UMR ECOFOG sur le campus Troubiran à Cayenne. Ce laboratoire est très actif dans le domaine de la protection des métaux en milieu aqueux. Actuellement, l'équipe travaille notamment à la valorisation de molécules appartenant à la famille des alcaloïdes pour des applications telles que la protection contre la corrosion.

CHAPITRE 1. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1. La Corrosion – Définitions et Généralités

a. La corrosion [3]

La définition officielle du terme corrosion, donnée par la norme ISO 8044, est la suivante : « interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entrainant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. »

La corrosion traduit la réactivité de la plupart des matériaux industriels vis-à-vis des environnements au contact desquels ils sont placés au cours de leur emploi.

Deux principaux processus de corrosion sont distingués :

- La corrosion électrochimique (ou corrosion « humide »).
- L'oxydation ou corrosion par les gaz à haute température, ou encore corrosion sèche.

La corrosion « humide » ne peut se produire que dans les solvants polaires ou contenant des ions donc dans des solutions conductrices.

Dans les conditions normales de pression et de température, il est couramment constaté que les métaux sont, à quelques rares exceptions près, à l'état oxydé (oxydes, carbonates, silicates, sulfures, chlorures, etc.). Pour les utiliser en tant que matériau de construction, il est nécessaire de procéder à une opération de réduction qui consiste à faire passer le métal de l'état oxydé (ionique) à l'état métallique.

Cette étape de transformation implique de mettre en jeu de la matière et de l'énergie. Le métal ainsi obtenu, est donc thermodynamiquement instable : Il aura une tendance naturelle à revenir à son état stable et originel, à savoir l'état oxydé. La corrosion constitue donc le processus inverse de la métallurgie élaboratrice sur le plan de la thermodynamique.

Ce retour se fait en général à une vitesse finie. Si le ralentissement ou la suppression de cette vitesse est souhaité, il est également nécessaire de mettre en jeu de la matière ou de l'énergie. C'est la règle de base de toute action de prévention ou de lutte contre la corrosion, qu'elle se fasse par ou sur le matériau (choix et anoblissement), la surface (traitement de surface), le milieu (inhibiteur) ou encore sur l'ensemble (protection cathodique ou passivation anodique).

b. Modes de corrosion

Pour le grand public, la corrosion est généralement synonyme de « rouille » ou de ternissement. Cependant, la corrosion peut prendre de nombreuses formes. Les produits de corrosion ne sont d'ailleurs pas toujours observables. Ainsi, des ruptures complètes de pièces peuvent se produire sans pouvoir relever des pertes de masse appréciables.

Dans la pratique industrielle, il est d'usage de classer les incidents dus à la corrosion en fonction de l'aspect du dommage observé, soit à l'œil nu, soit après examen micrographique. Ces différents modes ne sont pas toujours indépendants les uns des autres et certains peuvent se développer de façon simultanée sur la même pièce.

c. La surface

L'optimisation de l'emploi d'un matériau passe par une prise en compte des phénomènes de surface. La surface est l'interface entre le milieu extérieur et le matériau, entre la phase solide et la phase liquide ou gazeuse. Cette surface joue un rôle clé dans de multiples domaines tels que :

- L'élaboration : processus de solidification, de croissance cristalline, de dépôts chimiques, électrolytes, etc.
- La mécanique : tribologie, adhésion, fatigue.
- La réactivité physicochimique : catalyse, corrosion, protection.

La corrosion est d'abord un phénomène de surface. Celle-ci est le lieu d'échange entre le matériau et le milieu environnant. L'état de la surface joue ainsi un rôle fondamental sur le phénomène de la corrosion ; d'où la nécessité de préparer la surface à étudier avec des protocoles stricts et avec beaucoup de soins.

d. Interface métal/solution électrolytique

Cette interface présente un comportement particulier car elle associe un conducteur électronique (un métal) à un conducteur ionique ou électrolyte liquide (solution aqueuse, organique) refermant des espèces chargées positivement, d'autres chargées négativement et éventuellement des molécules neutres constitutives en général d'un solvant. A cette interface, quelques particules de chacune des deux phases peuvent interagir. Par exemple, des cations en solution peuvent capter des électrons du métal, le métal prenant alors une charge positive qui attire des anions et/ou des molécules neutres dipolaires. Les anions en solution peuvent aussi réagir avec des atomes superficiels pour créer des liaisons. Des cations viennent alors se fixer

à l'interface pour assurer l'électroneutralité. Finalement, il existe dans la solution une zone perturbée qui peut s'étendre sur quelques centaines d'angströms. Cette interface, appelée « double couche électrochimique », est caractérisée du point de vue électrique par une capacité C_{dl} et par une différence de potentiel entre le métal et la solution, appelée tension absolue de l'électrode.

Il existe plusieurs modèles pour définir et expliquer cette interface. Les plus connus sont le modèle de Helmholtz [4], le modèle de Gouy-Chapman [5] et le modèle de Stern [6]. Le plus ancien et le plus simple est le modèle de Helmholtz qui considère que l'interface se comporte comme un condensateur plan avec les charges positives et les charges négatives réparties distinctement de part et d'autres de la surface sur une distance donnée. Le modèle suivant, le modèle de Gouy-Chapman, prévoit une double couche plus large que le modèle de Helmholtz. Dans ce modèle, la double couche est dite diffuse et dépend de la distribution des charges. Le dernier modèle, le modèle de Stern, est considéré comme la juxtaposition des modèles précédents. Il prévoit une couche compacte, comme Helmholtz, suivie d'une couche diffuse, comme Gouy-Chapman. La couche compacte correspondrait aux ions adsorbés à la surface de l'électrode et la couche diffuse serait la zone où la solution neutralise les ions générés par la couche compacte.

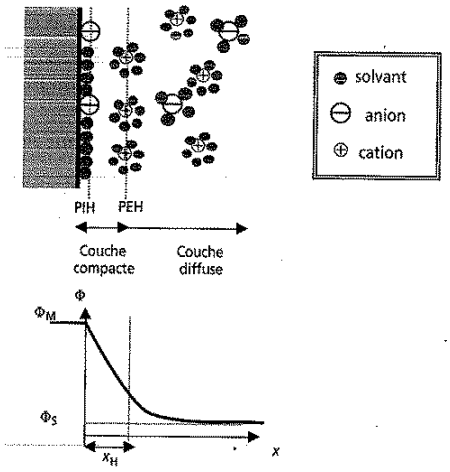


Figure 1: Représentation de la double couche [7]

e. Les types de corrosion

Il existe trois types de corrosion :

- ✓ La corrosion chimique

La corrosion chimique est la dégradation d'un matériau par rapport à son environnement. C'est un phénomène qui concerne tous les matériaux (verres, céramiques, métaux) [8, 9]. La

corrosion chimique est généralement due à l'attaque du matériau par les acides et les bases environnants. Partyka [9] explique, par exemple, la corrosion du verre par l'attaque des ions hydroxyles (OH^-) sur la silice (Si-O-Si).

- ✓ La corrosion biologique

La corrosion biologique correspond à l'attaque directe ou indirecte des métaux par des bactéries. Celles-ci peuvent produire des composés, par exemple le dioxyde de carbone, l'anhydride sulfureux ou des acides organiques qui attaquent le métal. Certaines bactéries comme *Desulfovibrio desulfuricans* réduisent les sulfates en soufre, et le sulfure de fer peut se former. L'attaque bactérienne apparaît en particulier dans les canalisations enterrées [10], les structures immergées [11] et les pipeline pétroliers [12].

- ✓ La corrosion électrochimique

Appelée aussi corrosion humide, la corrosion électrochimique se produit lorsqu'il y a hétérogénéité soit dans le métal ou l'alliage métallique soit dans le milieu. Il y a formation d'une pile électrochimique conduisant au passage d'un courant. [13]

L'objectif de cette étude consiste à améliorer la tenue de notre matériau vis-à-vis de la corrosion électrochimique. Il est donc nécessaire de définir certains termes supplémentaires.

La corrosion du métal correspond, à partir de l'état métallique, à la formation d'ions passant dans la solution selon une réaction du type :

$$M \rightarrow M^{x+} + xe^- \qquad \text{(Équation 1)}$$

Il s'agit donc d'une oxydation du métal qui peut conduire, le cas échéant, à la formation ultérieure de composés oxydés insolubles tels que des oxydes ou des hydroxydes métalliques.

La réaction précédente est nécessairement couplée à une réaction de réduction du type :

$$Ox + ne^- \rightarrow Red \qquad \text{(Équation 2)}$$

Les espèces oxydantes intervenant le plus souvent sont :

- ✓ La molécule d'eau (en milieu désaéré) : $H_2O + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + OH^-$
- ✓ Les protons hydrogènes en milieu acide : $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$

- ✓ Les ions H_3O^+, qui constituent la forme hydratée du proton en milieu neutre :

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + H_2O$$

- ✓ L'oxygène dissous : $O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- \rightarrow 6H_2O$

Ou $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

- ✓ La valence supérieure d'un ion à valences multiples comme par exemple le fer :

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

La corrosion dite atmosphérique ou en milieu naturel est l'un des modes de dégradation le plus couramment rencontré. Pourtant, il n'existe pas deux cas de corrosion identiques.

La quasi-totalité des métaux subit une oxydation spontanée de leur surface en milieu naturel. Le comportement vis-à-vis de la corrosion des métaux est étroitement lié au milieu dans lequel se trouve le matériau. Dans les conditions d'exposition naturelle, les milieux d'agression sont l'air, l'eau et les autres constituants de l'atmosphère. Ils varient selon le temps et le lieu géographique. Il faut ajouter à cela l'histoire du matériau qui conditionne son avenir.

L'eau de condensation présente dans l'atmosphère n'est généralement pas chargée de sels et sa conductivité électrique est faible. Cependant quand l'atmosphère contient des impuretés telles que du dioxyde de souffre (SO_2), du dioxyde de carbone (CO_2), des chlorures et autres, l'eau est chargée et conductrice. Elle peut alors favoriser la corrosion. [3]

La corrosion aqueuse est un phénomène électrochimique qui met en jeu une circulation d'électrons entre deux électrodes. L'anode où sont produits les électrons est le siège de l'oxydation (le métal se consomme) et la cathode où sont consommés les électrons est le siège de la réduction (les espèces se réduisent). L'électrolyte est constitué par l'eau, plus ou moins conductrice et oxygénée, dans laquelle se trouvent les électrodes [14]. L'ensemble est appelé pile électrochimique. Dans la pratique, ces piles se forment dès qu'apparaît à la surface du métal des hétérogénéités qui créent des zones anodiques et cathodiques.

Selon son origine (eau de forage, eau souterraine, eau de circuit de refroidissement, eau d'alimentation, etc.), chaque eau présente ses propres caractéristiques qu'il est nécessaire de bien connaitre pour prévenir tout incident lors de son utilisation dans une installation donnée.

Au sein d'une solution aqueuse, l'autoprotolyse donne naissance à des ions protons (H^+) ou des ions hydronium (H_3O^+) et à des ions hydroxyles (OH^-).

$$H_2O \Leftrightarrow OH^- + H^+$$

$$2H_2O \Leftrightarrow OH^- + H_3O^+$$

L'ion hydroxyle se comporte comme un réducteur capable de céder des électrons et de dégager de l'oxygène. L'ion hydronium se comporte comme un oxydant capable de capter des électrons pour donner de l'eau et dégager de l'hydrogène.

$$4OH^- \Leftrightarrow 2H_2O + 4e^- + O_2$$

$$2H_3O^+ + 2e^- \Leftrightarrow 2H_2O + H_2$$

L'eau est un solvant pour les solides, les liquides et les gaz. Elle est susceptible de contenir des gaz dissous tels que l'oxygène, l'azote et l'ammoniac. Les sels minéraux dissous Ca^{2+}, Na^+, Cl^- et SO_4^{2-} sont souvent présents dans l'eau en quantité variable.

La corrosivité dépend du milieu initial, de la nature du métal et des conditions d'exploitation du système. La corrosivité d'une eau ne peut donc pas être exprimée uniquement vis-à-vis d'un métal donné et il convient pour chaque étude de prendre en compte tous ces facteurs.

2. La lutte contre la corrosion

La corrosion affecte le comportement mécanique et physique des matériaux, ce qui met en péril l'intégrité des structures en diminuant les épaisseurs, en favorisant les fissures et/ou en provoquant des attaques localisées. La durée de vie des matériaux est alors impactée.

La corrosion engendre des coûts importants et demande donc la mise en place d'une politique de prévention et de lutte.

Il existe de nombreuses méthodes pour prévenir la corrosion du métal : la galvanisation, la protection cathodique, l'utilisation de solution antirouille et d'inhibiteurs de corrosion, …

L'utilisation des inhibiteurs de corrosion est souvent favorisée dans les milieux acides. [15]

Les procédés de protection de la corrosion ont pour but d'entraver la formation des piles électrochimiques. Pour cela, plusieurs techniques existent :

- ✓ L'isolation électrique du métal par un élément organique ou minéral (revêtement, peinture, …).
- ✓ « L'anode sacrificielle » qui consiste à coupler le métal à protéger avec un autre métal moins noble qui sera détruit.
- ✓ L'action isolante par un métal plus noble (recouvrement du métal par un métal plus noble).

- ✓ L'inertie chimique par un composé chimique superficiel (émaillage de l'acier).
- ✓ L'action physique ou chimique sur le milieu corrosif (modification de la cinétique de corrosion, diminution du pouvoir oxydant de la solution).
- ✓ L'action physico-chimique de substances dites inhibitrices, qui sont adsorbées à la surface et la protègent du milieu.

2.1. Les inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Il ne s'agit cependant pas de modifier la nature du milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (molécule isolée ou mélange de molécules) en faible quantité au milieu corrosif, comme l'indique la définition d'un inhibiteur de la norme ISO 8044 : « substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraine une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif. »

La diminution de la vitesse de corrosion est réalisée de plusieurs manières [16] :

- ✓ soit en modifiant l'agressivité de l'électrolyte,
- ✓ soit en limitant les réactions électrochimiques.

Pour cette dernière, l'inhibiteur agit comme une barrière entre le métal et le milieu (formation d'oxydes, formation d'un film, modification de la cinétique des réactions, etc.). La protection obtenue par un inhibiteur peut être permanente ou temporaire.

Outre son mécanisme d'action, un inhibiteur doit avoir certaines propriétés fondamentales [15, 17] :

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques du métal,
- ✓ Être stable dans le milieu,
- ✓ Ne pas modifier la stabilité des autres espèces présentes dans le milieu,
- ✓ Être stable à la température d'utilisation,
- ✓ Être efficace à faible concentration,
- ✓ Être compatible avec les normes de non-toxicité.

Pour rester compétitif par rapport aux autres techniques visant à abaisser ou limiter la corrosion, les inhibiteurs doivent être des substances bon marché.

a. Les classes d'inhibiteurs

Il y a différentes façons de classer les inhibiteurs, soit par leur nature, soit par leur mécanisme d'action.

- Les inhibiteurs organiques

Ce sont les plus utilisés du fait de leur faible écotoxicité. Ce sont, en général, des sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils renferment au moins un hétéroatome qui sert de centre actif pour la fixation sur le métal (Soufre, Azote, Oxygène et Phosphore). L'un des inconvénients de ces molécules est leur dégradation à haute température. En augmentant la température, les inhibiteurs organiques se détériorent et perdent de leur pouvoir anticorrosion [18]. Les inhibiteurs organiques les plus efficaces sont les composés contenant des fonctions organiques, des électrons π en triplet ou en double liaisons conjuguées. Ces composés possèdent également des cycles aromatiques dans leurs structures.

Nmai [19] a, par exemple, étudié un mélange d'esters et d'acide gras comme inhibiteurs de corrosion de l'acier dans le béton exposé à de l'acide sulfurique.

- Les inhibiteurs minéraux

Ces molécules sont, le plus souvent, utilisées dans les milieux neutres. Ce sont des produits qui se dissocient en solution et ce sont les produits de dissociation qui possèdent une activité inhibitrice. Ils ont tendance à se combiner avec soit l'ion métallique, soit l'anion hydroxyde (OH^-) pour former des composés peu solubles qui précipitent. Le précipité ainsi obtenu forme un film imperméable et protecteur.

Le chlorure de calcium [20] associé à de l'argile apparaît comme un inhibiteur de corrosion du zinc dans un milieu NaCl 0,1M. L'inhibition est due à la formation sur la surface de zinc d'une couche protectrice continue compacte de zincite, recouverte d'un film de nanoparticules très fines de calcite et d'hydrozincite.

- Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques ralentissent la réaction anodique (cf. Équation 1). Leur activité est visible sur les courbes de Tafel et se traduit par un déplacement d'E_{corr} vers les valeurs positives (Exemple 2 de la Figure 2). L'inhibiteur anodique s'adsorbe sur les sites anodiques où les atomes métalliques passent en solution. Ce sont généralement des composés inorganiques qui forment un film passif protecteur sur l'anode. L'intérêt de ce genre

d'inhibiteur réside en sa capacité à recouvrir l'ensemble de l'anode. Mais le danger est que, en cas de concentration insuffisante en inhibiteur, la surface anodique restée non protégée subit une corrosion accélérée appelée corrosion par piqûre.

- Les inhibiteurs cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques ralentissent la réaction cathodique (cf. Équation 2). Ils déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs négatives. Ils s'adsorbent sur les sites cathodiques où se produit la réduction des protons ou de l'oxygène dissous. Ils sont très utilisés dans les milieux acides. (Exemple 1 de la Figure 2)

- Les inhibiteurs mixtes

Ce type d'inhibiteur combine les deux cas précédents et s'adsorbe indifféremment sur les sites anodiques et cathodiques. Il est rare pour une molécule pure d'avoir cet effet, il s'agit généralement d'un mélange de molécules comprenant un inhibiteur anodique et un inhibiteur cathodique (Exemple 3 de la Figure 2).

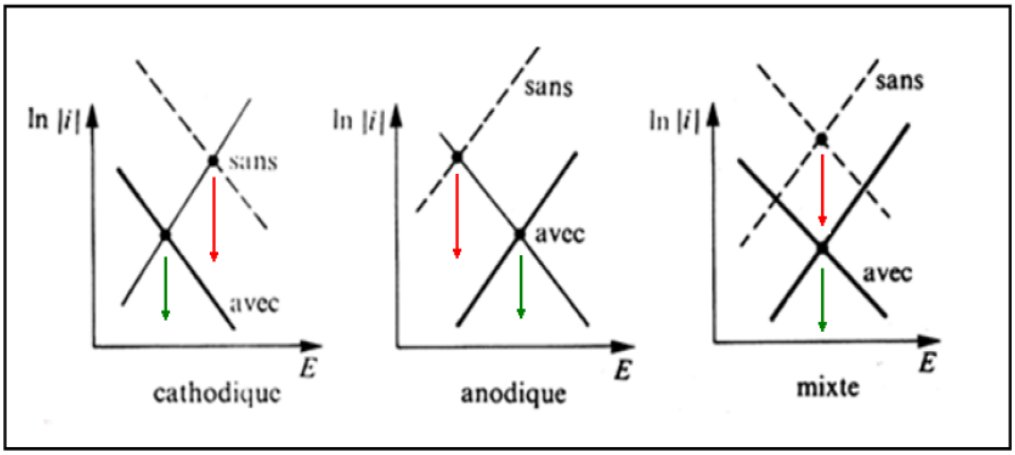


Figure 2: Exemples de mécanisme d'inhibition[16]

2.2. Les inhibiteurs naturels

Les recherches menées sur les inhibiteurs de corrosion des métaux à partir d'extraits de plantes sont aujourd'hui plus nombreuses [18, 21-23] . Leur objectif est le remplacement des inhibiteurs actuels souvent toxiques condamnés par la directive REACH (Registration, Evaluation, Authorization and restriction of CHemicals) par des extraits de plantes.

Les plantes représentent une source incroyablement riche en composés d'intérêt n'ayant pas d'impact négatif sur l'environnement. Elles apparaissent comme une ressource peu chère et renouvelable. [15, 24]

Les inhibiteurs naturels de corrosion sont des molécules de natures chimiques diverses mais essentiellement originaires du métabolisme secondaire des plantes. Ce sont des molécules hétérocycliques, contenant des hétéroatomes, telles que les tannins, les saponines, les stéroïdes, les résines, les polysaccharides, les anthraquinones et les alcaloïdes. [25-27]

Abiola et James [24] ont étudié l'utilisation d'extrait d'*Aloe vera* comme inhibiteur de corrosion du zinc dans une solution d'acide chlorhydrique. Ils supposent que l'activité vient des anthraquinones présentes dans l'extrait. Les alcaloïdes de l'*Aspidosperma album* [18] ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion de l'acier C18 en milieu HCl 1M. Ces alcaloïdes ont présentés un maximum d'activité de 90% à 100 mg/L à 25°C mais leur activité chute dès que la barre des 40°C est passée. Lebrini *et al* [21] ont étudié l'action inhibitrice de la plante *Oxandra asbeckii* sur la corrosion de l'acier C18 dans un milieu HCl 1M. L'activité de cet extrait venait des alcaloïdes. Le comportement inhibiteur du glycoside pentaerythritol sur l'acier dans un milieu NaCl 3,5% a été étudié par Zhou *et al*[28]. Il a montré, par XPS, que le glycoside pentaerythritol bloque l'arrivée des ions chlorure jusqu'à la surface métallique. Dar [15] présente une revue sur l'utilisation des extraits de plantes comme inhibiteurs de l'acier. Il remarque que la plupart des études sont faites en milieu acide, que les extraits ont présenté une activité inhibitrice moyenne de 98% mais que les études vont rarement jusqu'à la recherche de la molécule efficace au sein de l'extrait.

a. Les Métabolites secondaires

Les végétaux élaborent des substances essentielles à leur vie qu'on appelle métabolites primaires. Ils synthétisent également d'autres molécules à priori non essentielles qui sont appelées métabolites secondaires. Ces métabolites secondaires sont en fait des messagers chimiques qui permettent par exemple [29] :

- D'éliminer les espèces concurrentes pour la conquête d'un territoire,
- De repousser les animaux herbivores,
- D'attirer les insectes pollinisateurs.

Les familles de composés issues du métabolisme secondaire sont les alcaloïdes, les terpènes et les composés phénoliques.

Les Alcaloïdes [30]

Le terme « alcaloïde » a été introduit par W.Meisner [30] au début du XIXe siècle pour désigner des substances naturelles réagissant comme des bases.

Initialement définis comme des substances azotées, basiques, d'origine naturelle et de distribution restreinte, les alcaloïdes ont une structure complexe. Leur atome d'azote est inclus dans un système hétérocyclique et ils possèdent une activité pharmacologique significative. Ils existent à l'état de sels et ils sont biosynthétiquement formés à partir d'un acide aminé. Ces éléments caractérisent ce qu'on appelle des alcaloïdes vrais.

Il existe d'autres molécules ressemblant aux alcaloïdes vrais mais qui ne répondent pas exactement à la définition précédente, elles sont alors appelées pseudo-alcaloïdes ou proto-alcaloïdes. Les pseudo-alcaloïdes ne dérivent pas des acides aminés alors que les proto-alcaloïdes sont des amines simples dont l'atome d'azote n'est pas inclus dans un système hétérocyclique. Pour résumer, il est possible de dire qu'un alcaloïde est un composé organique d'origine naturelle, azoté, plus ou moins basique et doué, à faible dose, de propriétés pharmacologiques marquées.

Les alcaloïdes sont des composés essentiellement présents chez les végétaux. Les plantes à alcaloïdes synthétisent souvent un mélange complexe avec un alcaloïde majoritaire. En règle générale, tous les alcaloïdes d'une même plante ont une origine biogénétique commune, même si leurs structures peuvent paraitre assez différentes. Pour une plante donnée, la teneur en alcaloïdes peut être très inégale selon les organes, certains pouvant en être dépourvus.

Chez le végétal, les alcaloïdes existent sous forme de sels solubles ou de complexes formés avec des tanins. La microchimie permet de montrer que les alcaloïdes sont le plus souvent localisés dans les tissus périphériques (assises externes des écorces de tige et de racine, téguments des graines). La basicité et les actions antimétabolites de la plupart de ces molécules imposent leur compartimentation (elles sont normalement stockées dans les vacuoles cellulaires).

Certains acides aminés sont le point de départ de la synthèse des alcaloïdes. Le reste des structures sont des « blocs » issus du shikimate, des polycétides et du mévalonate. Ainsi, les alcaloïdes sont classés selon l'acide aminé qui est à l'origine de leur structure. (Tableau 1)

Les alcaloïdes ont des masses moléculaires variant entre 100 et 900 $g.mol^{-1}$. Si la plupart des bases non oxygénées sont liquides à température ambiante, celles qui comportent dans leur formule de l'oxygène sont normalement des solides cristallisables, rarement colorés. Presque toujours capables de dévier la lumière polarisée, les bases cristallisées donnent des points de

fusion précis, sans décomposition surtout en dessous de 200°C. En règle générale, les alcaloïdes bases sont insolubles ou très peu solubles dans l'eau, solubles dans les solvants organiques apolaires ou peu polaires, solubles dans les alcools de titre élevé.

La basicité des alcaloïdes est très variable, cette propriété étant étroitement fonction de la disponibilité du doublet libre de l'azote. La basicité est également influencée par des contraintes stériques. Il est d'autre part reconnu que la basicité est un facteur d'instabilité pour ces molécules qui, à l'état de base et en solution, sont sensibles à la chaleur, à la lumière et à l'oxygène.

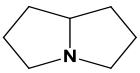
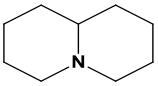
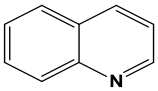
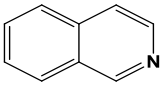
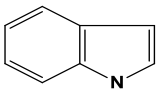
classe	structure	précurseur	exemple	effet chez l'homme
pyrolidine		ornithine (aspartate)	nicotine	stimulant
tropane		ornithine	atropine	prevention des spasmes
			cocaïne	stimulant SNC anesthesic local
piperidine		lysine ou acétate	coniïne	poison (paralysie)
pyrolizine		ornithine	retrorsine	sans effet connu
quinolizine		lysine	lupinine	relance rythme cardiaque
quinoline		tyrosine	quinine	malaria
isoquinoline		tyrosine	codeine	analgésique
			morphine	analgésique
indole		tryptophane	psilocybin	halucinogène
			réserpine	traitement hypertension, psychose
			strychnine	poison

Tableau 1: Classification des principaux alcaloïdes[31]

Pour extraire des alcaloïdes de la cellule, le solvant doit pouvoir accéder au compartiment cellulaire où sont localisés les alcaloïdes. Une cellule intacte restreint naturellement l'accessibilité du solvant à l'alcaloïde. L'utilisation d'une technique qui permet la fragmentation des cellules est donc nécessaire.

Les Terpènes

Les terpènes sont les métabolites secondaires les plus connus. Ils sont très volatils et constituent les composés majoritaires des huiles essentielles.

La grande majorité des terpènes est spécifique du règne végétal mais certains ont été rencontrés chez des espèces animales. Ils sont souvent localisés sur ou à proximité de la surface (poils, canaux ou poches sécrétrices).

Les fonctions biologiques des terpènes chez les végétaux sont diverses et mal comprises car il s'agit de systèmes complexes mettant en jeu plusieurs molécules. Ils ont notamment un rôle hormonal pour la pousse et la floraison ou encore une activité participant à la défense contre les agresseurs.

Tous les terpènes sont formés par l'assemblage d'un nombre entier d'unités pentacarbonées ramifiées dérivées du 2-méthylbutadiène (ou isoprène) représenté en Figure 3. Les terpènes sont ensuite fonctionnalisés par une succession de réactions (cyclisation, fonctionnalisation, réarrangements).

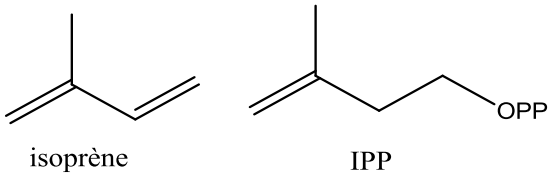


Figure 3: Formules de l'isoprène et de l'isoprène pyrophosphate

Le précurseur réactif des terpènes, l'IPP, est obtenu à partir de l'acide mévalonique (Figure 4) qui subit une double phosphorylation.

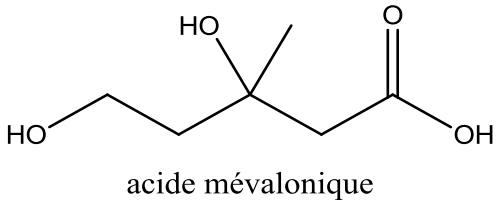


Figure 4: Structure de l'acide mévalonique

Certaines bactéries et végétaux utilisent une autre voie pour fabriquer l'IPP, il s'agit de la voie du pyruvate. La formation des terpènes se fait ensuite par un assemblage tête-à-queue des unités IPP grâce à une enzyme.

La dénomination des terpènes est fonction du nombre d'unité isoprénique. La classification des terpènes est présentée dans le Tableau 2.

Noms	Nombre de carbone	Nombre d'unité	Exemples
Hémiterpène	5	1	Prénol [32]
Monoterpène	10	2	Limonène [33]
Sesquiterpène	15	3	Canellal [34]
Diterpène	20	4	Phytol [35]
Sesterpène	25	5	Bolivianine [36]
Triterpène	30	6	Stéroïdes [37]
Caroténoïde	40	8	Carotène [38]
Polyterpène	C ~ 4000	n	Caoutchouc [39]

Tableau 2: Dénomination des terpènes

Les terpènes sont souvent chiraux, solubles dans les solvants organiques et insolubles dans l'eau.

Le système d'extraction des terpènes le plus utilisé est l'entrainement à la vapeur ou hydrodistillation. Le matériel végétal est immergé dans de l'eau et le tout est porté à ébullition. Les vapeurs sont ensuite condensées et la séparation entre l'eau et l'huile essentielle se fait par différence de densité. L'appareillage permettant l'hydrodistillation se nomme le Clevenger (Figure 5).



Figure 5: Le Clevenger, appareillage d'hydrodistillation

Les composés phénoliques

Les composés phénoliques forment un très vaste ensemble. Il existe plusieurs classes de composés phénoliques : les phénols, les acides-phénols, les flavonoïdes, les coumarines, les lignanes, les quinones, les naphtoquinones, les xanthones et les tanins.

L'élément structural fondamental qui les caractérise est la présence d'au moins un noyau benzénique auquel est lié directement au moins un groupe alcool libre ou engagé dans une autre fonction (ester, éther, hétéroside) [40]. Les différentes structures sont représentées sur la Figure 6.

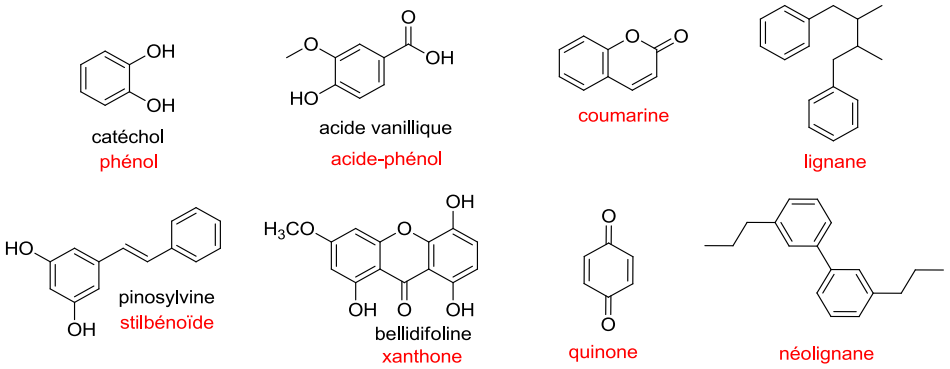


Figure 6: Diverses structures des composés phénoliques

Les flavonoïdes sont les composés phénoliques les plus connus du règne végétal. Ils sont des pigments responsables de la coloration des fleurs, des fruits et des parois des feuilles. Ils assurent également la protection des tissus contre les effets nocifs du rayonnement UV.

Un critère biosynthétique permet de les distinguer des autres métabolites secondaires. Les composés phénoliques sont issus de deux biogenèses :

- La voie du shikimate (Figure 9),
- La voie de l'acétate (Figure 10).

Ces molécules « mères » sont représentées sur la Figure 7.

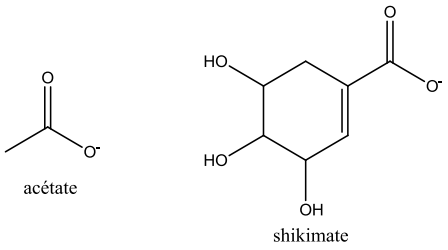


Figure 7: Structure de l'acétate et du shikimate

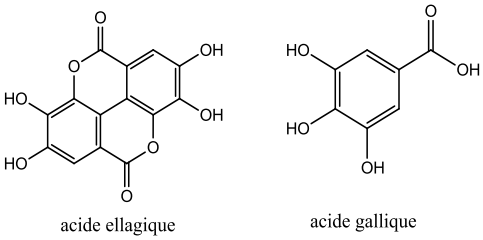


Figure 8: Structure de l'acide ellagique et de l'acide gallique

- Les tanins sont des composés hydrosolubles ayant une masse moléculaire comprise entre 500 et 3000 g/mol. Ils présentent, en plus des réactions classiques des phénols, la propriété de précipiter les alcaloïdes, la gélatine et les autres protéines. Cette définition date de 1962 mais reste encore d'actualité. Plus précisément, ces molécules sont des pro-anthocyanidols et des polyesters de l'acide gallique et de l'acide ellagique. (Figure 8)
- Les formes hétérosidiques (accrochées à des sucres) des flavonoïdes se concentrent dans l'épiderme des feuilles et des fleurs. Les formes libres sont le plus souvent dans la cuticule.
- Les phénols simples sont plutôt rares dans la nature. Le plus souvent, ils sont à l'état de glucoside.
- Les acides-phénols ayant un squelette en C_6-C_3 dérivent de l'acide cinnamique alors que ceux ayant un squelette C_6-C_1 dérivent de l'acide benzoïque.
- Les coumarines tirent leur nom de coumarou, nom vernaculaire de la fève de Tonka d'où fut isolée en 1815 la coumarine. Il existe des milliers de structures de coumarine qui sont très largement répandues dans le règne animal.
- La distribution des lignanes comprend des centaines de composés dans environ 70 familles botaniques.
- Les shikimates représentent une famille de molécules comprenant les stilbénoïdes, les xanthones et les styrypyrones. Ce sont des composés dérivant de l'acide cinnamique sur lequel la chaine latérale a été prolongée par l'ajout d'unités dicarbonées.
- Les quinones sont des composés oxygénés qui correspondent à une oxydation de dérivés aromatiques et qui sont caractérisés par un motif paraquinone.

L'origine biosynthétique des composés phénoliques est résumée dans la Figure 9 et la Figure 10.



Figure 9: Voie du shikimate

[redacted]

Figure 10: Voie de l'acétate

Les flavonoïdes dérivent de la condensation de 3 acétates (pour former le phényle) avec l'acide cinnamique pour former le cycle central. Cette condensation et le reste de la fonctionnalisation se font grâce aux enzymes présentes dans le milieu.

Tous les flavonoïdes ont une origine biosynthétique commune et, de ce fait, possèdent le même élément structural de base, à savoir l'enchainement 2-phénylchromane qui comprend deux cycles aromatiques reliés entre eux par un hétérocycle [40]. Ils peuvent être regroupés en une douzaine de classes selon le degré d'oxydation du noyau pyranique central. (Figure 11)

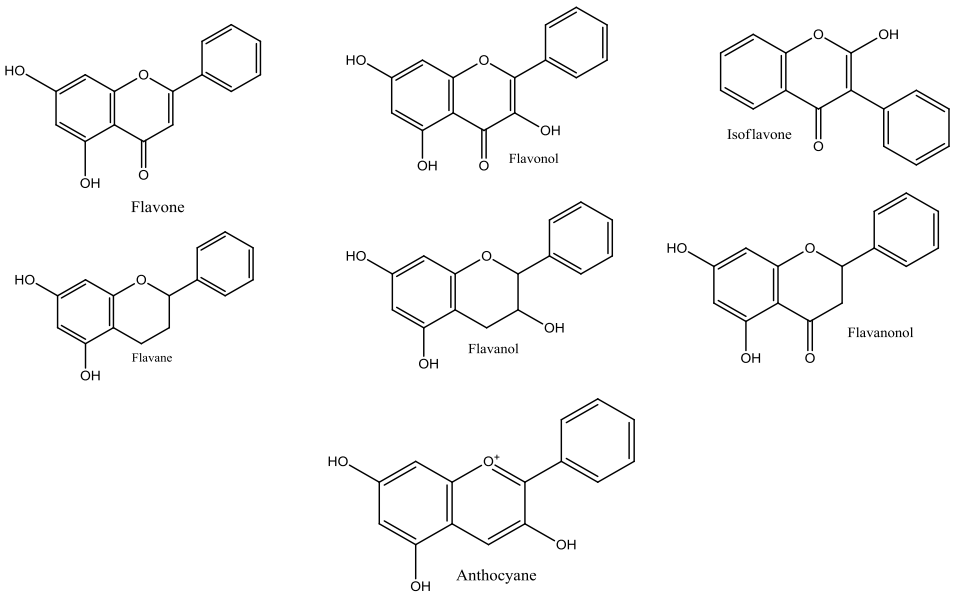


Figure 11: Structures de base des classes de flavonoïdes

Pour les tanins, deux groupes existent :

- Les tanins hydrolysables,
- Les tanins condensés.

Les tanins hydrolysables sont des polyesters de sucres et de molécules d'acide-phénol. Le sucre est généralement le glucose, et l'acide-phénol est soit l'acide gallique, soit l'acide ellagique.

Les tanins condensés ou pro-anthocyanidols sont des polymères flavaniques. Ils sont constitués d'unités flavan-3-ols.

Les formes hétérosidiques des flavonoïdes ont une hydrosolubilité plutôt faible et sont solubles dans les alcools. Les formes libres sont solubles dans les solvants organiques apolaires ou moyennement polaires.

Les flavonoïdes peuvent être caractérisés par des examens aux UV et des dosages colorimétriques ou spectrophotométriques. Les flavonoïdes présentent un pouvoir antioxydant. Ils stabiliseraient les radicaux libres de l'organisme ou les désactiveraient en récupérant le radical. Il en est de même avec les ions métalliques. Les flavonoïdes lipophiles sont directement extraits par des solvants moyennement polaires. Il faut ensuite les séparer des cires et graisses extraites en même temps. Les flavonoïdes comprenant un hétéroside sont, le plus souvent, extraits à chaud avec un alcool additionné d'eau.

Les phénols et acides-phénols sont des composés instables. Ils peuvent s'oxyder et s'isomériser. Les phénols sont solubles dans les solvants organiques polaires. Les acides-phénols sont quant à eux extractibles par des solvants organiques légèrement acidifiés.

Les lactones des coumarines sont capables de s'ouvrir en milieu alcalin et de se refermer en milieu acide. Cette propriété est utile lors des étapes de purification.

La propriété fondamentale des quinones est leur facile interconversion en hydroquinones. Ce sont également des molécules visibles en UV et qui produisent des réactions colorées. Les quinones sont extraites avec les solvants organiques usuels.

Les tanins se combinent aux macromolécules et précipitent la cellulose, les pectines et les protéines. Cette combinaison se fait par l'intermédiaire de liaisons hydrophobes et de liaisons hydrogène. Les tanins se dissolvent dans l'eau sous forme de solutions colloïdales. Ils sont également solubles dans les alcools et l'acétone. Les tanins sont caractérisés par précipitation avec des sels ou par dosage. Généralement, l'extraction des tanins se fait sur plante fraîche avec un mélange eau-acétone.

Les coumarines peuvent être extraites avec des alcools, des solvants chlorés ou du dioxyde d'éthyle.

3. La corrosion du zinc

3.1. Généralités

Le zinc est utilisé dans diverses applications : revêtement, élément d'alliages de fonderie, élément d'alliages pour les pièces en laiton, élément principal des alliages en zinc forgé, des produits chimiques à base de zinc. L'utilisation des revêtements en zinc comme protection contre la corrosion des structures en acier est probablement la plus importante. Grâce à sa grande résistance contre la corrosion atmosphérique et aqueuse, le zinc est un élément incontournable de la réalisation des structures en acier. [41]

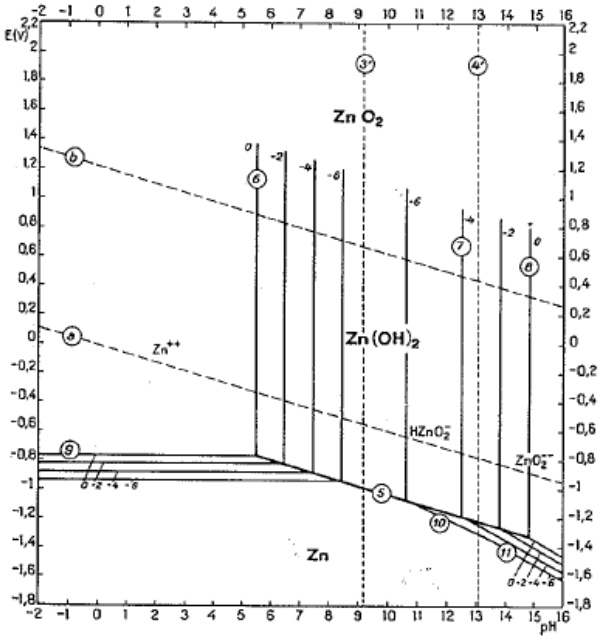


Figure 12: Diagramme E-pH du zinc [41]

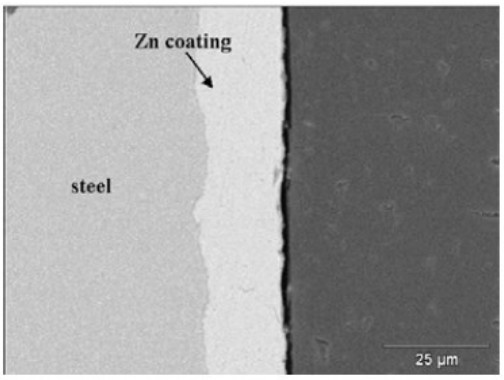


Figure 13: Micrographie MEB d'un acier galvanisé [42]

En présence de milieux corrosifs, le zinc donne des oxydes stables contribuant à abaisser la cinétique de dissolution du zinc et le rendant résistant à la corrosion. Il est donc souvent utilisé pour protéger les aciers notamment par le biais de revêtements métalliques (galvanisation du matériel portuaire) ou organométalliques (peinture pigmentée des tôles). [14]

La protection du zinc est en fait effectuée par les oxydes de zinc qui se forment lors de la dissolution de celui-ci dans le milieu corrosif [43]. Par exemple, comme le montre la Figure 14, lors d'une brèche sur un acier galvanisé, le zinc s'oxydera préférentiellement au fer. Il y aura donc, à proximité de la griffure, dissolution du zinc avec formation d'ions Zn^{2+} et réduction de l'oxygène dissous avec formation des ions OH^-. Les ions formés vont se combiner pour donner l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$, qui est insoluble et qui colmatera la griffure.

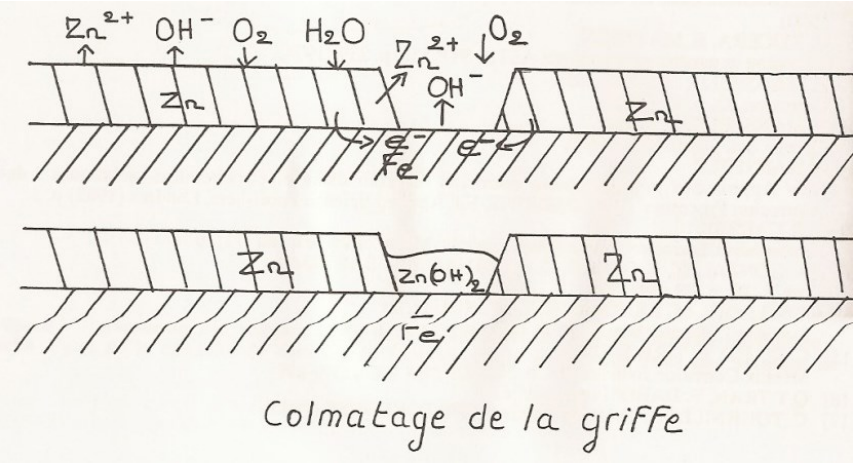


Figure 14: Schéma de la cicatrisation de l'acier galvanisé [43]

Un autre exemple est proposé par les réactions qui peuvent se produire dans un tuyau de distribution d'eau en acier galvanisé:

$$ZnO + H^+ \rightarrow ZnOH^+$$

$$ZnCO_3 + H^+ \rightarrow Zn^{2+} + HCO_3^-$$

$$ZnO + CO_2 + H_2O \rightarrow Zn(OH)^+ + HCO_3^-$$

Ces réactions montrent que pour les canalisations d'eau, la résistance à la corrosion dépend de la stabilité du zinc en présence de l'eau en circulation. Il est donc nécessaire de considérer le pH, la concentration en O_2 et en CO_2 dissous. [43]

3.2. Étude de la corrosion du zinc

Le zinc doit ses qualités de matériau protecteur à son caractère thermodynamiquement instable qui le fait osciller entre sacrifice et autoprotection.

Le zinc est oxydable car le potentiel standard E^o du couple Zn/Zn^{2+} (-0,76V) se trouve en-dessous du domaine de stabilité de l'eau (cf. Figure 12). En présence d'air humide, il réduit les ions H_3O^+ avec dégagement d'hydrogène et l'oxygène en ions OH^-. Ces deux réactions à forte surtension induisent un accroissement local de la concentration en OH^- et donc du pH.

$$Zn + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 + 2H_2O$$

$$Zn + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2OH^- + Zn^{2+}$$

Le zinc est passivable naturellement puisque, par recombinaison entre la forme oxydée Zn^{2+} et les ions OH^-, il précipite sous sa forme hydratée d'oxyde de zinc $Zn(OH)_2$ très insoluble. Celui-ci freine l'arrivée des réactifs que sont l'eau et l'oxygène.

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$$

Le zinc se dissout en formant des ions divalents. Dans les solutions acides, le produit de dissolution est Zn^{2+}. Dans les solutions alcalines, l'espèce prédominante est $Zn(OH)_4^{2-}$. La dissolution peut se produire sur une surface nue ou sur une surface couverte par un film solide. Les films solides formés lors de la dissolution peuvent avoir différentes compositions et différents degrés de compacité et peuvent donc affecter de manière significative le processus de dissolution. Dans des solutions ne contenant pas d'espèces avec lesquelles le zinc peut former des sels insolubles, le zinc maintient une surface à nu lors de la dissolution à un pH inférieur à 3,8. Pour une valeur de pH de 5,8 à 3 M de NaCl ou Na_2SO_4, l'électrode de zinc est revêtue d'un film d'oxyde, qui peut affecter à la fois les processus anodique et cathodique. Le zinc n'est alors pas passivé. [41]

La dissolution anodique du zinc peut significativement être inhibée par la formation de films solides à la surface dans des solutions de carbonates, nitrates, phosphates, chromates, molybdates et/ou tungstates.

En solutions acide et alcaline non complexant, la réaction à l'électrode apparaît comme étant deux étapes consécutives de transfert de charge.

$$Zn = Zn^+ + e^-$$

$$Zn^+ = Zn^{2+} + e^-$$

Ces réactions ont également été utilisées pour des électrolytes qui complexent avec le zinc. Elles sont retrouvées entre autres dans des solutions acides concentrées en chlorure avec le couple $ZnCl_2(H_2O)_y/ZnCl_2(H_2O)_y^-$. Cette approche a aussi été utilisée dans des solutions alcalines où il y a généralement formation de complexes hydroxy-zinc. La dissolution du zinc dans des solutions NaCl est limitée par la diffusion, probablement à cause des espèces chloro-zinc sur la surface de l'électrode.

La dissolution du zinc peut suivre différents mécanismes qui dépendent de l'électrolyte et des conditions expérimentales. Les différences entre les mécanismes proposés dépendent des produits finaux de dissolution et de leurs propriétés, qui incluent le type et le nombre d'intermédiaires, leur mobilité et leur état d'adsorption et de solvatation. Chaque mécanisme peut être caractérisé par des paramètres cinétiques distincts.

Le mécanisme de corrosion du zinc en milieu NaCl est une succession d'étapes de dissolution, de précipitation et de piqûre. Cet enchainement devient plus intense quand la concentration en NaCl augmente. [44]

Dans des eaux fraîches, les produits communs sont ZnO et $Zn(OH)_2$. La proportion d'oxyde et d'hydroxyde formée est fonction de plusieurs facteurs comme la température, l'aération et le temps d'immersion. Entre 0 et 30°C, l'hydroxyde est le plus stable, de 30°C à 90°C c'est l'oxyde le plus stable, et au dessus de 90°C, un mélange des deux espèces est retrouvé. La température n'affecte pas seulement la composition mais aussi la compacité des produits de corrosion. L'oxyde de zinc est le produit de corrosion commun dans des solutions diluées de sels comme NaCl ou Na_2SO_4 avec une présence d'hydroxyde minime. Dans les solutions concentrées de sels, le sel de zinc peut se former en plus de l'oxyde et de l'hydroxyde. La présence de solutés favorise la transformation d'oxyde en hydroxyde.
Le pH est le paramètre prédominant qui détermine la formation de produits de corrosion en l'absence d'espèces avec lesquelles le zinc peut former des composés de faible solubilité. Dans les solutions acides, il y a formation d'ions Zn^{2+}, puis il y a précipitation de $Zn(OH)_2$ quand le pH augmente. Lorsque le pH est supérieur à 9, il y a formation d'ions zincates. Un film de produits de corrosion se forme pour un pH compris entre 5 et 13,5 mais il disparait en dehors de cet intervalle.
Dans des solutions dont le pH varie entre 8,5 et 12, le zinc peut se couvrir d'un film d'hydroxyde qui a un effet d'inhibition de la dissolution du zinc. La Figure 12 est valable en absence d'espèces avec lesquelles le zinc peut former des complexes solubles ou non. La stabilité des oxydes et hydroxydes de zinc dans les solutions aqueuses dépend du pH.
Les produits de corrosion les plus retrouvés sont les sulfates, chlorures et carbonates de zinc. La stabilité de ces composés affecte la résistance de corrosion du zinc dans plusieurs environnements. Le carbonate de zinc est particulièrement important car il est responsable de la haute résistance de corrosion du zinc en milieu atmosphérique [41]. Les réactions suivantes expliquent la formation du carbonate de zinc.

$$ZnO + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$$

$$Zn^{2+} + H_2CO_3 \rightarrow ZnCO_{3\,(s)} + 2H^+$$

$$5Zn^{2+} + 2HCO_3^- + 6H_2O \rightarrow Zn_5(OH)_6(CO_3)_{2\,(s)} + 8H^+$$

$$2H^+ + 2HCO_3{}^- + H_2O + 5ZnO_{(s)} \rightarrow Zn_5(OH)_6(CO_3)_{2\,(s)}$$

Les valeurs de la capacitance de la double couche de l'électrode de zinc aux alentours de son potentiel réversible dans des solutions aqueuses varient entre 16 et 20µF/cm². La capacitance de la double couche est fonction du potentiel et de la concentration de la solution. Les valeurs de capacitance supérieures à 20µF/cm² sont généralement associées avec des processus d'adsorption faradique. Le pH de la solution a un effet significatif sur la capacitance parce qu'il y a une forte interaction entre OH^- et l'électrode à partir d'un pH supérieur à 3,4. Une immersion prolongée dans des solutions neutres ou alcalines peut causer une augmentation de la capacitance de l'électrode avec le temps à cause d'une formation graduelle d'un film solide sur la surface.

Des mesures dans les milieux $NaClO_4$, NH_4ClO_4 et NH_4Cl à différents pH indiquent que l'adsorption spécifique de l'ion Cl^- a un effet négligeable sur la capacitance pour des potentiels compris entre -1,11 et -1,65 V/SCE.

Keddam [45, 46] a étudié l'influence de la hauteur de la couche d'électrolytes sur la valeur de la double couche en opposant les électrodes. En milieu 0,5M NaCl aéré, la capacitance de la double couche diminue quand augmente la hauteur de la couche d'électrolytes. En solution désaérée, la hauteur de la couche d'électrolytes n'a pas d'influence.

La corrosion du zinc dans des solutions sulfate ou chlorure implique un transfert de charge contrôlé par le procédé de dissolution, avec la formation d'un film de produits de corrosion sur la surface et un procédé de diffusion à travers le film. Quand la surface du zinc est libre ou recouverte d'un film de nature poreuse, le processus de corrosion est contrôlé par un transfert de charge lié à la dissolution et/ou la diffusion des réactants de la réaction cathodique. Quand la surface est couverte d'un film passif, le processus de corrosion peut être contrôlé par la diffusion à travers le film. La passivation est un procédé pendant lequel la surface du métal se transforme d'un état actif à un état passif en raison de la formation d'une couche barrière.

La présence de carbonates favorise la formation de carbonate de zinc dans les solutions neutres et presque neutres (pH entre 7 et 9). Ceci étend la plage de pH dans laquelle la passivation est possible comparativement aux solutions sans carbonates [47]. Les conditions thermodynamiques appropriées ne garantissent pas nécessairement la passivation. La passivation dépend aussi des conditions cinétiques. Tandis que les conditions thermodynamiques déterminent si la formation de sels de zinc stable est possible en raison de la dissolution du zinc, les conditions cinétiques déterminent la composition chimique proche de la surface de l'électrode et la nature de la couche formée sur la surface. La stabilité, la continuité et la compacité de la couche déterminent éventuellement le degré de passivation.

Selon les conditions, la passivation peut se produire instantanément dans certains cas alors qu'elle peut prendre des jours ou des mois dans d'autres. La passivation se déroule généralement selon les étapes suivantes : le zinc s'oxyde en ZnO ou $Zn(OH)_2$ qui se dissolvent dans l'électrolyte sous la forme $Zn(OH)_3^-$ ou $Zn(OH)_4^{2-}$. Quand l'électrolyte ne peut plus dissoudre les oxydes, un film solide se forme et passive la surface.

3.3. L'inhibition du zinc

Le revêtement au chromate est un type de revêtement de conversion utilisé pour passiver les alliages d'aluminium, de zinc, de cadmium, de cuivre, d'argent, de magnésium et d'étain. Il est principalement utilisé en tant qu'inhibiteur de corrosion, couche primaire de peinture ou finition décorative. Comme les composés à base de chromate sont très toxiques et cancérigènes, des alternatives aux chromates pour l'inhibition du zinc et de l'acier galvanisé dans des solutions neutres chlorées ont été développées [48]. L'utilisation de pigments aux phosphates [49] a été étudiée pour remplacer les chromates dans une solution à 0,1M de NaCl. Malheureusement, les phosphates présentent une activité inhibitrice moins intéressante que les chromates.

Dans les peintures, le zinc réagit avec l'eau pour former de l'hydroxyde de zinc. Bien que cette réaction soit bénéfique puisqu'elle produit les éléments de la couche passive du zinc, elle est tout de même dangereuse car elle produit un dégagement de dihydrogène.

$$Zn + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + H_2$$

Le dihydrogène est un gaz très inflammable qu'il faut absolument conserver à l'air libre. La conservation des peintures dans des boites scellées en fait donc des bombes à retardement d'où la nécessité d'inhiber cette réaction. Müller [50] a étudié l'effet inhibiteur de molécules naturelles ajoutées à ces peintures. Du fructose, du mannose, du saccharose et de l'acide ascorbique sont ajoutés aux peintures et le dégagement gazeux est mesuré. Seul l'acide ascorbique inhibe la réaction.

En tribologie, la corrosion est étudiée à cause de ses conséquences physiques sur le matériau. Au même titre, l'inhibition est également étudiée pour vérifier si l'ajout d'inhibiteurs ne modifie pas les caractéristiques tribologiques d'une interface. Par exemple, le molybdate de sodium [44] utilisé comme inhibiteur de corrosion du zinc dans des solutions de différentes concentrations en NaCl, a été expérimenté pour des tests de tribologie sur de l'acier inoxydable. Les auteurs constatent que le molybdate joue son rôle d'inhibiteur de corrosion sans affecter les propriétés tribologiques du zinc.

De manière générale, en milieu neutre ou salin, les inhibiteurs étudiés sont de types minéraux [20, 51-53] mais il existe de plus en plus de publications concernant des molécules naturelles [54, 55]. Par exemple, Deflorian [56] a comparé l'efficacité de particules de silice et de cérium (IV) comme inhibiteur de corrosion de l'acier galvanisé en milieu NaCl jusqu'à un pH égal à 12. La corrosion du zinc et son inhibition par des molécules naturelles sont étudiées sur toute la gamme de pH [24, 55]. L'extrait de henné [55] étudié par El-Etre se montre efficace dans tous les milieux testés. Par contre, son pouvoir inhibiteur décroît selon les milieux (neutre>basique>acide). En milieu acide, Prabhu [57] a montré que le margosier est un bon inhibiteur de corrosion du zinc qui atteint un maximum d'activité à une concentration de 1 000 ppm. Par contre, l'extrait de marjolaine étudié par Sobhi [58] a atteint son maximum d'activité dès 500 ppm. L'utilisation des liquides ioniques comme inhibiteurs de corrosion a également été étudiée par Manamela [59].

4. Conclusion

Au cours de cette première partie bibliographique, le domaine de la corrosion a été introduit ainsi que le panel des métabolites secondaires. Une bibliographie portant sur la corrosion du zinc a également été menée. Quelques travaux ont montré l'utilisation de molécules naturelles en qualité d'inhibiteurs de corrosion du zinc ou de l'acier galvanisé.

Le chapitre suivant présente l'ensemble des protocoles mis en place et utilisés au cours de ces travaux.

CHAPITRE 2. MATERIELS ET METHODES

1. Introduction

Dans ce chapitre seront détaillés les étapes de préparation des échantillons, les méthodes d'extraction employées et les tests réalisés.

2. Préparation des échantillons

- ✓ Récolte

Les plantes sont récoltées sur le terrain, principalement sur l'île de Cayenne, avec l'aide d'un prospecteur botaniste afin d'identifier les plantes avec sécurité. Il a été choisi de récolter les plantes uniquement sur l'ile de Cayenne pour y avoir accès facilement et les retrouver. La récolte a été faite en une fois et en grande quantité pour pouvoir étudier un échantillon unique non soumis aux variations de saisons.

Après récolte, les plantes sont mises à sécher durant trois semaines minimum dans une salle climatisée à 21°C. Les feuilles, branches et autres parties des plantes sont séparées. Durant cette période, les différentes parties sont retournées régulièrement pour aérer le stock et obtenir un séchage uniforme.



Figure 15: Séchage des plantes

- ✓ Broyage

Le broyage thermique est effectué sur le site de Pariacabo au Laboratoire de Sciences du Bois avec un broyeur de la marque Retsch SM100 (Figure 16). Les poudres obtenues sont conservées à température ambiante.



Figure 16: Broyeur Retsch SM100

3. Extraction

Les échantillons sont extraits selon deux protocoles :

- ✓ Une extraction à reflux,
- ✓ Une extraction au bain à ultrasons.

Au cours de cette thèse, nous avons tenté d'obtenir des inhibiteurs par des techniques d'extraction dites « vertes », qui interdisent l'usage de solvants toxiques et limitent ainsi la pollution de l'environnement.

3.1. Aspects théoriques[60]

L'extraction solide-liquide consiste à mettre en contact un solide et un liquide et de séparer grâce au liquide un ou plusieurs composés solubles, « les solutés », contenus dans un matériau solide insoluble. Le liquide d'extraction est appelé « solvant ». Le composé soluble peut être solide ou liquide. Enfin, le solide insoluble peut être massif ou poreux et se présente en général sous la forme de particules poreuses ou cellulaires avec des membranes semi-perméables. Au cours de l'opération, plusieurs étapes peuvent être décrites :

- La pénétration du solvant au sein de la structure du solide,
- La « libération » du soluté dans le solvant d'imprégnation. Cette étape peut recouvrir des phénomènes physiques et physico-chimiques différents suivant la nature du soluté et sa place dans la structure (liaison chimique à rompre, diffusion au travers d'une membrane, désorption, dissolution),
- La diffusion du soluté au travers de la porosité de la structure solide jusqu'au film liquide entourant le solide et le transfert parmi le solvant.

En pratique, l'opération d'extraction solide-liquide ne peut être dissociée des étapes en amont (préparation du solide, conditionnement, séchage, broyage…) et aval (séparation du solide et du liquide, récupération et purification du soluté et éventuellement régénération du solvant par évaporation, distillation ou extraction liquide-liquide). Ainsi, la mise en œuvre à l'échelle du laboratoire ou dans l'industrie fait appel à de nombreuses opérations unitaires. De plus, l'utilisation du solide implique de nombreuses contraintes, au niveau de la manipulation, du choix d'appareillage et des règles de sécurité.

Une très grande diversité de technologies et d'appareils a donc été mise au point et est utilisée dans le domaine de l'extraction solide-liquide. Ces technologies sont souvent spécifiques de la matière traitée et du secteur concerné. Elles peuvent être classées en deux groupes :

- Les appareils à particules fixes, c'est-à-dire sans mouvement les unes par rapport aux autres, le lit de particules pouvant être fixe ou en mouvement,
- Les appareils à particules en suspension. Dans ce cas, le solide peut être traité par une ou plusieurs charges de solvant ou avec un solvant en mouvement qui s'écoule en continu à travers le solide.

3.2. L'éco-extraction

Aujourd'hui, tout procédé de fabrication de principes actifs dans les industries cosmétique, de la parfumerie, de l'agroalimentaire, de la pharmacie ou de la valorisation de la biomasse met en œuvre l'extraction du végétal qui semble être devenue incontournable dans ces différents secteurs d'applications.

Depuis quelques années, le domaine de l'extraction est entré dans sa révolution « verte » en opérant une mutation vers l' « éco-extraction » pour développer et proposer aux industriels une chimie plus « durable » utilisant moins de solvants, moins d'énergie et diminuant les rejets, tout en assurant la qualité des produits finis. Simultanément, il est nécessaire de veiller à maintenir les industries dans une dynamique de compétitivité tout en respectant des critères environnementaux stricts.

Les enjeux politiques, économiques, sociétaux, environnementaux imposent désormais des innovations technologiques. Aux 12 principes de la chimie verte ont répondu les 12 principes de l'ingénierie verte qui font la base du génie des procédés moderne et « durable ». En effet, si la directive REACH s'est intéressée aux substances chimiques, la directive IPPC (Integrated Pollution Prevention Control) se préoccupe quant à elle de réduire la contribution de l'industrie au développement non durable. Cette directive fait la part belle aux procédés en définissant par secteur professionnel la notion de MTD (Meilleure Technologie Disponible). Les principes qui guident l'application de cette directive sont les suivants :

- Prévention et réduction (élimination) de la pollution : action à la source,
- Gestion prudente des ressources naturelles,
- Priorité à la réduction intégrée,
- Évolution vers un équilibre plus durable entre activité humaine et développement socio-économique d'une part et les ressources et la capacité régénératrice de la nature d'autre part.

a. Les six principes de l'éco-extraction

L'éco-extraction[60] est basée sur la découverte et la conception de procédés d'extraction permettant de réduire la consommation énergétique, mais aussi l'utilisation de solvants alternatifs et de ressources végétales renouvelables, tout en garantissant un produit/extrait pur et de qualité.

Principe 1 : Favoriser l'innovation par la sélection variétale et l'utilisation de ressources végétales renouvelables.

Principe 2 : Privilégier les solvants alternatifs et principalement ceux issus des agro-ressources.

Principe 3 : Réduire la consommation énergétique par l'assistance des technologies innovantes et favoriser la récupération d'énergie.

Principe 4 : Favoriser la création de coproduits au lieu de déchets pour intégrer la voie de la bio- ou agro-raffinerie.

Principe 5 : Réduire les opérations unitaires grâce à l'innovation technologique et favoriser les procédés robustes, contrôlés et peu ou pas dangereux.

Principe 6 : Privilégier un produit non dénaturé, biodégradable, sans contaminants et surtout porteur de valeurs « éco-extrait ».

Trois voies majeures ont été identifiées pour parvenir à imaginer, concevoir et faire la démonstration à l'échelle industrielle de ces principes : l'amélioration des procédés existants en proposant des ruptures technologiques et de mise en œuvre, le détournement d'appareils non dédiés pour parvenir au plus proche d'un optimal de consommation de matière première et d'énergie et l'innovation méthodologique et technologique.

b. L'eau comme solvant d'extraction

Il n'existe aucun solvant plus idéal que l'eau sur notre planète. Elle est disponible, recyclable et non toxique. L'eau est déjà très largement utilisée dans l'extraction des huiles essentielles par distillation à la vapeur d'eau.

Le caractère polaire de l'eau permet aussi bien de l'utiliser comme solvant d'extraction dans le domaine des produits naturellement solubles dans l'eau tels que les protéines, les sucres, les acides organiques que dans l'extraction d'espèces inorganiques. L'extraction par eau chaude pressurisée (PHWE en anglais) ou eau sub-critique devient une méthode d'extraction « verte » adaptée à de nombreuses molécules provenant de matrices végétales, alimentaires ou environnementales. Cette méthode consiste à utiliser de l'eau sous pression contrôlée à haute

température. Les modulations de la température et de la pression permettent de diminuer la polarité de l'eau et ainsi extraire des analytes peu polaires.

3.3. Le reflux

a. Présentation et Principe

Le reflux permet la réalisation d'une extraction à une température constante, voisine de la température d'ébullition du solvant. Les vapeurs dégagées par le mélange à ébullition se condensent sur les parois froides du réfrigérant et le liquide retombe dans le ballon par gravité. Le corps qui distille est le plus volatil (température d'ébullition la plus basse) du mélange. Il est ainsi constamment recyclé. Le fait de chauffer le mélange accélère l'extraction par rapport à une extraction à température ambiante. [61]



Figure 17: Montage à reflux

Le reflux est une technique très commune qui sert de référence lors de la mise au point de nouvelles techniques d'extraction. [62]

Une large gamme de solvants peut être utilisée lors d'un chauffage à reflux. Il suffit que le solvant présente une température d'ébullition inférieure à celles des molécules à extraire. Les molécules le plus souvent extraites avec cette technique sont des composés chimiques [62], des flavonoïdes [63, 64], des alcaloïdes [64-68], des terpènes [69], des acides organiques [64] et des composés phénoliques. [61, 70, 71]

Le plus souvent le méthanol et l'éthanol sont utilisés, purs ou mélangés à de l'eau. Il arrive également que de l'eau pure soit utilisée.

Il faut toutefois faire attention au solvant utilisé et à sa température d'ébullition car un chauffage trop important peut dégrader les molécules extraites.

Les principaux inconvénients du reflux résident en des temps d'expérimentations longs, en une grande consommation de solvant, en une longue préparation manuelle et en une mauvaise sélectivité.

Les temps longs sont liés au chauffage par gradient. La chaleur doit diffuser de la plaque vers la matrice en passant par le verre puis le solvant.

Souvent, de grands ratios (1/10g.ml^{-1} à 1/120g.ml^{-1}) sont utilisés alors que ceux-ci provoquent une dissipation de la chaleur.

b. Protocole à reflux

Le protocole suivant a été suivi dans le cadre de ces travaux.

20 grammes de poudre de la plante à extraire sont placés dans un ballon de 500 millilitres. 200 millilitres d'éthanol à 70% préparés à partir d'éthanol d'extraction pur et d'eau distillée y sont ajoutés. Le mélange est placé durant 24 heures à reflux avec un réfrigérant à boules. L'extrait est filtré sur coton et évaporé à l'évaporateur rotatif pendant une nuit. Le ballon est alors gratté et relavé à l'éthanol à 70% pour transférer l'extrait dans un pilulier. Le pilulier est à nouveau séché à l'évaporateur rotatif.

3.4. Les Ultrasons

a. Présentation et Principe

L'extraction assistée par des ultrasons est une technique d'extraction qui permet :

- ✓ D'obtenir une grande reproductibilité,
- ✓ De diminuer les temps d'extraction,
- ✓ De réaliser des manipulations simples,
- ✓ De diminuer la consommation de solvant,
- ✓ D'économiser de l'énergie.

La technique UAE (Ultrasound-Assisted Extraction) est particulièrement attractive de par sa simplicité et le faible coût de l'équipement. Elle est basée sur l'utilisation d'énergie dérivant des ultrasons qui facilitent l'extraction des composés de leur matrice solide.

Quand les ultrasons sont appliqués, une série de vagues de compression et de dilatation sont générées conduisant à la formation de microbulles. La taille des bulles varie rapidement durant le collapse et l'implosion qui s'en suit. Ce procédé génère de fortes pressions et températures et produit de fortes forces de cisaillement dans les environs de l'implosion [72].

Ce phénomène est appelé cavitation. Il peut causer des dommages mécaniques et former des radicaux, mais également augmenter le taux de diffusion des composés actifs dans les particules solides. Les forces de cisaillement s'appliquent sur la membrane cellulaire et la rompent. Cela accélère le taux d'extraction et facilite le transfert de matière des composés actifs ; ce qui peut améliorer les rendements d'extraction. [73]

Les ultrasons accroissent la porosité des cellules en augmentant le volume des pores et la superficie en contact [73]. On obtient ainsi une amélioration du transfert de masse, de la pénétration du solvant, et un effet de capillarité.[74]

b. Les réacteurs à ultrasons

Deux types d'équipement à ultrasons sont couramment employés dans le laboratoire (Figure 18). Le premier est le bain de nettoyage à ultrasons qui est couramment utilisé pour la dispersion de solides dans un solvant, pour le dégazage des solutions ou même pour le nettoyage du petit matériel par immersion de la verrerie. Les bains à ultrasons sont moins utilisés pour des extractions ou des réactions chimiques, même s'ils sont faciles à manipuler et économiquement avantageux. D'une densité de puissance très faible, ils entrainent une faible reproductibilité des réactions. En fait, l'intensité délivrée est faible et est fortement atténuée par l'eau contenue dans le bain et par les parois de la verrerie utilisée pour l'expérience.

Le second équipement, une sonde à ultrasons, est beaucoup plus puissant en raison d'une intensité ultrasonore délivrée par une petite surface (pointe de la sonde) par rapport au bain. Un autre changement provient du fait que la sonde est directement immergée dans le réacteur, ce qui provoque moins d'atténuation du signal.

a  b 

Figure 18: Sonde à ultrasons (a) et bain à ultrasons (b)

c. Solvants utilisés

Le solvant d'extraction est sélectionné en fonction de la nature chimique des solutés à extraire [75]. La cavitation causée par les ultrasons dans une phase liquide est influencée par les propriétés physiques du milieu. La pression de vapeur et la tension de surface jouent des rôles importants dans l'intensité de la cavitation [73]. Chivate [76] démontre que pour chaque fréquence, il existe une pression de vapeur optimale où la pression d'impulsion et la température obtenues lors de l'effondrement d'une cavité sont maximales. D'autre part l'efficacité dépend de la capacité du solvant à absorber mais aussi à transmettre l'énergie des ultrasons et à solubiliser les composés [75]. Barbero [75] a tenté d'extraire des capsaïcinoïdes du piment par UAE avec du méthanol, de l'éthanol et de l'acétonitrile. Il a remarqué que l'eau, qui n'est pas un bon solvant des capsaïcinoïdes a réussi à en extraire un peu alors que le méthanol, bon solvant des capsaïcinoïdes, a extrait la totalité des molécules.

Parfois, l'ajout d'un petit pourcentage d'eau peut augmenter l'efficacité de l'extraction. Dans la plupart des cas, l'éthanol est utilisé avec un degré de 70%. Dans les publications visant à l'optimisation des conditions expérimentales [74, 77-80], les meilleurs rendements sont obtenus avec 70% d'éthanol.

Les molécules déjà publiées [75] avec ce type d'extraction sont les alcaloïdes, les terpènes [78], les composés phénoliques, les flavonoïdes [79], les pesticides, les acides organiques, et les composés lipophiles [77].

L'UAE (Ultrasound Assisted Extraction) permet la libération simultanée de nombreux composés. Pour isoler un de ces composés, il est nécessaire de réaliser une séparation. [81]

D'après Zhao et Baik [73], 10 minutes sont suffisantes pour casser la majorité des cellules de la surface sur une profondeur limitée par l'énergie employée.

Si la taille des bulles est proportionnelle à l'intensité appliquée, alors augmenter la puissance peut provoquer des collapses plus violents. L'intensité est tout de même à modérer pour éviter la dégradation des composés [73]. D'après Costa, les extraits d'UAE sont plus sensibles à la lumière que ceux de percolation [77]. En effet, la couleur de la solution extraite est un facteur de photo-dégradation.

d. Protocole au bain à ultrasons

Le protocole suivant a été utilisé dans le cadre de ces travaux.

20 grammes de poudre de plante à extraire sont placés dans un erlenmeyer de 500 millilitres. 200 millilitres d'éthanol à 70% préparés à partir d'éthanol d'extraction pur et d'eau distillée y

sont ajoutés. Le mélange est placé durant 3 heures dans un bain à ultrasons. L'extrait est filtré sur coton et évaporé à l'évaporateur rotatif pendant une nuit. Le ballon est alors gratté et relavé à l'éthanol à 70% pour transférer l'extrait dans un pilulier. Le pilulier est à nouveau séché à l'évaporateur rotatif.

3.5. Autres techniques

Il existe d'autres types d'extractions dites « vertes ». Ces techniques n'ont pas été mises en œuvre car elles nécessitent des appareillages non disponibles au L3MA.

- Extraction par Micro-ondes, [82]

L'extraction assistée par MO est une technique utilisant un chauffage par des ondes électromagnétiques.

- Extraction par CO_2 super critique, [74]

Le CO_2 super critique est à la fois liquide et gazeux. Il passe à travers la matière végétale et extrait les molécules d'intérêt. De retour aux conditions atmosphériques normales, le CO_2 s'évapore et l'extrait obtenu est pur, sans solvant.

- Extraction par fluide supercritique, [83]

Le principe est le même que pour le CO_2 super critique mais avec une modification du solvant extracteur (mélange CO_2 et solvant).

- Extraction par eau sub-critique, [84]

L'eau sub-critique est de l'eau sous des conditions de pression et de température particulières. Sous ces conditions, les propriétés physico-chimiques de l'eau sont modifiées et en font un solvant semblable aux solvants organiques.

- Champs électriques pulsés, [85]

Un champ électrique est envoyé par à-coups afin de perméabiliser les membranes végétales.

- Extraction par flash-détente, [60]

La matière végétale placée sous vide subit un chauffage rapide sans oxygène. Elle est ensuite placée dans une deuxième chambre sous vide où les cellules éclatent et permettent un écoulement des molécules. La chambre étant sous vide, l'eau présente dans la plante s'évapore.

- Les liquides ioniques, [67]

Les liquides ioniques sont des sels liquides à température ambiante. Ils ont la possibilité de remplacer les solvants organiques.

- Les hydrotropes ou solvo-surfactants. [86]

Les hydrotropes sont des composés qui solubilisent les composés hydrophobes dans des solutions aqueuses.

3.6. Protocoles d'extraction des familles

L'extraction spécifique des familles se fait par des protocoles différents.

- L'extraction des alcaloïdes.

Ce protocole, mis en place par Faustin [18], a été utilisé au cours de ces travaux.

20 grammes de poudre de la plante à extraire sont placés dans un ballon de 500 millilitres, et alcalinisés par de l'ammoniaque 5%, additionnés de 200 millilitres de dichlorométhane. Le mélange est chauffé à 45°C durant vingt minutes et filtré sur coton dans une ampoule à décanter de 1 litre. La manipulation est réitérée deux ou trois fois avec le marc. La solution organique est lavée à l'eau, puis extraite avec de l'acide chlorhydrique 3% à trois reprises. Les phases chlorhydriques sont rassemblées et lavées avec 100ml de dichlorométhane. La phase chlorhydrique est alcalinisée jusqu'à pH 8 avec de l'ammoniaque concentré puis extraite deux ou trois fois avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées, lavées à l'eau, séchées sur du sulfate de sodium anhydre, filtrées sur coton, évaporées et pesées.

- L'extraction des anthocyanes.

Cette technique d'extraction a été élaborée par Heredia [87] et reprise au cours de ces travaux.

20 grammes de poudre sont mis à macérer durant 24 heures à 4°C dans 200 millilitres d'un mélange MeOH/HCl 1M (95/5). La solution est filtrée sur coton, évaporée, resolubilisée dans de l'eau distillée et lavée deux ou trois fois avec du n-Hexane. La phase aqueuse est lyophilisée et pesée.

- L'extraction des coumarines.

Cette extraction est réalisée selon la méthode proposée par Zheng. [88]

20 grammes de poudre sont placés dans un ballon de 500 millilitres. 200 millilitres d'EtOH à 95% sont ajoutés dans le ballon. L'ensemble est mis à reflux à 80°C durant 2h. Le solvant est changé à 3 reprises. Les phases organiques sont rassemblées, séchées, resolubilisées dans de

l'eau distillée, lavées 2 fois à l'éther de pétrole et extraites 2 à 3 fois à l'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur du sulfate de sodium anhydre, filtrées sur coton, évaporées et pesées.

- L'extraction des flavonoïdes.

Ce protocole, mis en place par Xu [89], a été utilisé au cours de ces travaux.

20 grammes de poudre sont placés dans un ballon de 500 millilitres. Une solution d'EtOH à 75% avec un ratio de 18ml/g est ajoutée dans le ballon. L'ensemble est mis à reflux à 90°C durant 2h. La phase organique est lavée 2 fois au n-Hexane. La phase aqueuse est évaporée et pesée.

- L'extraction des quinones.

Cette technique d'extraction a été empruntée à Bruneton. [30]

20 grammes de poudre sont mis à macérer sur un agitateur orbital durant 12h à 4°C dans 200 millilitres d'acétone. La solution est filtrée sur coton, évaporée, resolubilisée dans du n-Hexane et lavée deux ou trois fois à l'eau distillée. La phase organique est séchée sur du sulfate de sodium anhydre, filtrée sur coton, évaporée et pesée.

- L'extraction des saponines.

Cette extraction a été également réalisée à partir du protocole de Bruneton. [30]

20 grammes de poudre sont placés dans un montage Soxhlet. 800 millilitres de MeOH sont placés dans le ballon. L'extraction dure 24h. La phase organique est séchée sur du sulfate de sodium anhydre, filtrée sur coton, évaporée et pesée.

- L'extraction des tannins.

Ce protocole a été élaboré par Alonso-Diaz [90] et repris au cours de ces travaux.

10 grammes de poudre sont placés dans un Erlenmeyer de 250 millilitres. Un barreau aimanté et 70 millilitres d'une solution acétone/eau/acide acétique (70/29.9/0.1) y sont ajoutés. L'ensemble est mis sous agitation deux fois 45 min sous une vitesse de rotation de 1 000 rpm. L'acétone est évaporée. La solution aqueuse est lavée quatre fois au dichlorométhane, lyophilisée et pesée.

- L'extraction des triterpènes.

Cette technique d'extraction a été mise en place selon le protocole de Regasini. [91]

20 grammes de poudre sont placés dans un Erlenmeyer de 500 millilitres avec 200 millilitres de n-Hexane. L'ensemble est mis à macérer pendant 5 jours. La phase organique est séchée sur du sulfate de sodium anhydre, filtrée sur coton, évaporée et pesée.
Chaque extrait subit les tests chimiques afin de vérifier sa pureté et est chromatographié par HPLC.

4. Séparation des molécules

La séparation des molécules se fait sur colonne de silice avec un gradient de solvants. Les solvants utilisés sont le dichlorométhane, l'éthanol et l'eau.
L'ensemble des fractions obtenues sont analysées en HPLC. L'HPLC, High Performance Liquid Chromatography (chromatographie liquide haute performance) est une technique de séparation et d'identification des molécules. L'échantillon est injecté sur une colonne de silice greffée en C_{18} et poussé par un solvant sous pression. Les molécules se séparent selon leur affinité avec la colonne et traversent un détecteur UV. Le solvant utilisé est un gradient eau/acétonitrile. L'HPLC utilisée au L3MA est une UHPLC Ultima 3000 de la marque Thermo Fisher Scientific.
Les fractions sont alors rassemblées selon leurs profils HPLC, séchées, pesées afin de déterminer le pourcentage relatif de chacune et testées en électrochimie.



Figure 19: HPLC Ultima 3000 de Thermo Fisher Scientific

5. Tests phytochimiques

Les tests phytochimiques permettent de déterminer le type de molécules présent dans l'extrait brut. Pour cela, des réactions spécifiques aux propriétés de chaque famille sont réalisées selon les protocoles proposés par Botosoa. [92]

- Les alcaloïdes

1 gramme de l'extrait à analyser est mis à macérer dans 3 millilitres d'acide chlorhydrique (HCl) 2M. La solution ainsi obtenue est répartie dans 4 tubes à essai dont le premier sert de témoin. Les autres sont utilisés pour les tests de MAYER, de WAGNER et de DRAGENDORFF.

Cinq gouttes de réactif de MAYER sont ajoutées dans le second tube à essai, cinq gouttes de réactif de WAGNER sont versées dans le troisième tube et cinq gouttes de réactif de DRAGENDORFF sont versées dans le quatrième tube. La formation d'une floculation ou d'un précipité dans tous les tubes révèle la présence d'alcaloïdes. Il est possible que certains chlorhydrates d'alcaloïdes soient insolubles dans l'eau et ne soient pas détectés par cette méthode. Les ammoniums quaternaires et les protides réagissent à cette méthode donc pour s'assurer qu'il s'agit bien d'alcaloïdes, il est nécessaire de resolubiliser avec de l'alcool.

- Les flavonoïdes et les leucoanthocyanes

1 gramme d'extrait est repris dans 10 millilitres d'éthanol 80%. La solution ainsi obtenue est répartie dans 4 tubes à essai. Le premier tube sert de témoin et les 3 autres contenant chacun 3 millilitres de solution vont servir pour les tests ci-dessous.

- ✓ Les flavonoïdes : test de WILSTATER

La solution dans le second tube est additionnée de 0,5 millilitres de HCl 12,07 M et 2 tournures de magnésium. Dans le troisième tube, l'opération précédente est répétée, puis 1 millilitre d'eau distillée et 1 millilitre d'alcool isoamylique sont ajoutés au mélange. Au bout de 10 min, le virage de la coloration au rouge dans le deuxième tube marque la présence de flavones, tandis qu'un changement de la coloration au rouge-pourpre ou rouge-violacé dans le troisième tube indique la présence de flavonols ou flavonones.

- ✓ Les leucoanthocyanes : test de BATE-SMITH

Dans le quatrième tube, 0,5 millilitre de HCl concentré (12,07M) est versé, puis, la solution est chauffée dans un bain-marie à 100°C pendant 30 min. L'apparition d'une coloration rouge après refroidissement indique la présence de leucoanthocyanes.

- Les tanins

1 gramme d'extrait sec est dissous dans 3 millilitres d'eau distillée chaude à 96°C. Le mélange obtenu est réparti dans 4 tubes à essai. Le premier tube est utilisé comme témoin, tandis que les 3 autres sont destinés aux 3 tests suivants :

- ✓ Test à la gélatine

Le deuxième tube reçoit 4 gouttes de gélatine à 1% (P/V). L'apparition d'une floculation blanche indique la présence de tanins hydrosolubles de type catéchique.

- ✓ Test à la gélatine salée

Quatre gouttes de gélatine salée (10 g de NaCl dans 100 ml de gélatine aqueuse à 1%) sont versées dans le troisième tube. La présence de tanins condensés de type pyrogallique se traduit par la formation d'un précipité blanc.

- ✓ Test au chlorure ferrique

Quatre gouttes de chlorure ferrique ($FeCl_3$) 10% en solution méthanolique sont ajoutées dans le quatrième tube. L'apparition d'un précipité de couleur vert-noir indique la présence de tanins de type catéchol, tandis qu'une coloration bleuâtre dénote la présence de tanins de type pyrogallol. Une réaction négative aux tests à la gélatine salée ou non, accompagnée d'une coloration verte pour le test au chlorure ferrique, indique la présence d'autres composés phénoliques au lieu des tanins.

- Les quinones : Test à la soude

1 gramme de poudre est mis à macérer dans 10 millilitres d'éther éthylique, puis, 2 millilitres de solution de soude de concentration 1/10 g/ml sont ajoutés à l'extrait. Les quinones donnent alors une coloration rouge.

- Les stéroïdes, les triterpènes et les stérols insaturés

1 gramme de résidu sec est dissous dans 3 millilitres de chloroforme. Après avoir été agité, le mélange est filtré puis distribué dans 3 tubes à essai dont le premier sert de témoin.

- ✓ Test de LIEBERMANN-BURCHARD

Deux gouttes d'anhydride acétique sont ajoutées dans le deuxième tube. Le mélange est légèrement agité, puis trois gouttes de H_2SO_4 36M y sont ajoutées. L'évolution de la coloration est observée pendant 1h. La coloration verdâtre dénote la présence des stéroïdes, tandis que l'apparition d'un anneau rouge ou violet indique la présence de triterpènes. Les deux phénomènes peuvent être observés simultanément.

- ✓ Test de SALKOWSKI

1 millilitre de H_2SO_4 36 M est versé dans le troisième tube en l'inclinant. L'apparition d'un anneau rouge au niveau de l'interface indique la présence de stérols insaturés.

- Les saponines

1 gramme de résidu d'évaporation à sec de l'extrait à analyser est dissous dans 1 millilitre d'eau distillée. La solution aqueuse obtenue est soumise à une agitation énergique pendant 3s. La présence de saponines se traduit par la formation d'une mousse de 3 cm de hauteur, qui persiste pendant 30 min.

- Les coumarines

5 millilitres d'extrait éthéré obtenus après une macération de 24 heures sont évaporés à l'air libre, puis repris avec 2 millilitres d'eau chaude. La solution est partagée entre 2 tubes à essai. La présence de coumarines est révélée après ajout dans l'un des tubes de 0,5 millilitre de NH_4OH à 25 % et observation de la fluorescence sous une lampe UV à 366 nm. Une fluorescence intense dans le tube où a été ajoutée l'ammoniaque indique la présence de coumarines.

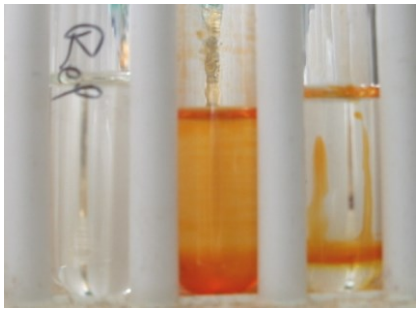


Figure 20: Exemple de test phytochimique pour la détermination des triterpènes

6. Tests électrochimiques

6.1. Les milieux corrosifs

L'ensemble des expériences électrochimiques sont réalisées dans deux milieux corrosifs : une solution de NaCl 3% et le milieu ASTM D 1384-87. Ces milieux ont été sélectionnés pour leurs agressivités différentes.

a. Le milieu ASTM D 1384-87

Le milieu ASTM D 1384-87 se compose de 148 mg/L de Na_2SO_4, 138 mg/L de $NaHCO_3$ et de 165 mg/L de NaCl et possède un pH de 8,2.

Cette solution synthétique est représentative d'une corrosion aqueuse par des fluides de refroidissement ou d'une corrosion due à une exposition à long terme en conditions atmosphériques [93]. Elle a été choisie en raison de son agressivité modérée qui permet de comparer l'efficacité de différents inhibiteurs. [94]

Dans certaines publications, elle est modifiée pour se rapprocher des conditions réelles.

Par exemple, dans la publication de Mathieu [95], la solution ASTM est saturée avec de l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ pour atteindre un pH égale à 10,2. Ces conditions correspondent à une exposition à long terme dans des solutions aqueuses ou à des conditions atmosphériques grâce à la présence d'hydroxyde de magnésium dans la solution corrosive.

b. Le milieu NaCl 3%

Le milieu NaCl 3% se compose de 3 grammes de chlorure de sodium dans 100 grammes d'eau distillée et possède un pH de 6,5.

Cette solution est représentative d'une corrosion par des embruns marins. [96]

c. Préparation des solutions

Les solutions corrosives pures sont préparées par dilution de réactifs analytiques dans de l'eau doublement distillée.

Les solutions d'extraits correspondent à des ajouts d'une masse d'extrait dans la solution corrosive. Quatre concentrations sont présentées : 10 mg/L, 25 mg/L, 50 mg/L et 100 mg/L.

6.2. Méthodes électrochimiques

a. Principes

- ✓ Suivi du potentiel en fonction du temps (EVT)

Cette technique permet le suivi du potentiel de corrosion au cours du temps. Le circuit est ouvert. Le suivi est nécessaire car les techniques électrochimiques suivantes doivent être menées sur un système stable.

- ✓ Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance est une technique de mesure de la réponse électrique d'un système et l'analyse de cette réponse afin d'identifier et séparer les différents phénomènes se produisant à la proximité de la surface de l'échantillon. Une série de tensions sinusoïdales de faibles amplitudes pour une gamme de fréquences décroissantes est appliquée au système (électrode + solution) et le courant qui en résulte est mesuré (qui constitue la réponse du système). La faible amplitude du signal d'entrée en fait une technique qui ne déstabilise pas (et donc qui ne modifie pas ou peu) l'interface.

L'analyse en fréquence de l'impédance permet de différencier les divers phénomènes en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). La spectroscopie d'impédance permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où

le métal est recouvert d'une couche protectrice. Elle permet aussi l'évaluation du taux d'inhibition et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

- ✓ Polarisation linéaire (LP)

La LP pour Linear Polarization (Polarisation linéaire) est une technique qui permet d'obtenir la réponse du système à un signal continu. Le déplacement important du potentiel de part et d'autre du potentiel de corrosion en fait une technique qui endommage la surface. Une courbe de polarisation anodique et une courbe de polarisation cathodique sont obtenues. Leur analyse peut permettre par le biais des droites de Tafel, de déterminer l'intensité du courant de corrosion I_{corr} et les coefficients de transfert de charge β_a et β_c respectivement pour la partie anodique et la partie cathodique.

b. Protocoles

Nos tests ont été réalisés avec :

Une électrode au calomel saturé comme électrode de référence,

Un fil de platine comme contre-électrode,

Une plaque de zinc pur de 1cm² comme électrode de travail,

Deux solutions corrosives : ASTM D 1384-87 et NaCl 3%.

L'ensemble est placé dans une cellule électrochimique de 100 ml (Figure 22).

La surface de l'électrode de travail est polie avec du papier à polir au SiC jusqu'à un grain de 1200, nettoyée avec de l'eau distillée et de l'éthanol.

Les tests sont réalisés à température ambiante à 25°C.

Un potentiostat VMP3 de la marque Bio-Logic a été utilisé pour effectuer les tests (Figure 21).

- ✓ Suivi du potentiel en fonction du temps (EVT)

Pour le milieu ASTM D 1384-87, 24 heures sont nécessaires à la stabilisation du système.

Pour le milieu NaCl 3%, 3 heures suffisent.

- ✓ Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Une gamme de fréquences entre 100 kHz et 10 mHz est étudiée avec une vitesse de balayage comprenant 5 points par décade au cours de cette expérience.

- ✓ Polarisation linéaire (LP)

Une série de potentiels allant de -300 mV à +300 mV par rapport au potentiel de corrosion est appliquée à l'électrode de travail avec une vitesse de balayage de 0,3 mV/s.

Les expériences sont réalisées en triplicas et les données sont récupérées et analysées à l'aide du logiciel EC-Lab V10.20.



Figure 21: Potentiostat VMP3 de Bio-logic



Figure 22: Cellule électrochimique

7. Tests Infrarouges

L'analyse par IR est utilisée pour comparer les extraits obtenus et obtenir leur taux de ressemblance. La comparaison de spectres se fait grâce au logiciel OPUS. Le logiciel compare la gamme de fréquences ainsi que la hauteur des pics entre le spectre étudié et un ou plusieurs spectres de références par la méthode de la distance euclidienne. L'homologie est considérée comme correcte quand l'échantillon étudié a un taux de corrélation de 95%.

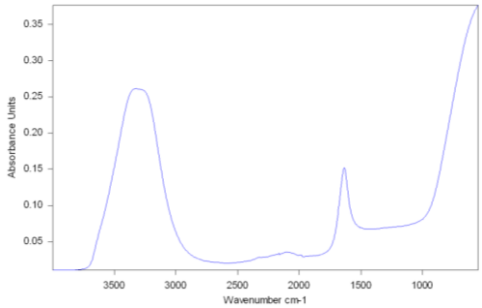


Figure 23: Spectre IR de l'eau

Pour exemple, le spectre de l'eau (Figure 23) est comparé aux spectres de différents solvants présents dans la bibliothèque du logiciel. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 24. Une corrélation de 69% a été trouvée avec le spectre de l'éthanol d'extraction et une corrélation de 55% avec le spectre de l'éthanol pur pour HPLC.

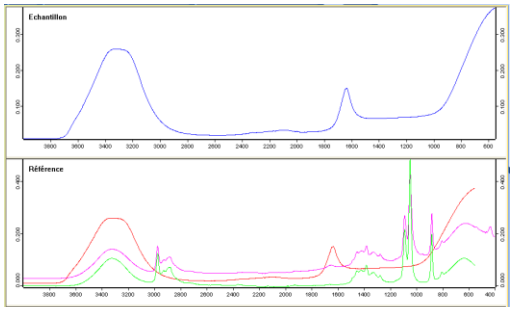


Figure 24: Comparaison de spectres

CHAPITRE 3. CHOIX DES PLANTES

1. Introduction

Ce chapitre expose la façon avec laquelle ont été sélectionnées les plantes étudiées dans les chapitres suivants. Il présente les différents critères de sélection, leur importance relative et les conclusions obtenues concernant les choix que nous avons faits.

La première partie de ce travail est une étape de screening qui devra nous permettre de sélectionner deux plantes.

2. Critères de sélection

Les plantes utilisées au cours de cette étude ont été sélectionnées selon quatre critères principaux :

- ✓ La composition chimique en métabolites secondaires,
- ✓ La disponibilité et l'abondance de la plante,
- ✓ Le rendement d'extraction,
- ✓ L'efficacité inhibitrice sur le zinc en milieu corrosif (tests électrochimiques préliminaires).

2.1. Composition chimique et disponibilité

Les études précédentes menées au laboratoire ont permis de démontrer que les alcaloïdes sont de bons inhibiteurs de corrosion [18, 22, 97]. Par exemple, l'*Aspidosperma album* présente une inhibition de 90% contre la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M [18]. Ainsi, des plantes ayant majoritairement des alcaloïdes ont été sélectionnées. Afin d'élargir les champs d'étude du laboratoire, quelques plantes sans alcaloïdes ont été ajoutées à la sélection.

Ensuite, la sélection a été affinée en effectuant des recherches auprès de l'Herbier de Cayenne. Les plantes qui ont été retenues ont pour caractéristiques de pousser en grande quantité sur l'île de Cayenne (cf. Figure 25) et ses environs et de ne pas être soumises à des restrictions de collecte. De ces critères, une liste d'une dizaine de plantes a été obtenue.



Aspidosperma album R. Benoist ex Pichon [98, 99] *(Apocynaceae)*

Nommée communément flambeau rouge. Grand arbre assez commun de la forêt primaire. Il y a présence d'alcaloïdes dans les écorces et les graines et de saponines dans les écorces.



Bagassa guianensis J.B. Aublet [100, 101] *(Moraceae)*

Communément appelée bagasse. Grand arbre au latex très abondant des forêts denses humides de basse altitude. Les écorces de tronc contiendraient des terpènes, des saponines et des tanins.



Geissospermum laeve Miers [102, 103] *(Apocynaceae)*

Connue sous le nom de maria congo. Grand arbre de la forêt primaire. Des terpènes et des alcaloïdes ont été retrouvés dans ses écorces.



Gustavia hexapetala J.E. Smith [104] *(Lecythidaceae)*

Arbre à petites fleurs trimères blanc-vert, en grappes terminales des forêts à basse altitude. Les écorces de tronc contiendraient des terpènes et des composés phénoliques.



Mansoa alliacea (Lamarck) A.H. Gentry [105, 106] *(Bignoniaceae)*

Appelée liane ail. Grosse liane assez commune de la forêt primaire. Dégage une forte odeur d'ail due à la présence de dérivés soufrés. Les écorces de tronc, les racines et les feuilles contiennent des alcaloïdes.



Potalia amara J.B. Aublet [107] *(Loganiaceae)*

Nommée mavévé grand bois. Arbuste commun dans le sous-bois de la forêt primaire. Les écorces de tronc contiendraient des terpènes et des flavonoïdes. Des alcaloïdes seraient présents dans les fruits et les écorces de racines.



Rolandra fruticosa O. Kuntze [108, 109] *(Asteraceae)*

Communément appelée radié commandeur. Herbe rudérale assez commune. Les feuilles détiennent des alcaloïdes, des terpènes et des flavonoïdes. Des alcaloïdes seraient aussi présents dans les tiges et les racines.



Solanum leucocarpon L.C. Richard ex Dunal [110, 111] *(Solanaceae)*

Nommée communément mavévé chien. Arbuste à petit arbre très commun en végétation secondaire jeune. Des alcaloïdes seraient présents dans les fruits, les feuilles et le tronc.



Tapirira guianensis Aublet [112, 113] *(Anacardiaceae)*

Nommée mombin fou. Plante très fréquente des forêts hautes sur sol bien drainé. L'écorce de tronc contiendrait des alcaloïdes et des tanins.



Trigonia villosa J.B. Aublet (Trigoniaceae)

Appelée bois bouchon. Arbrisseau se trouvant souvent sur les bords de routes en végétation ouverte. Seraient présents des flavonoïdes dans les feuilles et les graines, des alcaloïdes dans les racines et des terpènes dans le tronc et les racines



Zanthoxylum rhoifolium Lamarck [114, 115] *(Rutaceae)*

Connue sous le nom de bois zépine. Petit arbre des recrues forestières, reconnaissable à son tronc épineux. L'écorce de tronc contiendrait des alcaloïdes et des saponines. Dans le bois, il y aurait des alcaloïdes et des coumarines. Les feuilles présenteraient également des alcaloïdes.



Figure 25: Carte de la Guyane

2.2. Rendement

Abr.	Nom scientifique	Rdt (%) Reflux	Rdt (%) BUS
AA	*Aspidosperma album R. Benoist ex Pichon*	6	6,5
BG	*Bagassa guianensis J.B. Aublet*	10,5	9,5
GL	*Geissospermum laeve (Thunberg) Miers*	12	11
GH	*Gustavia hexapelata*	12	10
MA	*Mansoa alliacea (Lamarck) A.H. Gentry*	**8**	**11,5**
PA	*Potalia amara J.B. Aublet*	19	19
RF	*Rolandra fruticosa (Linnaeus) O. Kuntze*	**8**	**10,5**
SL	*Solanum leucocarpon L.C. Richard ex Dunal*	8,5	8
TG	*Tapirira guianensis*	23,5	22,5
TV	*Trigonia villosa J.B. Aublet*	**4,5**	**6,5**
ZR	*Zanthoxylum rhoifolium Lamarck*	17	16

Tableau 3: Rendements des extractions par Reflux et BUS

Abr.	Nom scientifique	Taux de ressemblance (%) (BUS/Reflux)
AA	*Aspidosperma album R. Benoist ex Pichon*	98
BG	*Bagassa guianensis J.B. Aublet*	99
GL	*Geissospermum laeve (Thunberg) Miers*	98
GH	*Gustavia hexapelata*	99
MA	*Mansoa alliacea (Lamarck) A.H. Gentry*	**93**
PA	*Potalia amara J.B. Aublet*	99
RF	*Rolandra fruticosa (Linnaeus) O. Kuntze*	**69**
SL	*Solanum leucocarpon L.C. Richard ex Dunal*	97
TG	*Tapirira guianensis*	98
TV	*Trigonia villosa J.B. Aublet*	98
ZR	*Zanthoxylum rhoifolium Lamarck*	**90**

Tableau 4: Taux de ressemblance IR entre les extraits Reflux et BUS

Les plantes présentées précédemment ont été récoltées, séchées et broyées pour effectuer des extractions et des tests électrochimiques afin de continuer la sélection.
Une extraction à reflux et une extraction avec le bain à ultrasons (BUS) ont donné les résultats suivants. Les rendements ont été calculés à partir de l'équation suivante.

$$Rdt\ (\%) = \frac{m_1}{m_0} \times 100$$

Où m_1 est la masse d'extrait sec obtenu et m_0 la masse de poudre introduite dans le ballon.

Le Tableau 3 présente les rendements obtenus pour les plantes extraites par reflux et BUS. Quelle que soit la technique d'extraction utilisée, les rendements sont voisins sauf pour la *Mansoa alliacea* (MA), la *Rolandra fruticosa* (RF) et la *Trigonia villosa* (TV) où des différences ont été constatées. Ces différences de rendement nous ont conduits à comparer les extraits en utilisant l'IR.

La comparaison des spectres IR des deux types d'extractions a donné des ressemblances entre 97% et 99% pour la plupart des extraits (Tableau 4). Les deux méthodes d'extraction ont donc permis d'obtenir une composition chimique très proche excepté pour la MA et la RF pour lesquelles les taux de ressemblance sont respectivement de 93% et de 69%. Ceci est peut être dû :

- ✓ Aux méthodes d'extraction qui n'auraient pas la même efficacité (la hauteur des pics étant proportionnelle au nombre de liaison),
- ✓ Au fait qu'une des méthodes favorise l'extraction d'une molécule ou d'un type de molécule par rapport à l'autre (dans ce cas, la méthode reflux ne permet probablement pas d'accéder à toutes les molécules qui ont pu être extraites par la méthode BUS),
- ✓ A la dégradation des molécules puisque les substances naturelles sont sensibles à la température. Le reflux utilisant un chauffage constant, il peut provoquer une dégradation des molécules comparé au BUS qui se fait à température ambiante.

La *Zanthoxylum rhoifolium* (ZR) a, pour sa part, présenté un taux de ressemblance faible (90%) alors que ses rendements étaient similaires, ce qui montrerait que la composition de l'extrait serait différente ou que les molécules ne seraient pas présentes en même proportion dans les deux extraits.
Le Tableau 5 regroupe l'ensemble des comparaisons entre rendements et homologies pour chaque plante. Une hypothèse concernant le comportement de chaque plante est proposée. Il est à noter que plusieurs plantes présentent le même comportement.

Plante	Hypothèses
AA	Les rendements BUS et reflux sont proches et l'extrait semble être composé des mêmes molécules en même concentrations.
BG	Les rendements BUS et reflux sont proches et l'extrait semble être composé des mêmes molécules en même concentrations.
GL	Les rendements BUS et reflux sont proches et l'extrait semble être composé des mêmes molécules en même concentrations.
GH	Les rendements sont différents de deux points mais cela ne semble pas impacter la composition de l'extrait et les concentrations respectives des différentes molécules.
MA	Les rendements sont significativement différents de 3,5 points et cela semble impacter la composition de l'extrait et/ou la concentration des différentes molécules.
PA	Les rendements BUS et reflux sont proches et l'extrait semble être composé des mêmes molécules en même concentrations.
RF	Les rendements sont significativement différents de 2,5 points et cela semble fortement impacter la composition de l'extrait et/ou la concentration des différentes molécules.
SL	Les rendements BUS et reflux sont proches et l'extrait semble être en grande partie composé des mêmes molécules en même concentrations.
TG	Les rendements BUS et reflux sont proches et l'extrait semble être composé des mêmes molécules en même concentrations.
TV	Les rendements sont différents de 2 points mais cela ne semble pas impacter la composition de l'extrait et les concentrations respectives des différentes molécules.
ZR	Les rendements BUS et reflux sont proches mais le faible taux de ressemblance montre que le mode d'extraction a un impact sur la composition et/ou les concentrations des molécules présentes.

Tableau 5: Comparatif des rendements et des taux de ressemblances

2.3. Efficacité inhibitrice sur le zinc en milieu corrosif

Après extraction, les tests électrochimiques ont été effectués sur les extraits bruts afin de déterminer l'efficacité inhibitrice de chaque plante sur le zinc.

Dans un premier temps, le zinc est laissé dans la solution en circuit ouvert afin de déterminer le temps nécessaire pour obtenir une stabilisation du potentiel. La Figure 26 présente les courbes de suivi de potentiel obtenues. Le milieu ASTM étant un milieu peu corrosif, il faut 24 heures pour stabiliser le potentiel tandis que 3 heures sont suffisantes pour atteindre l'état stationnaire pour le milieu NaCl.

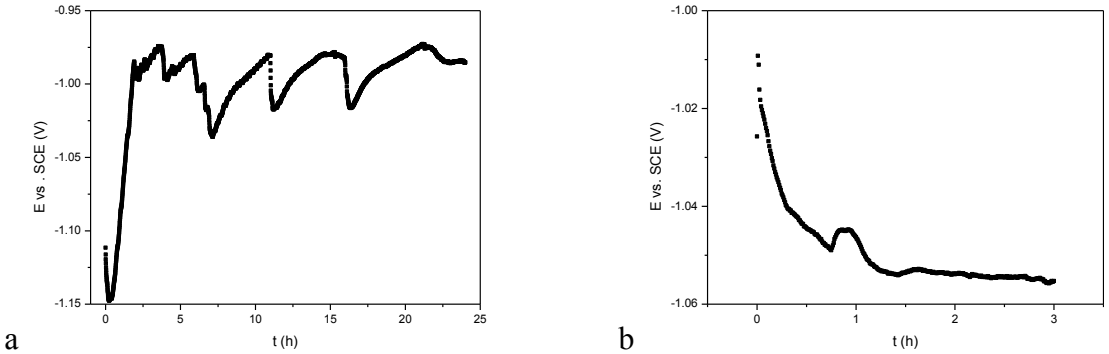


Figure 26: Courbes de suivi du potentiel du zinc dans le milieu ASTM (a) et dans le milieu NaCl (b).

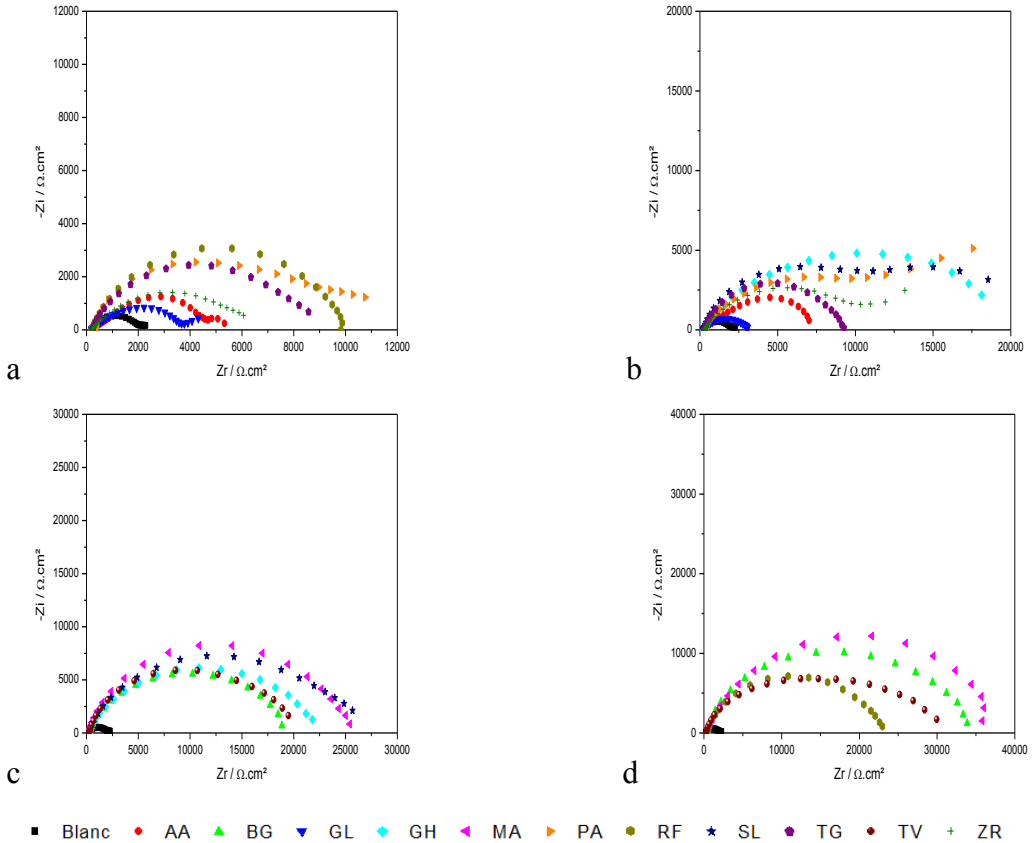


Figure 27: Diagrammes de Nyquist des extraits. (a, c) Extraits par BUS dans ASTM. (b, d) Extraits par reflux dans ASTM.

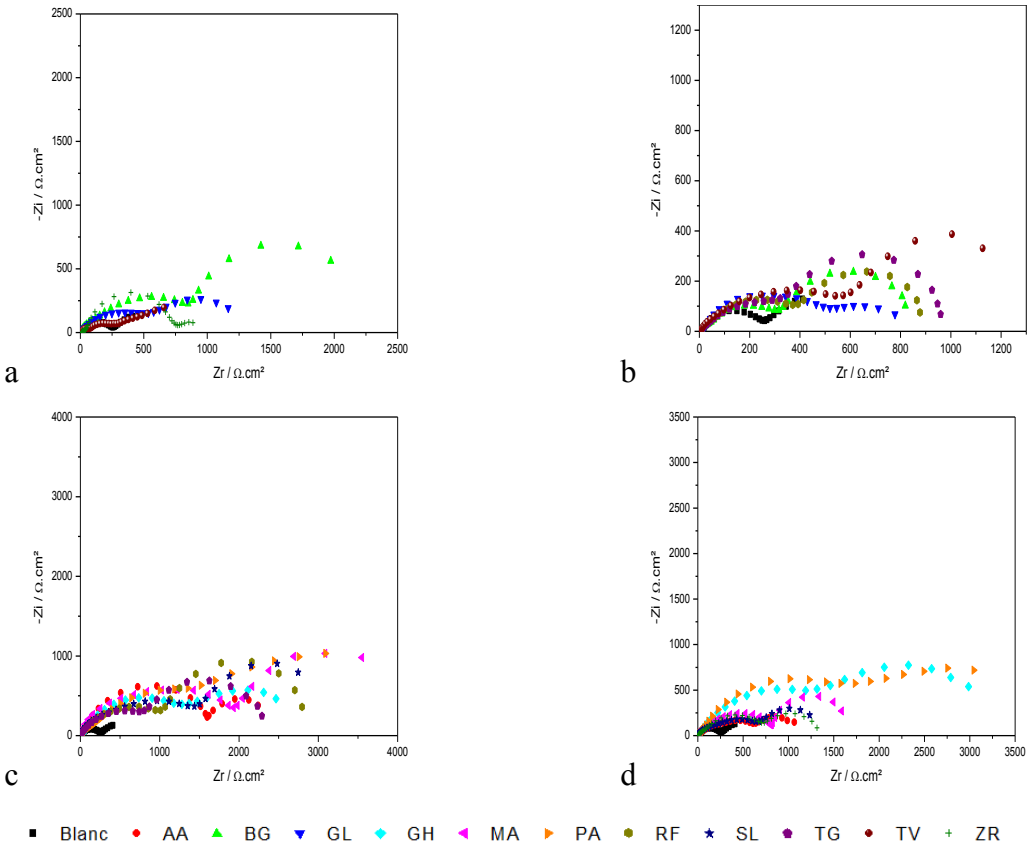


Figure 28: Diagrammes de Nyquist des extraits. (a, c) Extraits par BUS dans NaCl. (b, d) Extraits par reflux dans NaCl

Le pouvoir inhibiteur des plantes est ensuite évalué en utilisant la spectroscopie d'impédance. Pour toutes les plantes, une concentration de 50 mg/L est testée. La Figure 27 et la Figure 28 regroupent les représentations de Nyquist des impédances des plantes extraites par les deux techniques d'extraction dans les milieux ASTM et NaCl. L'analyse des spectres en milieu ASTM montre que le diagramme de Nyquist fait apparaitre une boucle capacitive dont le diamètre augmente avec l'ajout d'extrait. En milieu NaCl, deux boucles capacitives sont mises en évidence. Ce comportement capacitif de l'interface a été également constaté en présence des extraits.

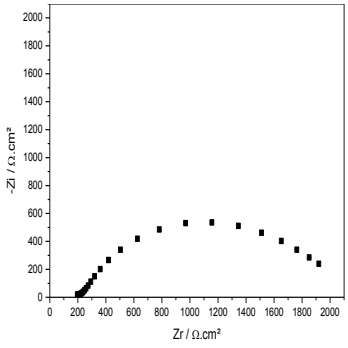


Figure 29: Représentation de Nyquist du comportement électrochimique du zinc en milieu ASTM

La Figure 29 représente le spectre d'impédance obtenu au potentiel de corrosion pour le milieu ASTM sans extrait. Le spectre d'impédance présente une résistance de solution qui vaut environ 200Ω.cm². La courbe forme ensuite une demi-boucle capacitive. Cette représentation équivaut à une capacité positionnée en parallèle avec une résistance et représente généralement un transfert de charge d'après la description de Nakayama [116]. Le circuit suivant (Figure 30) décrirait le comportement du zinc pur dans le milieu ASTM.

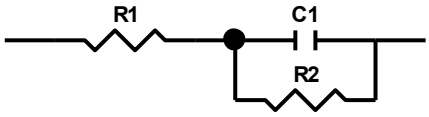


Figure 30: Circuit équivalent proposé pour corréler le comportement du zinc en milieu ASTM

La Figure 31 représente le spectre d'impédance du blanc ASTM avec le fit proposé par le circuit de la Figure 30.

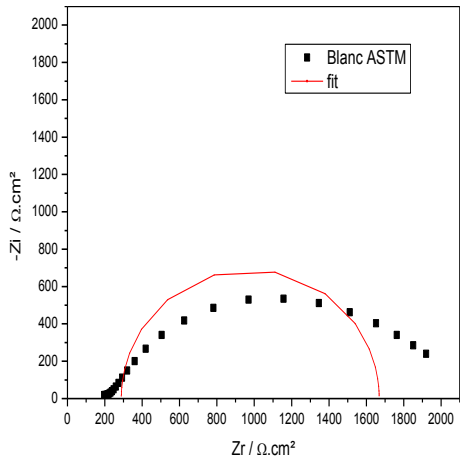


Figure 31: Comportement du zinc en milieu ASTM et « fit » par un circuit présentant une capacité

Le « fit » ne donne pas une réponse acceptable, il est donc nécessaire de modifier le circuit équivalent. Le diagramme d'impédance obtenu n'est pas un demi-cercle parfait, cela est attribué à la dispersion de la fréquence caractéristique de l'impédance interfaciale due à une distribution en surface. Cette hétérogénéité peut résulter de la rugosité et des impuretés à la surface. C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des hétérogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient α [117]. Aussi, l'impédance peut s'écrire dans ce cas par l'équation suivante.

$$Z_{CPE} = Q^{-1}(i\omega)^{-\alpha}$$

Où Q est la constante de CPE, ω la fréquence angulaire (en rad.s^{-1}), i²=-1 le nombre imaginaire et α l'exposant de la CPE.

Les valeurs de « capacité de double couche » (C_{dl}) peuvent être calculées avec la formule de Brug ou la formule de Mansfeld. La formule de Brug est utilisée pour les revêtements à trois dimensions sur les électrodes. La formule de Mansfeld est utilisée principalement pour l'étude de films passifs [118], de revêtements de protection [119] et d'inhibiteurs de corrosion [120] à une dimension. Ainsi, les Cdl sont calculées selon la formule de Hsu et Mansfeld [120].

$$C_{dl} = (Q \times {R_t}^{1-\alpha})^{1/\propto}$$

Un nouveau circuit équivalent constitué d'un élément à phase constante (CPE) pour rendre compte des hétérogénéités précédemment décrites, de la résistance de l'électrolyte (R1) et de la résistance de transfert de charge (R2) est alors proposé pour représenter le zinc en milieu ASTM. (Figure 32)

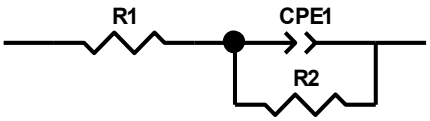


Figure 32: Circuit équivalent avec CPE

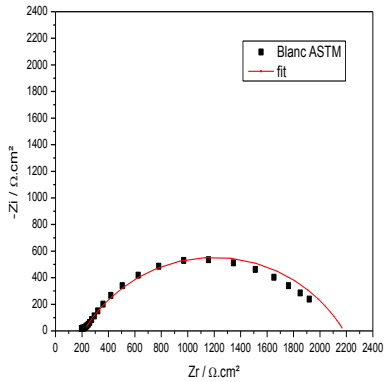


Figure 33: Comportement du zinc en milieu ASTM et « fit » par un circuit présentant une CPE

Un excellent ajustement du spectre est obtenu avec le nouveau circuit équivalent (Figure 33). Le circuit présente également une bonne corrélation avec les spectres obtenus en présence des extraits de plantes, il sera conservé et utilisé pour la suite de l'étude.

Pour la solution NaCl (Figure 34), la résistance de solution vaut environ 10Ω.cm². Le spectre présente également une boucle capacitive à haute fréquence et, soit l'ébauche d'une autre boucle capacitive, soit une droite inclinée à 45° caractéristique d'un processus de diffusion de type Warburg, à basse fréquence. Celle-ci traduirait la diffusion des produits de corrosion à la surface du métal. Ce second phénomène est mieux défini en présence d'extraits. Les deux circuits équivalents (Figure 35) sont alors comparés avec nos données.

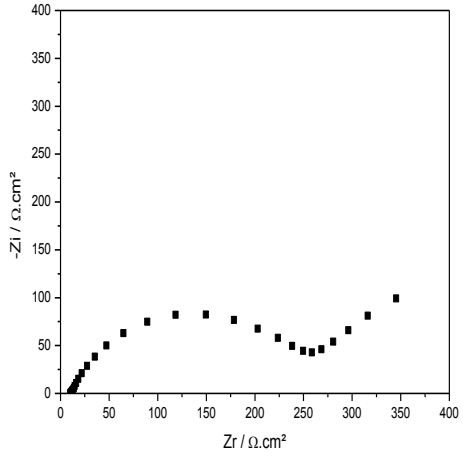


Figure 34: Représentation de Nyquist du comportement électrochimique du zinc dans le milieu NaCl

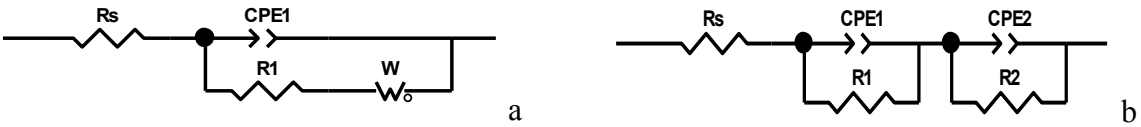


Figure 35: Circuits équivalents proposés pour le comportement du zinc en milieu NaCl

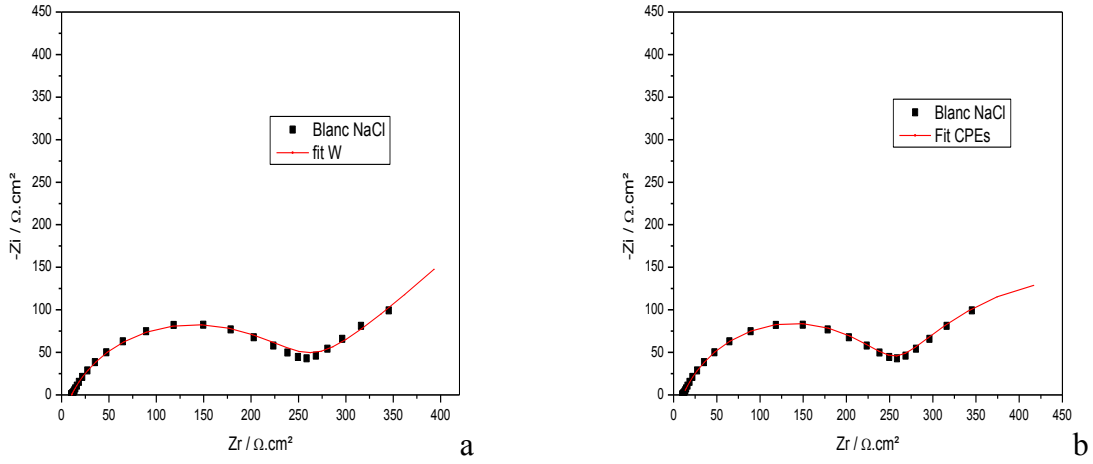


Figure 36: Diagramme de Nyquist du comportement du zinc en milieu NaCl et le « fits » proposé par le circuit avec un élément de Warburg (a) et le « fit » proposé par le circuit avec deux CPEs.

Au vu des « fits », le circuit le plus adapté est le second avec les deux CPE en série. En effet, la corrélation vaut 0,016 pour le schéma incluant la diffusion et 0,007 pour l'autre. Pour confirmer le choix des circuits, il est nécessaire d'analyser une autre représentation des impédances, la représentation de Bode.

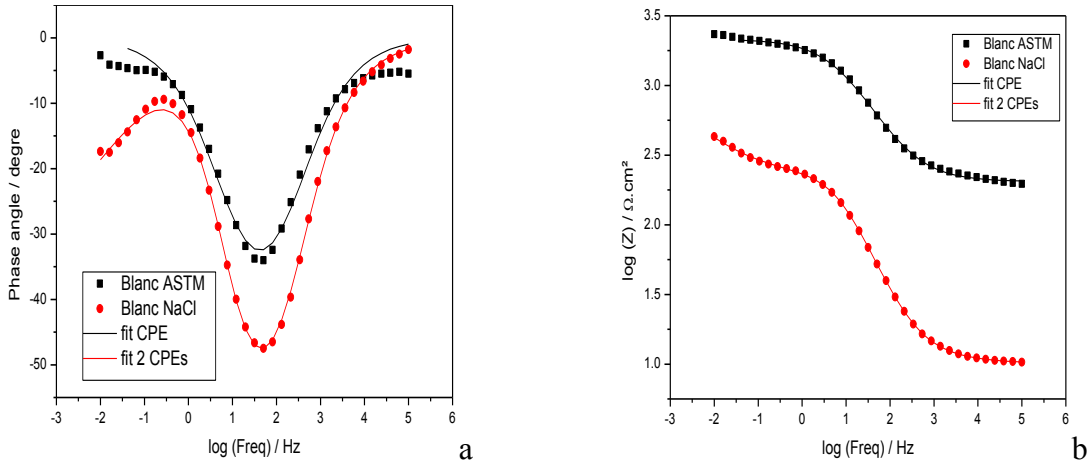


Figure 37: Représentation de Bode du comportement électrochimique du zinc dans le milieu ASTM et dans le milieu NaCl à 25°C avec les « fits » des circuits équivalents proposés

Sur la Figure 37a, chaque extremum est représentatif de la présence d'un phénomène se produisant sur la surface de l'électrode (double couche, passivation, etc.). Il y a donc confirmation de la présence de deux phénomènes pour le milieu NaCl et d'un seul pour le milieu ASTM. Ainsi les circuits de la Figure 32 et de la Figure 35b sont concordants avec nos données. L'ajout d'extrait ne modifie pas la phénoménologie puisque l'allure des diagrammes de Nyquist sont identiques avec ou sans extraits. Pour le blanc et en présence d'extrait en milieu NaCl, la première boucle (HF) serait représentative d'un phénomène de transfert de charge sur la surface métallique et la deuxième liée à la présence d'une couche de produits de corrosion (intégrant ou non des molécules de l'extrait) se formant sur la surface de l'électrode [49, 121]. Des exemples de « fits » sur les diagrammes de Nyquist du zinc en présence d'extraits sont présentés dans la Figure 38.

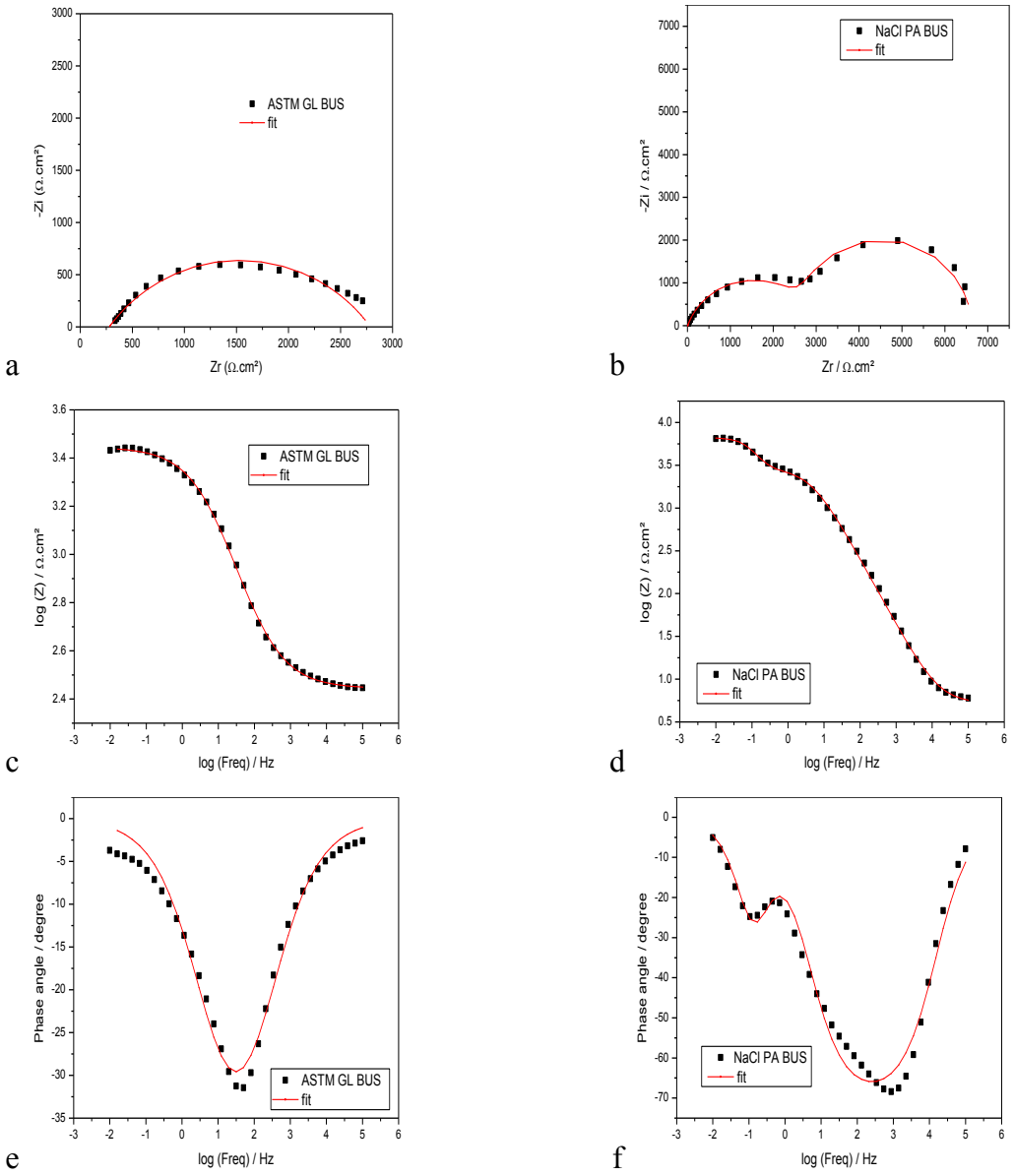


Figure 38: Comportement électrochimique du zinc en présence d'extrait dans le milieu ASTM avec le « fit » du circuit présentant une CPE (a,c,e) et dans le milieu NaCl avec le «fit » du circuit présentant 2 CPE (b,d,f)

Les taux d'inhibition (%IE) ont été calculés à partir des courbes d'impédance. L'inhibition a été calculée à partir de l'Équation 3.

$$\boldsymbol{IE}\ (\%) = \left[\frac{\boldsymbol{R_t - R_t^0}}{\boldsymbol{R_t}}\right] \times \mathbf{100}$$

Équation 3

Où R_t^0 *et* R_t sont respectivement les résistances totales, intégrant les résistances des deux phénomènes pour le milieu NaCl et la résistance de la boucle pour le milieu ASTM en absence et en présence d'extrait.

L'ensemble des inhibitions obtenues sont rassemblées dans le Tableau 6. Les résultats présentés sont les moyennes sur les triplicas réalisés pour chaque type d'extraction.

Nom de la plante	Milieu ASTM		Milieu NaCl 3%	
	Reflux	BUS	Reflux	BUS
Aspidosperma album R. Benoist ex Pichon	69	23	72	86
Bagassa guianensis J.B. Aublet	89	85	56	82
Geissospermum laeve (Thunberg) Miers	27	80	67	70
Gustavia hexapetala	81	86	84	84
Mansoa alliacea (Lamarck) A.H. Gentry	89	87	79	91
Potalia amara J.B. Aublet	85	78	90	91
Rolandra fruticosa (Linnaeus) O. Kuntze	81	82	65	87
Solanum leucocarpon L.C. Richard	83	86	85	90
Tapirira guianensis	60	63	59	42
Trigonia villosa J.B. Aublet	88	79	75	37
Zanthoxylum rhoifolium Lamarck	67	45	49	75

Tableau 6: Taux d'inhibition (%) des différents extraits

Le Tableau 6 permet la comparaison de l'activité inhibitrice de chaque plante selon le milieu corrosif mais également selon la technique d'extraction utilisée.

Pour une même plante, il a pu être constaté que l'activité varie d'un milieu à l'autre. Cette différence peut s'expliquer en partie par la durée du temps d'immersion dans le milieu corrosif (24h dans ASTM et 3h dans NaCl). Une autre explication est possible, il s'agit de la composition du milieu corrosif. En effet, le milieu ASTM contient différents anions (Cl^-, SO_4^{2-} et CO_3^{2-}) qui peuvent interagir différemment avec la surface et les extraits selon leurs propriétés physiques [122] contrairement au milieu NaCl qui ne contient que l'anion Cl^-. Certains extraits sont donc plus efficaces dans un milieu par rapport à l'autre.

Pour d'autres, l'activité varie selon le type d'extraction. Cette différence pourrait être due aux molécules présentes et à leurs proportions au sein de l'extrait.

Plante	Synthèse
AA	Meilleur comportement en milieu NaCl. Le taux d'inhibition en milieu ASTM dans le cadre de l'extraction BUS semble très bas et incohérent avec les autres valeurs. Il n'y a pas d'explication rationnelle. D'autres manipulations devraient être menées pour confirmer ce taux.
BG	Comportement légèrement meilleur en milieu ASTM. La valeur d'inhibition à 56% en NaCl de l'extrait reflux est difficilement explicable car le taux d'homologie entre les deux extraits vaut 99%. D'autres manipulations devraient être menées pour confirmer ce taux d'inhibition.
GL	La valeur de 27% d'inhibition de l'extrait reflux dans ASTM est mauvaise et incohérente par rapport aux autres valeurs. L'inhibition est relativement moyenne.
GH	Les valeurs d'inhibition sont homogènes par rapport aux milieux et aux modes d'extractions.
MA	Les taux d'inhibitions sont plutôt bons. La moins bonne valeur est obtenue pour le milieu NaCl (extrait reflux). Le mode d'extraction ayant un impact sur la composition de l'extrait (molécules et/ou concentration) ; il est possible que les molécules obtenues par reflux soient moins efficaces ou soient présentes en moins grandes concentrations pour ce mode d'extraction qu'elles ne le sont par BUS.
PA	Résultats homogènes en terme d'inhibition. L'extrait semble plus efficace en milieu NaCl ; le mode d'extraction semble avoir peu d'impact.
RF	Les taux d'inhibitions sont plutôt bons. La moins bonne valeur est obtenue pour le milieu NaCl (extrait reflux). Le mode d'extraction ayant un impact important sur la composition de l'extrait (molécules et/ou concentration) ; il est possible que les molécules obtenus par reflux soient moins efficaces ou soient présentes en moins grandes concentrations pour ce mode d'extraction qu'elles ne le sont par BUS.
SL	Résultats homogènes en terme d'inhibition. L'extrait semble légèrement plus efficace en milieu NaCl et après extraction par BUS.
TG	Les taux d'inhibition ne sont pas satisfaisants mais homogènes.
TV	Au vue des résultats d'homologie, il est difficile d'expliquer la valeur de 37% obtenu par BUS en milieu NaCl. D'autres manipulations devraient être menées pour confirmer ce taux.
ZR	Le taux de ressemblance est particulièrement faible, tout commet les taux d'inhibition. Il semble que les molécules extraites par reflux soient plus efficaces en milieu ASTM à l'inverse de celles extraites par BUS (plus efficaces en milieu NaCl).

Tableau 7: Analyse des critères

La comparaison des différents critères (composition chimique, rendement, efficacité inhibitrice) a permis d'aboutir à une sélection de deux plantes intéressantes pour une étude plus complète. Le Tableau 7 présente l'analyse des critères et la Figure 39 récapitule la démarche suivie pour choisir les deux plantes.

Tout d'abord, la *Mansoa alliacea* a été sélectionnée.

La MA présente une efficacité proche de 90% pour trois des quatre essais électrochimiques effectués. Le type d'extraction semble avoir une influence sur l'extrait obtenu puisque les rendements sont différents et qu'il n'y a qu'une ressemblance de 93% entre les deux extraits. Néanmoins, il semblerait que les molécules actives soient toujours présentes dans les extraits. Enfin, c'est une plante connue pour ses composés soufrés [106] ce qui rend intéressante son étude en corrosion.

Ensuite, la seconde plante choisie est la *Bagassa guianensis*.

C'est une plante riche en composés phénoliques divers. Les rendements concernant cette plante sont proches et le taux de ressemblance est de 99%. Pourtant, en corrosion, bien que l'extrait obtenu par BUS ait présenté une inhibition similaire pour les deux milieux (85% pour ASTM et 82% pour NaCl), celui obtenu par reflux a présenté des inhibitions discordantes (89% pour ASTM et 56% pour NaCl). Ceci semblerait indiquer qu'une plus forte concentration en Cl^- (ou une absence d'ions SO_4^{2-} et CO_3^{2-}) serait préjudiciable à l'extrait obtenu par reflux.

Il est à noter qu'il serait également intéressant d'étudier la PA. C'est une plante qui montre un comportement différent vis-à-vis du milieu en fonction du mode d'extraction et qui présente de très bons rendements et un très bon taux de ressemblance. Malheureusement, le manque de matière végétale et la quantité de travail à mener sur les deux autres plantes nous ont empêchés de procéder à son étude.

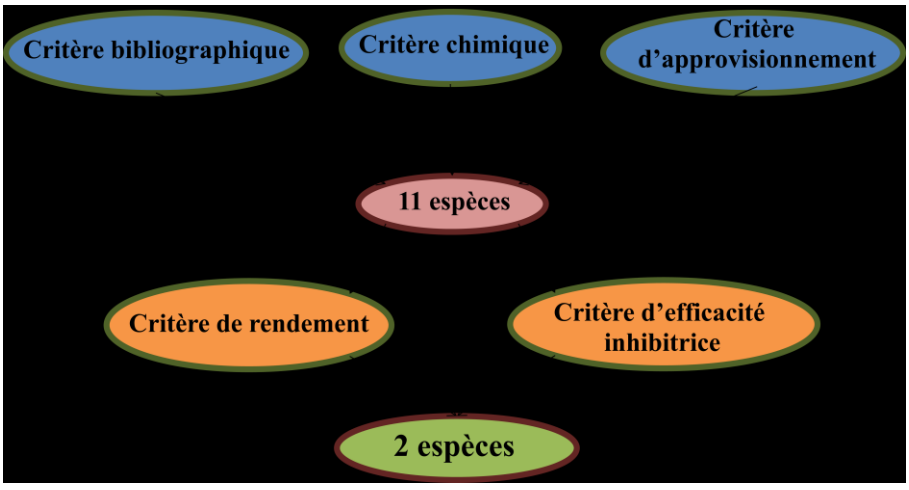


Figure 39: Schéma récapitulatif

CHAPITRE 4. ETUDE DE L'EXTRAIT DE MANSOA ALLIACEAE

1. Introduction

Ce chapitre présente l'étude électrochimique et l'étude phytochimique effectuées sur la plante *Mansoa alliacea*. Elle sera notée MA au cours de ce chapitre.

2. Présentation de la plante



Figure 40: Photographie de la MA

Synonymes [123]:

Adenocalymna alliaceum (Lamarck) Miers

Bignonia alliacea Lamarck p.p. 2

Pachyptera alliacea (Lamarck) A.H. Gentry

Pseudocalymma alliaceum (Lamarck) Sandwith

Pseudocalymma alliaceum (Lamarck) Sandwith var. macrocalyx Sandwith

Pseudocalymma alliaceum (Lamarck) Sandwith var. microcalyx Sandwith

Famille : *Bignoniaceae*

Nom vernaculaire : Liane ail

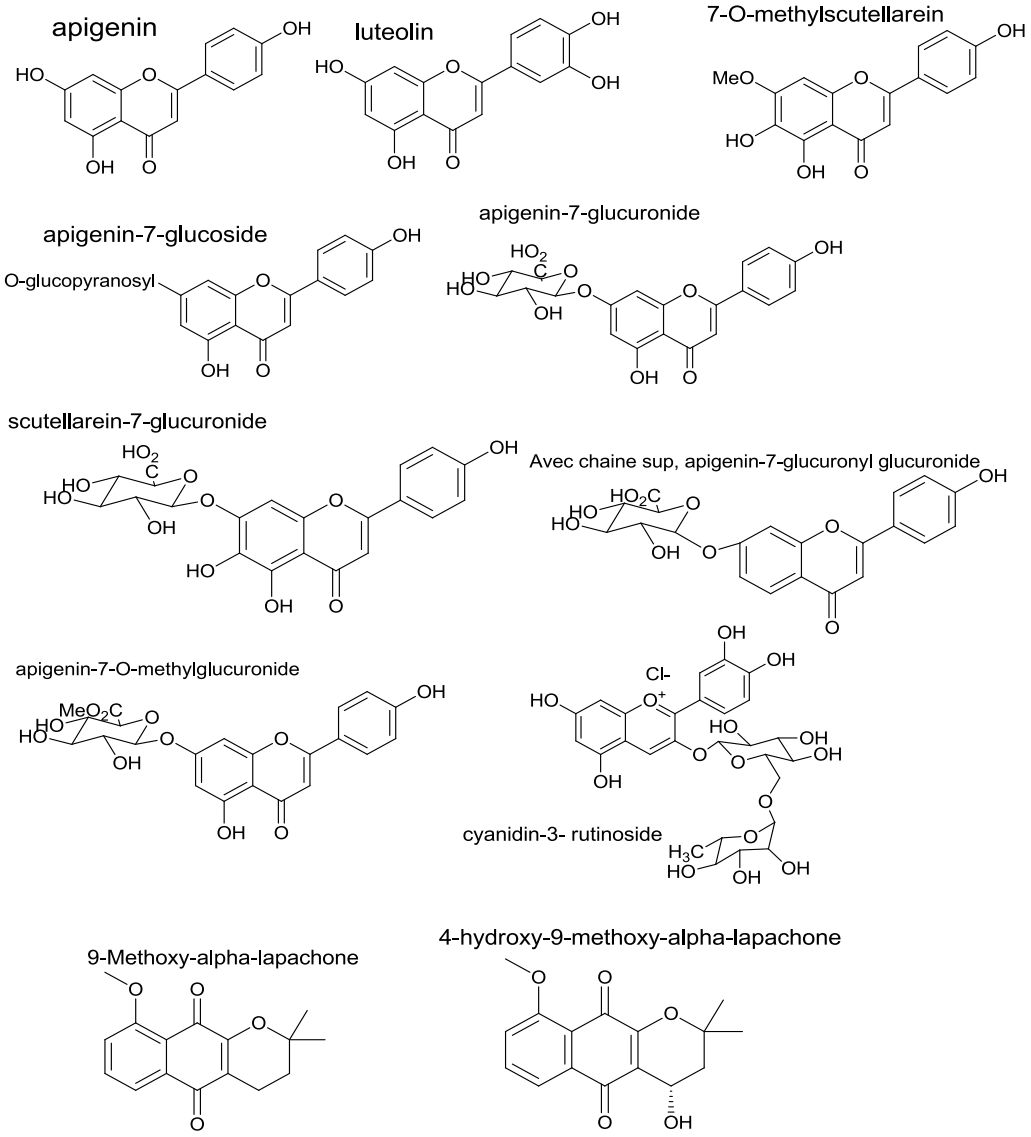
Description botanique : c'est une grosse liane ligneuse à écorce beige très claire et à odeur caractéristique d'ail frais. Elle présente un limbe charnu, des nervures de type N I saillantes, une face supérieure de couleur jaune, un double pulvinus et des pétioles canaliculés.

Disponibilité géographique : elle se trouve en forêt primaire de basse altitude.

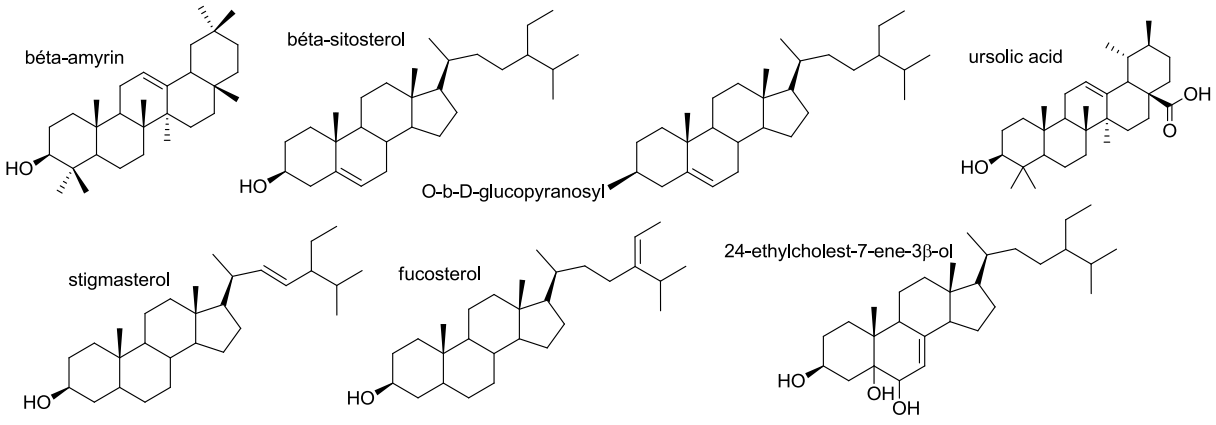
Emplois : elle est utilisée contre la fatigue et les courbatures.

Composition : les structures moléculaires présentées ci-dessous ont été identifiées dans les fleurs et les feuilles de la *Mansoa alliacea* par Zoghbi [106].

Des flavonoïdes

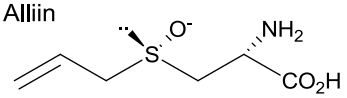


Des composés stéroïdiques

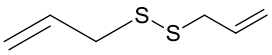


Des composés sulfurés

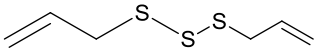
Alliin



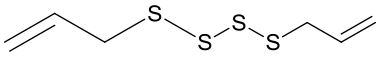
diallyl dusulfide



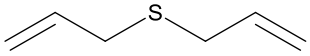
diallyl trisulfide



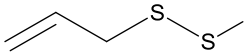
diallyl tetrasulfide



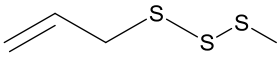
diallyl monosulfide



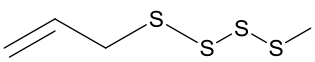
allyl methyl disulfide



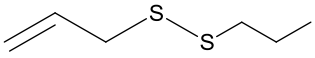
allyl propyl disulfide



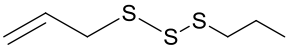
allyl methyl tetrasulfide



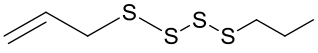
allyl propyl disulfide



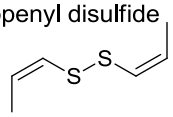
allyl propyl trisulfide



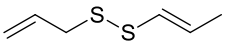
allyl propyl tetrasulfide

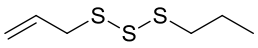


cis-dipropenyl disulfide



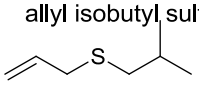
trans-dipropenyl disulfide

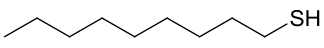




propenyl propyl trisulfide

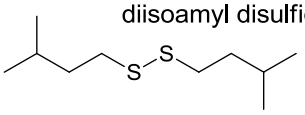
allyl isobutyl sulfide

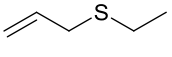




nonanethiol

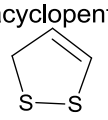
diisoamyl disulfide





ethyl allyl sulfide

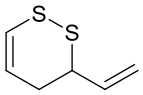
dithiacyclopentene

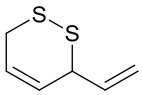




trithiacyclohexene

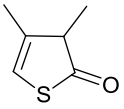
3-vinyl-1,2-dithi-5-ene





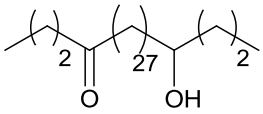
3-vinyl-1,2-dithi-4ene

3,4-dimethyl-2,3-dihydrothiophen-2-one

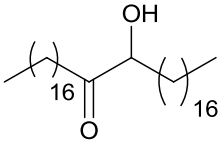


Des alcanes substitués

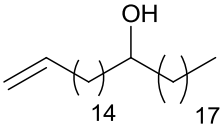
32-hydroxyhexatriacontan-4-one



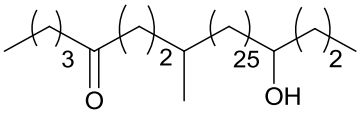
19-hydroxyhexatriacontan-18-one



pentatriacont-1-en-17-ol



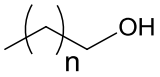
34-hydroxy-8-methylheptatriacontan-5-one



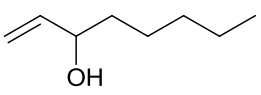
n=23-33, alcanes



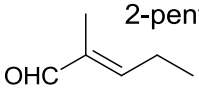
n=24-32, alcools



1-octen-3-ol



2-pentanal



3. Comparaison des extractions

Les feuilles de MA ont été extraites avec de l'éthanol à 70% par reflux et par BUS. Ces extractions ont donné des rendements de 8% et de 11,5% respectivement avec un taux de ressemblance IR de 93%. Les spectres IR sont présentés sur la Figure 41.

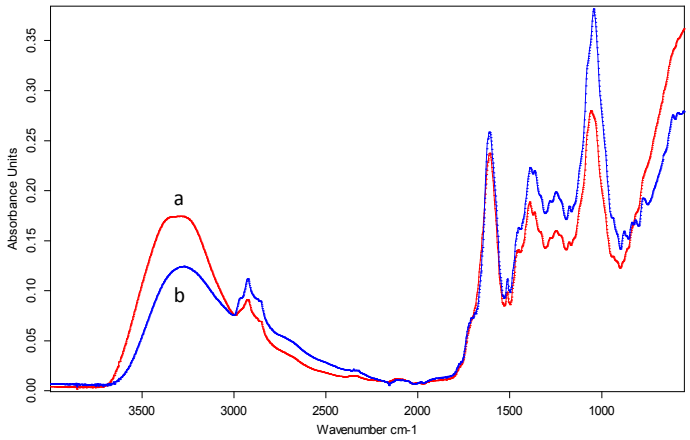


Figure 41: Spectres IR de l'extrait de MA obtenu par reflux (a) et par BUS (b)

La comparaison des spectres IR montre la présence des mêmes pics avec les mêmes déplacements chimiques mais pas les mêmes intensités. Ce résultat montre que les deux extraits ont une composition chimique très proche mais pas dans les mêmes proportions.

Afin de confirmer ces résultats, les deux extraits ont été analysés par HPLC. Le système utilisé est une rampe allant de 100% d'eau à 100% d'acétonitrile en 90 minutes sur une colonne de silice greffée C18. Les chromatogrammes obtenus pour les deux extraits (Figure 42) présentent les mêmes profils avec des temps d'élution des solutés similaires dans les conditions opératoires fixées. Cette analyse montre également une différence de l'aire des pics pour les deux extraits. Cette différence est due à la proportion des molécules dans chaque extrait puisque l'aire des pics est proportionnelle à la quantité de produit analysé.

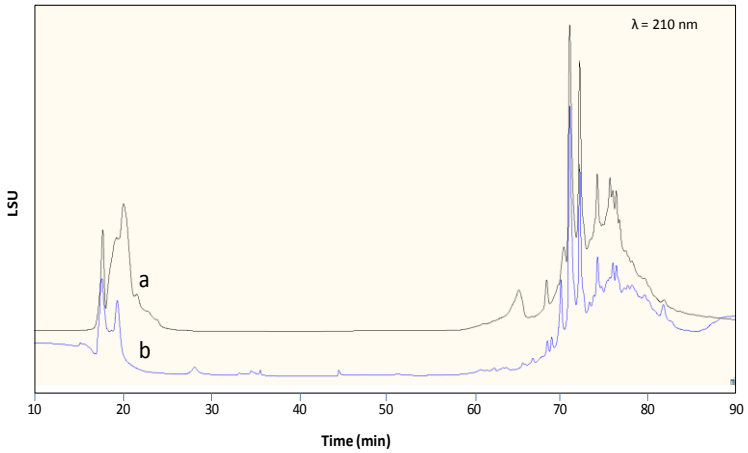


Figure 42: Chromatogrammes HPLC obtenus pour les extraits de MA par reflux (a) et par BUS (b)

Il est donc important de garder à l'esprit que le mode d'extraction conduit à la présence des mêmes molécules mais en concentrations différentes.

Les extraits étant caractérisés, une étude électrochimique a été effectuée dans les conditions opératoires fixées dans le CHAPITRE 2.

4. Étude électrochimique des extraits bruts

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion du zinc en milieux aqueux des extraits de *Mansoa alliacea* sera évalué en utilisant l'EVT, la PEIS et la LP.

Les données obtenues pour les extraits sont ensuite comparées avec les données des blancs.

4.1. Étude des extraits dans le milieu ASTM

La première étude est faite dans le milieu corrosif ASTM.

a. EVT

Avant d'étudier le comportement à la corrosion du zinc en milieu corrosif, il est intéressant de suivre l'évolution de son potentiel d'abandon en fonction du temps, et de comparer cette évolution avec celle du zinc en présence de l'extrait. En effet, les valeurs mesurées de ce potentiel résultent des réactions qui se déroulent à l'interface métal/solution. Ces évolutions sont représentées sur la Figure 43 pour une durée d'immersion de 24 heures.

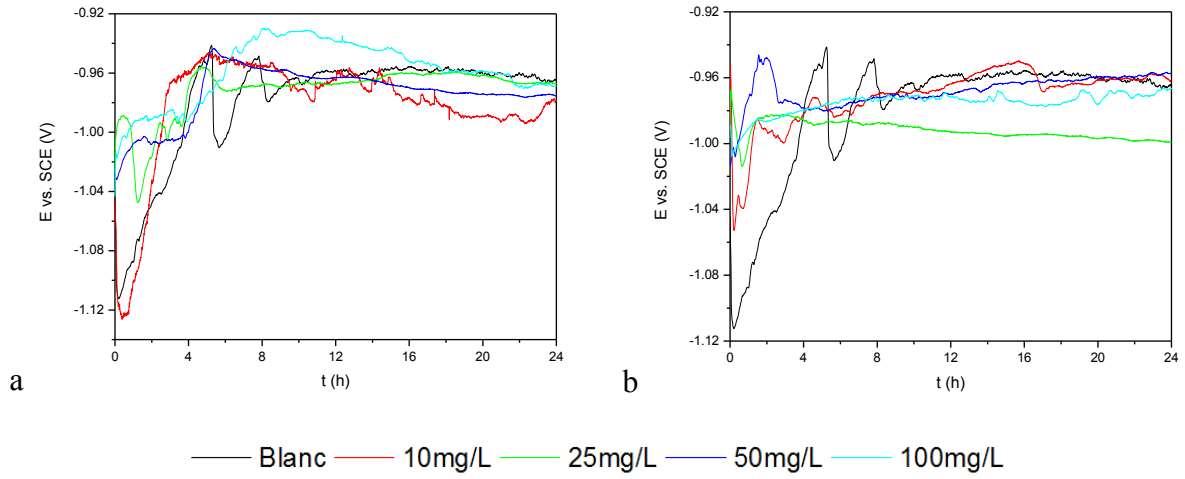


Figure 43: Courbes de suivi du potentiel du zinc en milieu ASTM en présence de différentes concentrations d'extrait de (a) MA BUS et de (b) MA Reflux

La présence de l'extrait dans la solution corrosive a pour résultat le déplacement vers des valeurs négatives du potentiel de corrosion du zinc, comme il est indiqué sur la Figure 43. Bien que la valeur de E_{corr} varie peu au cours du temps (après 8 heures), il y a des fluctuations de potentiel, essentiellement vers des potentiels négatifs notamment pour les faibles

concentrations en inhibiteurs. Yamamoto *et al*. [124] ont observé le même phénomène dans le cas de l'inhibition du fer pur dans des solutions de 0,5 M NaCl par le 3-n-3-n-octylmercaptopropionate de sodium. Ils considèrent que ceci est l'effet de ruptures locales du film protecteur formé par l'inhibiteur à la surface de l'électrode, qui agissent comme des sites préférentiels de dissolution, le potentiel devient alors plus négatif. Ces ruptures, dues sans doute à l'action agressive du milieu, sont rapidement réparées par l'inhibiteur, le potentiel de corrosion retrouve des valeurs plus nobles, autour de son état de stabilité. Le potentiel se stabilise à la même valeur de E_{corr} pour les deux extraits et pour toutes les concentrations (environ -0,960 V/ECS).

b. PEIS

Les diagrammes d'impédance de la corrosion du zinc en milieu ASTM en présence des extraits BUS et Reflux de la MA sont présentés sur la Figure 44 pour l'extrait obtenu par BUS et sur la Figure 45 pour l'extrait obtenu par Reflux.

Quel que soit le mode d'extraction, le diagramme de Nyquist met en évidence une seule boucle capacitive. L'analyse des diagrammes montre que l'augmentation de la concentration induit une augmentation de la taille de la boucle capacitive. Les diagrammes d'impédance, enregistrés en mode de Bode au potentiel d'abandon, montrent une seule constante de temps pour toutes les concentrations à l'exception de la concentration à 10 mg/L. A basse fréquence, le diagramme met en évidence une deuxième constante de temps vers 1 mHz. L'apparition de cette boucle capacitive peut être attribuée à la dispersion des points au cours de l'enregistrement du spectre à cause d'une variation importante du potentiel et ne sont donc pas significatifs. En effet, à basses fréquences, l'acquisition des points durent plusieurs minutes. Le circuit donné dans la Figure 32 est utilisé pour analyser les courbes.

Paramètres	**Blanc**	**10 mg.L^{-1}**	**25 mg.L^{-1}**	**50 mg.L^{-1}**	**100 mg.L^{-1}**
R_s ($\Omega.cm^2$)	217	162	239	185	263
Q_1 10^{-4} ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	0,4	0,18	0,17	0,17	0,19
α_1	0,671	0,659	0,730	0,752	0,683
R_1 ($\Omega.cm^2$)	1 876	10 914	15 253	25 426	27 190
C_1 ($\mu F\ cm^{-2}$)	11	8	10	12	14
θ	-	0,8281	0,8770	0,9262	0,9310
IE (%)	-	83	88	93	93

Tableau 8: Paramètres électriques des extraits de MA obtenus par BUS dans ASTM

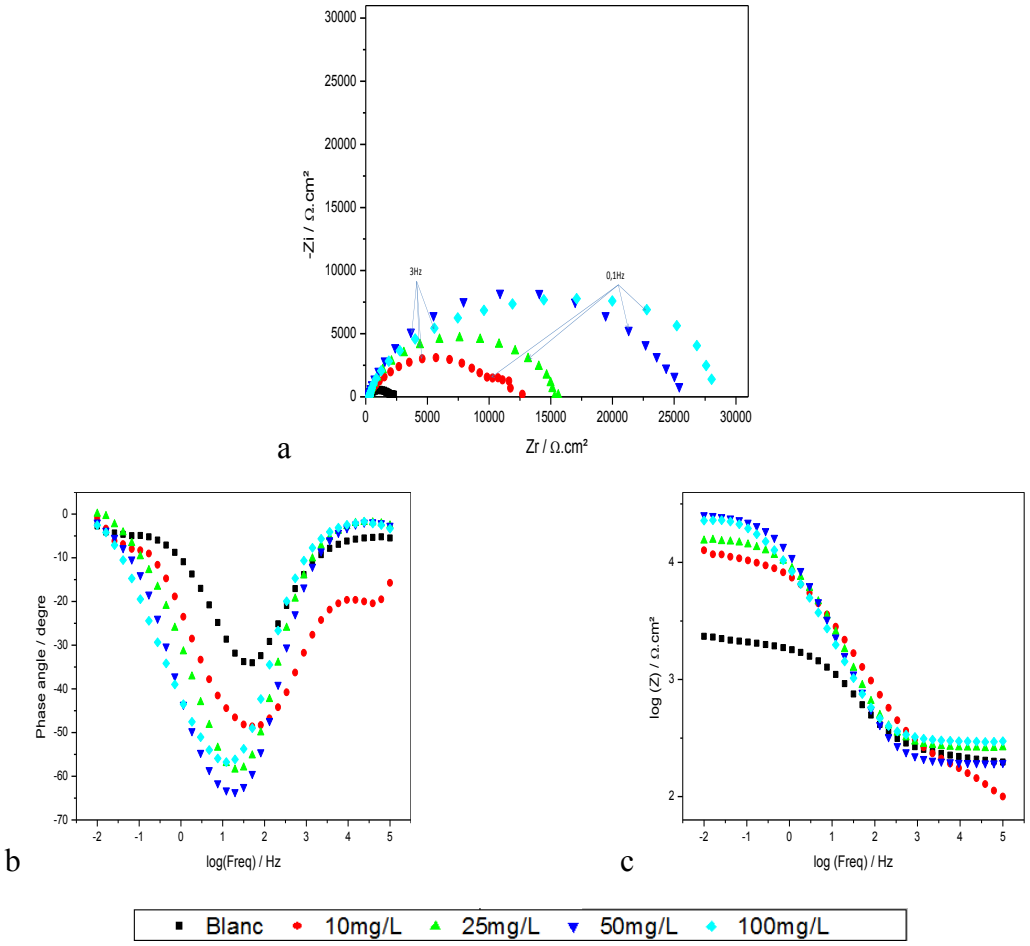


Figure 44: Diagramme de Nyquist (a) et diagramme de Bode (b et c) de différentes concentrations d'extrait de MA obtenu par BUS dans ASTM

Le Tableau 8 présente les résultats obtenus pour l'extrait obtenu pas BUS dans le milieu ASTM. L'ajout d'extrait modifie la résistance de la solution et diminue la valeur de Q qui reste constant en présence d'extrait. Il y a également une augmentation de α en présence d'extrait. Cette augmentation signifie qu'il y a un meilleur recouvrement de la surface de l'électrode et donc moins d'hétérogénéités sur la surface. La résistance totale augmente avec la proportion d'extrait ce qui induit une augmentation de l'inhibition. La valeur de C reste constante, même en présence d'extrait. Les taux d'inhibition sont identiques aux concentrations de 50mg/L et 100mg/L. Il est probable qu'une augmentation de la concentration au-delà des valeurs étudiées n'ait pas d'effet supplémentaire sur le taux d'inhibition.

La Figure 45 présente les courbes réalisées par l'extrait obtenu par reflux dans le milieu ASTM. De même que pour l'extrait précédent, toutes les concentrations présentent une seule boucle capacitive sauf pour la concentration à 10mg/L. Pour cet extrait, la seconde constante

de temps apparait aux moyennes fréquences vers 0,3Hz. Comme pour l'extrait obtenu par BUS, cette seconde constante est considérée comme une aberration due à une mauvaise stabilité du potentiel. Le même circuit est utilisé pour l'analyse des données. (Figure 32)

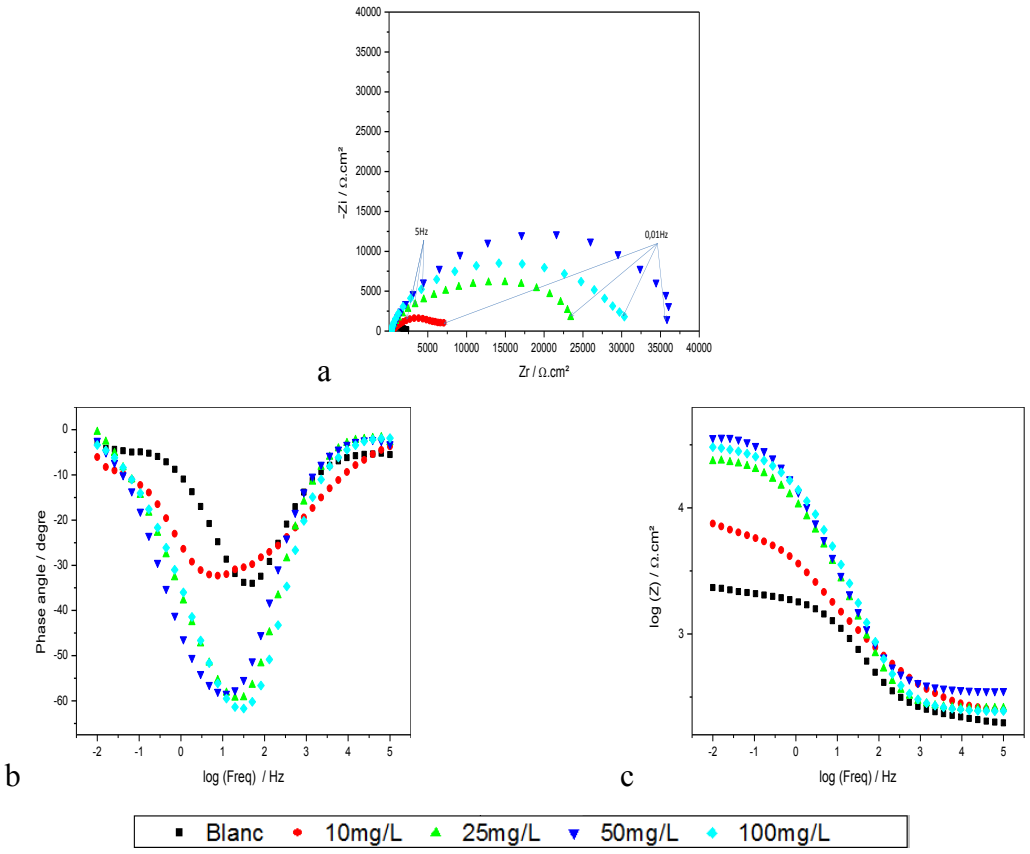


Figure 45: Diagramme de Nyquist (a) et diagramme de Bode (b et c) de différentes concentrations d'extrait de MA obtenu par Reflux dans ASTM

Le Tableau 9 présente les résultats obtenus pour l'extrait obtenu par reflux dans le milieu ASTM.

Paramètres	Blanc	10 mg.L^{-1}	25 mg.L^{-1}	50 mg.L^{-1}	100 mg.L^{-1}
R_s ($\Omega.cm^2$)	217	226	184	352	155
Q_1 10^{-4} ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	0,4	0,75	0,27	0,14	0,14
α_1	0,671	0,496	0,6	0,758	0,668
R_1 ($\Omega.cm^2$)	1 876	7 696	25 172	36 899	30 929
C_1 ($\mu F\ cm^{-2}$)	11	42	21	11	10
θ	-	0,7562	0,9255	0,9492	0,9393
IE (%)	-	76	93	95	94

Tableau 9: Paramètres électriques des extraits de MA obtenus par Reflux dans ASTM

Le Tableau 9 présente les résultats obtenus pour l'extrait obtenu par reflux dans le milieu ASTM. L'ajout d'extrait modifie la résistance de la solution. Hormis la concentration à 10mg/L qui présente des résultats faussés par ses points aberrants, il y a une diminution de Q et de C en présence d'extrait et une augmentation de α. Les valeurs d'inhibition sont du même ordre de grandeur pour les concentrations de 25mg/L à 100mg/L.

Pour conclure sur cette partie concernant les impédances, les extraits n'ont pas tout à fait le même comportement. L'activité inhibitrice augmente avec la concentration pour les deux extraits mais semble atteindre un plateau d'activité dès 25mg/L pour l'extrait obtenu par reflux et à partir de 50mg/L pour l'extrait obtenu par BUS. Comme vu lors de l'EVT, les fluctuations de potentiel sont dues à des ruptures locales du film protecteur formé par l'inhibiteur à la surface de l'électrode qui sont probablement à l'origine de la dispersion des points obtenus à basses fréquences sur les impédances se traduisant par la présence d'une seconde constante de temps (que nous avons considérée comme un artéfact et donc négligée). Enfin, il semble que l'inhibition soit légèrement plus importante pour l'extrait obtenu par reflux dans le milieu ASTM.

c. LP

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques du zinc en milieu ASTM, en absence et en présence de différentes concentrations de l'extrait obtenu par BUS et de l'extrait obtenu par reflux sont présentées dans la Figure 46.

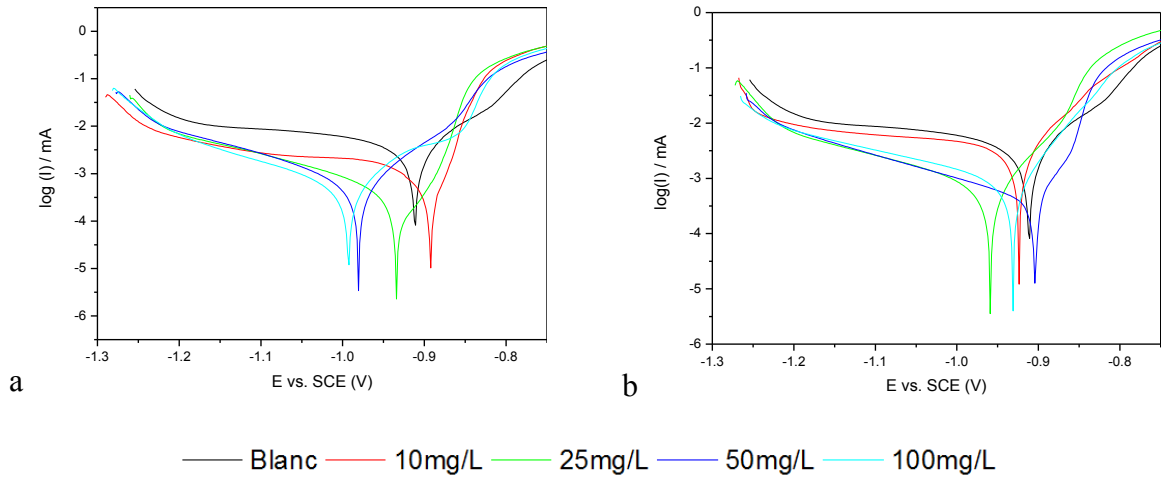


Figure 46: Courbes de polarisation de différentes concentrations d'extraits de MA. (a) Extraits par BUS dans ASTM (b) Extraits par reflux dans ASTM

Toutes les courbes de polarisation ont le même profil. En effet, il y a une cassure sur la courbe anodique qui varie en fonction de la concentration entre -900mV et -800mV. Étant donné le pH autour de 8 et le potentiel, d'après le diagramme E-pH du zinc (Figure 12), cette cassure correspond à la dissolution du zinc dans le milieu.

Pour les deux types d'extraction, une diminution du courant cathodique est observée lorsque la concentration en extrait augmente.

L'inhibition est également calculée avec l'Équation 4 à partir des courbes de polarisation.

$$IE\ (\%) = [\frac{R_p - R_p^0}{R_p}] \times 100$$

Équation 4

Où R_p^0 et R_p sont respectivement les résistances de polarisation en absence et présence d'extrait. Ce deuxième calcul est utilisé pour confirmer les inhibitions trouvées.

Le Tableau 10 présente les inhibitions obtenues avec l'Équation 4 et les paramètres de polarisation des différents extraits. Les valeurs présentées sont obtenues à partir des représentations linéaires $I - E$ des courbes de polarisation à +/- 25mV du potentiel de corrosion avec les coefficients de Tafel fixés à 120mV. Les calculs ne peuvent être réalisés en utilisant les courbes de Tafel car les branches anodiques et cathodiques des courbes de polarisation ne présentent pas les parties linéaires nécessaires au tracé des « droites de Tafel ».

Concentration		**E_{corr} vs. SCE (V)**	**Rp (Ω cm^2)**	**IE_{Rp} (%)**
ASTM		-0,883	4 777	—
BUS				
	10 mg/L	-0,917	8 359	43
	25 mg/L	-0,931	25 546	81
	50 mg/L	-0,982	50 293	91
	100 mg/L	-0,995	44 844	89
Reflux				
	10 mg/L	-0,894	5 670	16
	25 mg/L	-0,961	10 733	55
	50 mg/L	-0,960	19 492	75
	100 mg/L	-1,021	23 942	80

Tableau 10: Paramètres de polarisation de la MA dans ASTM

Les extraits ne réagissent pas de façon similaire. Pour l'extrait obtenu par BUS, un maximum d'inhibition est obtenu à partir de la concentration à 50mg/L. Concernant l'extrait obtenu par reflux, l'augmentation de l'inhibition est fonction de l'augmentation de la concentration en inhibiteurs.

La comparaison des valeurs des inhibitions selon les techniques utilisées (PEIS et LP) montrent que l'extrait obtenu par BUS suit la même tendance avec un maximum atteint dès 50mg/L. Concernant l'extrait obtenu par reflux, alors qu'il semblait avoir atteint son maximum d'activité dès 25mg/L avec la PEIS, le taux d'inhibition augmente en fonction de la concentration et atteint, en LP, des valeurs inférieures à celles obtenues par PEIS.

Il nous est actuellement difficile d'expliquer cette différence de résultats pour l'extrait obtenu par reflux. La technique LP étant destructrice pour l'interface, puisque les surtensions imposées sont éloignées du potentiel de corrosion. C'est peut être un élément à prendre en considération à ce niveau.

Cette analyse en milieu ASTM montre que la différence de mode d'extraction a une influence sur les résultats obtenus en électrochimie. Il est probable que les différences de proportions de molécules observées par IR et par HPLC aient un rôle important sur le taux d'inhibition.

4.2. Étude des extraits dans le milieu NaCl 3%

La seconde étude est faite dans le milieu corrosif NaCl 3%. Elle a donné lieu à une présentation orale durant le 9th International Symposia on Electrochemical Impedance Spectroscopy qui a eu lieu en Juin 2013 au Japon et à une publication dans le journal Electrochimica Acta. [125]

Le processus de corrosion du zinc, dans une solution 0,5 M NaCl oxygénée, implique une combinaison de deux réactions : la dissolution du zinc avec la formation d'ions zinciques Zn^{2+} et la réduction d'oxygène suivant les réactions suivantes. [52, 126, 127]

$$Zn \leftrightarrow Zn^{2+}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$$

À cause de la constante de solubilité d'hydroxyde de zinc qui est manifestement basse ($Ksp = 3.10^{-17}$) [128], l'hydroxyde de zinc est précipité sur la surface de zinc et transformé progressivement en oxyde de zinc. Ainsi, la corrosion du zinc permet la précipitation

d'oxydes et/ou d'hydroxydes qui protègent le zinc en réduisant considérablement la vitesse de corrosion.[129]

$$Zn^{2+} + 2OH^{-} \leftrightarrow Zn(OH)_2$$

$$Zn(OH)_2 \leftrightarrow ZnO + H_2O$$

En présence des ions Cl^-, l'hydroxyde réagit avec le chlorure pour conduire à la formation des complexes solubles Zn^{2+}-Cl^--OH^- qui empêchent la précipitation de films d'oxydes protecteurs et entraînent une corrosion accélérée de ces matériaux [130]. Afin de vérifier la formation de ce complexe, le dépôt formé en milieu corrosif qui se dépose au fond des cellules utilisées pour les mesures électrochimiques a été analysé par spectroscopie infrarouge puis comparé à ceux obtenus dans la littérature. Comme le montre la Figure 47, le spectre infrarouge obtenu donne les mêmes bandes caractéristiques du complexe Zn^{2+}-Cl^--OH^-, comparé à celui donné dans la littérature [131] (bandes à 1650, 1500, 1389, 900 et 708 cm^{-1}). Ce résultat prouve bien qu'il y a formation d'un complexe à la surface du zinc qui, sous l'effet des ions Cl^-, se décolle en laissant la surface du métal à nu. L'action accélératrice de la corrosion du zinc en milieu NaCl est, en effet, liée à la présence des ions Cl^-.

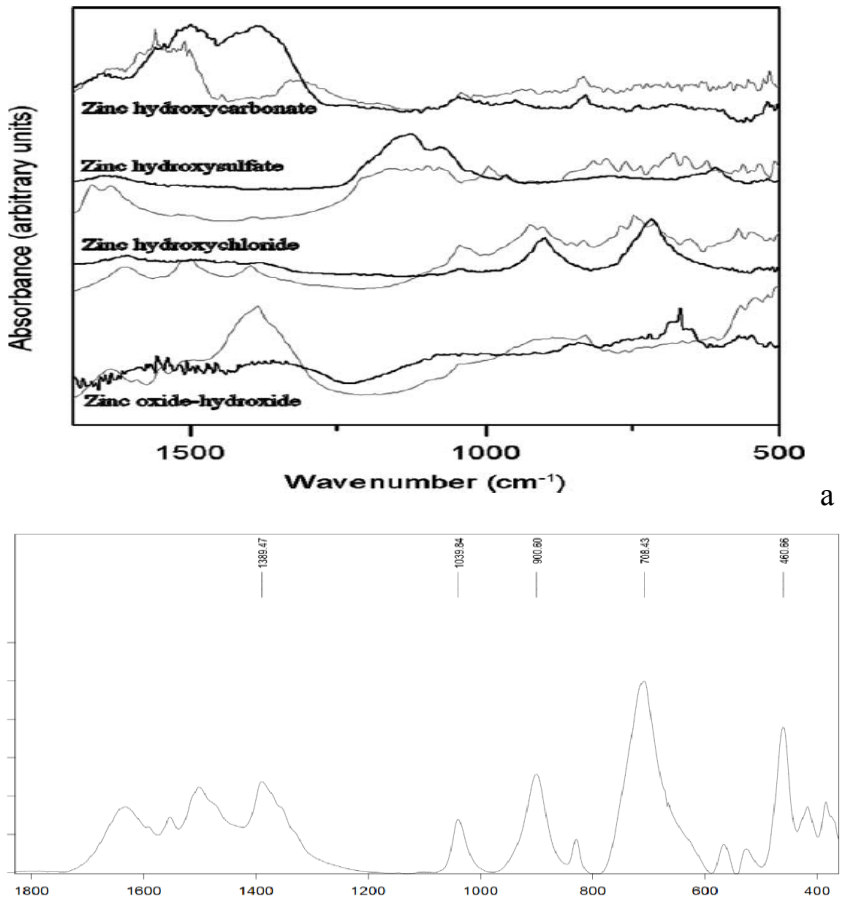


Figure 47: Spectres IR d'oxydes de zinc. (a) spectre de référence [131] (b) spectre obtenu

a. EVT

La Figure 48 présente l'évolution du potentiel de corrosion du zinc en l'absence et présence de différentes concentrations des extraits obtenus par BUS et par reflux de MA au cours du temps.

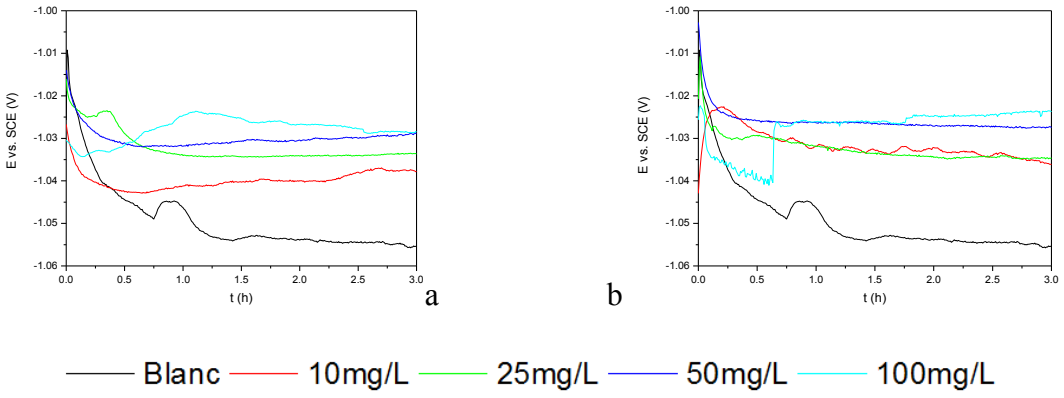


Figure 48: Courbes de suivi du potentiel du zinc en milieu NaCl en présence de différentes concentrations d'extraits de (a) MA BUS et de (b) MA reflux

Le potentiel de corrosion du zinc évolue rapidement vers les potentiels négatifs pour atteindre une valeur quasi-stationnaire après 1,5 heure d'immersion. La présence de l'extrait dans la solution corrosive a pour résultat l'anoblissement rapide du potentiel de corrosion du zinc. Ce déplacement serait la conséquence du retardement de la réaction anodique de dissolution du zinc due à l'action de l'extrait. Il est à noter que cet anoblissement de la surface est l'inverse de ce qui est observé en milieu ASTM.

b. PEIS

Les diagrammes d'impédance du zinc dans la solution NaCl 3% sans et avec addition de différentes concentrations en extrait obtenu par BUS sont présentés sur la Figure 52. Ces diagrammes sont caractérisés par deux boucles capacitives en représentation de Nyquist.

Le tracé de l'impédance en coordonnées de Bode met en évidence des comportements différents qui sont fonction de la concentration. Le blanc présente deux constantes de temps, une à moyenne fréquence entre 10 Hz et 40 Hz et une à basse fréquence à 0,1 Hz. Pour les petites concentrations à 10 mg/L et 25 mg/L, la présence de trois constantes de temps est observée. Une à haute fréquence entre 1 000 Hz et 10 000 Hz, une à moyenne fréquence entre 10 Hz et 100 Hz et une à basse fréquence entre 0,1 Hz et 0,01 Hz. Pour les grandes concentrations, la présence de deux constantes de temps bien définies, une à haute fréquence entre 1 000 Hz et 10 000 Hz et une à basse fréquence entre 0,1 Hz et 0,001 Hz est constatée.

Ce changement dans le nombre de phénomènes peut être expliqué par une évolution du recouvrement de la surface :

- Le zinc, en milieu NaCl, présente deux phénomènes. Le premier correspond aux transferts de charges sur la surface métallique en contact avec la couche de produits de corrosion qui se forme spontanément sur le zinc, il est caractérisé par une résistance R_t et une CPE_t. Le second phénomène est attribué aux caractéristiques de la couche de produits de corrosion formée sur cette même surface métallique, il est également caractérisé par une résistance R_{pc} et une CPE_{pc}. Ces phénomènes étant clairement séparés, nous avons choisi de les positionner en série sur le schéma électrique (voir Figure 51).
- Quand il y a ajout d'inhibiteurs, ceux-ci s'adsorbent à la surface du métal, perturbent l'interface et participent à la formation de cette couche contenant les produits de corrosion qui s'établit spontanément à la surface de l'électrode.
- Si la quantité ajoutée est insuffisante, l'inhibiteur recouvre en partie la surface métallique et n'agit sur cette couche que partiellement. Il y a superposition de deux phénomènes, caractéristiques du transfert de charge sur la surface métallique :

  - une zone où l'inhibiteur est absent, on retrouve ainsi les paramètres de transfert de charges R_t et une CPE_t

  - une zone où l'inhibiteur est présent, l'apparition d'une nouvelle constante de temps est alors observée. Elle traduit les échanges électroniques entre le métal et la couche de produits de corrosion contenant l'inhibiteur. Cette constante de temps est décalée par rapport à l'autre. Elle est traduite par les paramètres R_{ti} et une CPE_{ti}. Le fait que ces phénomènes ne soient pas bien séparés nous a conduits à les positionner en parallèle sur le schéma électrique (voir Figure 51).
- Enfin, lorsque la concentration en inhibiteurs est suffisante pour couvrir la totalité de la surface, participant ainsi à la formation de la couche contenant les produits de corrosion sur l'ensemble de l'échantillon, la constante de temps caractérisée par les paramètres R_t et CPE_t disparaît. Les paramètres R_{pc} et une CPE_{pc} caractéristiques de la formation de la couche de produits de corrosion complètent la modélisation.

Ce processus est représenté sur la Figure 49 et la Figure 50 donne la répartition des phénomènes en fonction des concentrations. Ce modèle dynamique (évoluant en fonction de la fraction de surface impactée par la présence d'inhibiteur et donc de la concentration en

extrait dans la solution) caractéristique du milieu NaCl 3% et indépendant du mode d'extraction sera utilisé dans la suite du manuscrit.

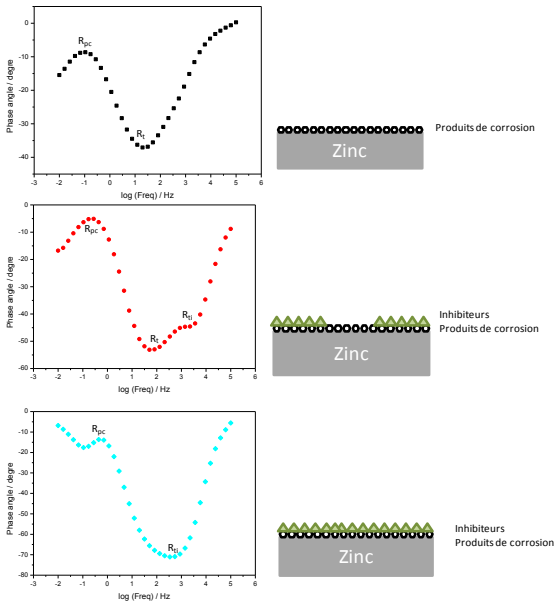


Figure 49: Évolution du recouvrement de la surface

	Blanc	10	25	50	100
R_{pc}	+	+	+	+	+
R_t	+	+	+	-	-
R_{ti}	-	+	+	+	+

Figure 50: Répartition des phénomènes en fonction de la concentration en extrait

Ainsi, les courbes d'impédance qui présentent trois phénomènes en milieu NaCl seront simulées avec le circuit équivalent de la Figure 51.

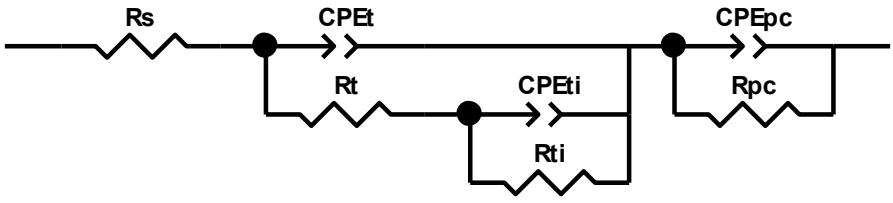


Figure 51: Circuit équivalent à trois constantes de temps

Il faut également noter que l'impédance Z du système augmente à basse fréquence en fonction de la concentration en extrait (Figure 52c).

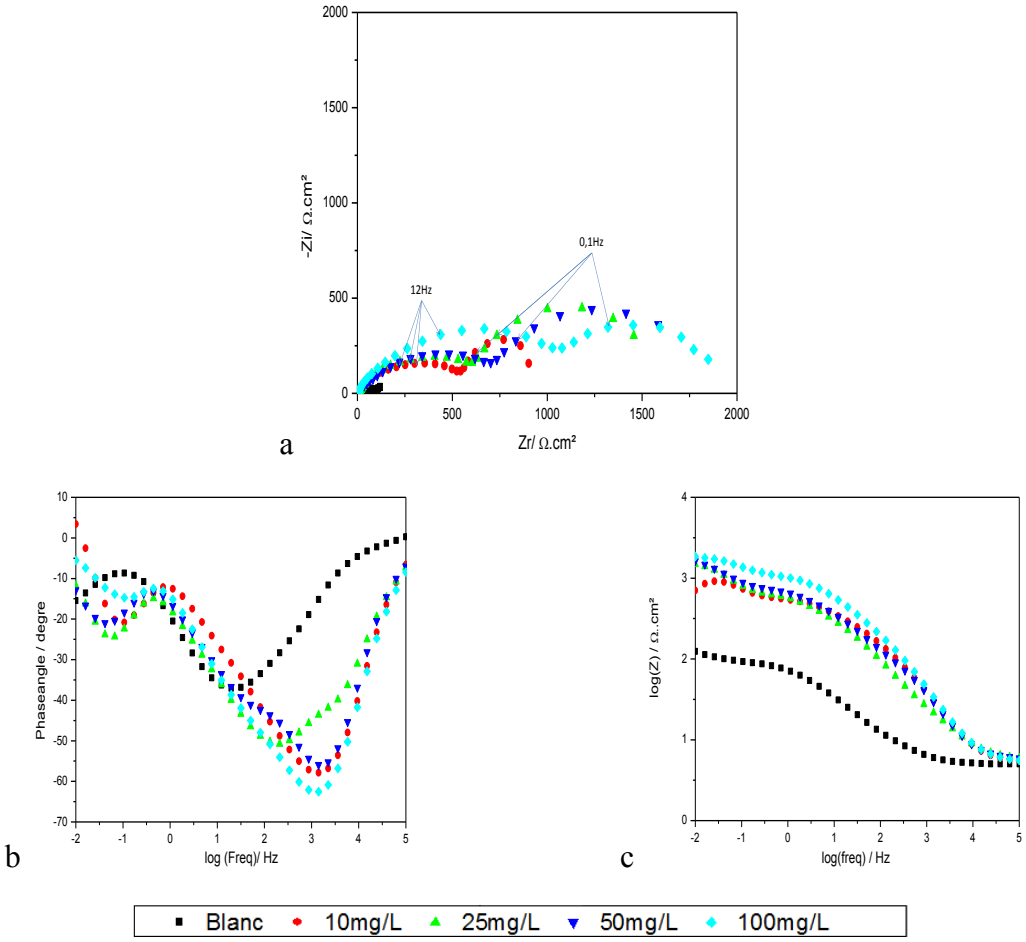


Figure 52: Diagramme de Nyquist (a) et diagrammes de Bode (b et c) de différentes concentrations d'extrait de MA obtenus par BUS dans NaCl 3%

Tous les paramètres d'impédance obtenus lors du « fit » ainsi que les capacités recalculées et les inhibitions calculées avec l'Équation 3 sont présentés dans le Tableau 11.

Les valeurs de R_s restent inchangées avec l'addition d'extrait. La valeur de la capacité C_t, relativement faible, est caractéristique de celle de la double couche [41] (entre 50 et 100 $\mu F.cm^{-2}$), et elle diminue avec la concentration. Les paramètres Q_t, α_t, R_t et C_t correspondent donc à la boucle à moyenne fréquence correspondant au transfert de charges entre la surface métallique et la couche de produits de corrosion. En ce qui concerne la boucle capacitive à basse fréquence, les valeurs de C_{pc} sont très élevées et ne peuvent être assimilées à une capacité double couche. Ces observations suggèrent que les valeurs de Q_{pc}, α_{pc}, R_{pc} et C_{pc} caractérisent la couche de produits de corrosion. Ainsi, les valeurs de Q_{ti}, α_{ti}, R_{ti} et C_{ti} traduisent le transfert de charges entre la surface métallique et la couche de produits de corrosion modifiée par la présence d'inhibiteurs.

Paramètres	Blanc	10 mg.L^{-1}	25 mg.L^{-1}	50 mg.L^{-1}	100 mg.L^{-1}
R_s ($\Omega.cm^2$)	5	5	5	6	6
$Q_t\ 10^{-4}$ ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	20	0,9	8	-	-
α_t	0,623	0,775	0,115	-	-
R_t ($\Omega.cm^2$)	92	432	0,5	-	-
C_t ($\mu F\ cm^{-2}$)	698	37	0	-	-
$Q_{pc}\ 10^{-4}$ ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	2 020	41	49	70	34
α_{pc}	0,781	0,861	1	0,963	0,885
R_{pc} ($\Omega.cm^2$)	111	558	1 936	893	750
C_{pc} ($\mu F\ cm^{-2}$)	482 674	4 667	4 940	7 546	3 862
$Q_{ti}\ 10^{-4}$ ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	-	0,3	1,6	1,9	0,78
α_{ti}	-	0,839	0,641	0,549	0,633
R_{ti} ($\Omega.cm^2$)	-	114	668	865	1 171
C_{ti} ($\mu F\ cm^{-2}$)	-	8	46	44	19
θ	-	0,8160	0,9220	0,8845	0,8943
IE (%)	-	82	92	88	89

Tableau 11: Paramètres d'impédance des extraits de MA obtenus par BUS dans NaCl

La Figure 53 présente la variation des résistances R_t, R_{pc} R_{ti} et R_{tot} en fonction des concentrations. La valeur de R_t décroit jusqu'à s'annuler, la valeur de R_{pc} décroit à partir de 25mg/L pour se stabiliser et la valeur de R_{ti} augmente avec la concentration. La résistance totale augmente avec la concentration mais cela n'a que très peu d'influence sur le taux d'inhibition. Cette évolution des résistances est en accord avec le modèle proposé (Figure 49).

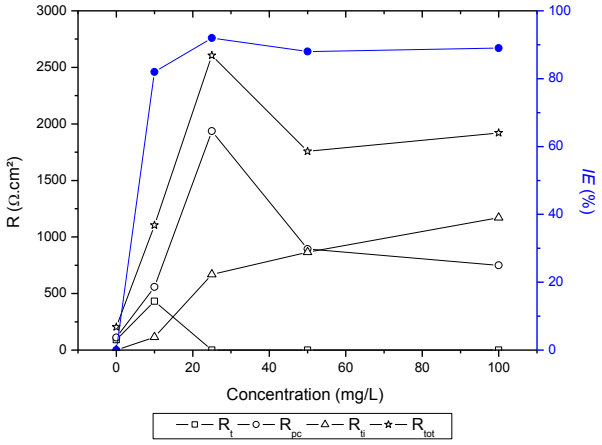


Figure 53: Variation des résistances en fonction de la concentration pour l'extrait de MA BUS dans le milieu NaCl

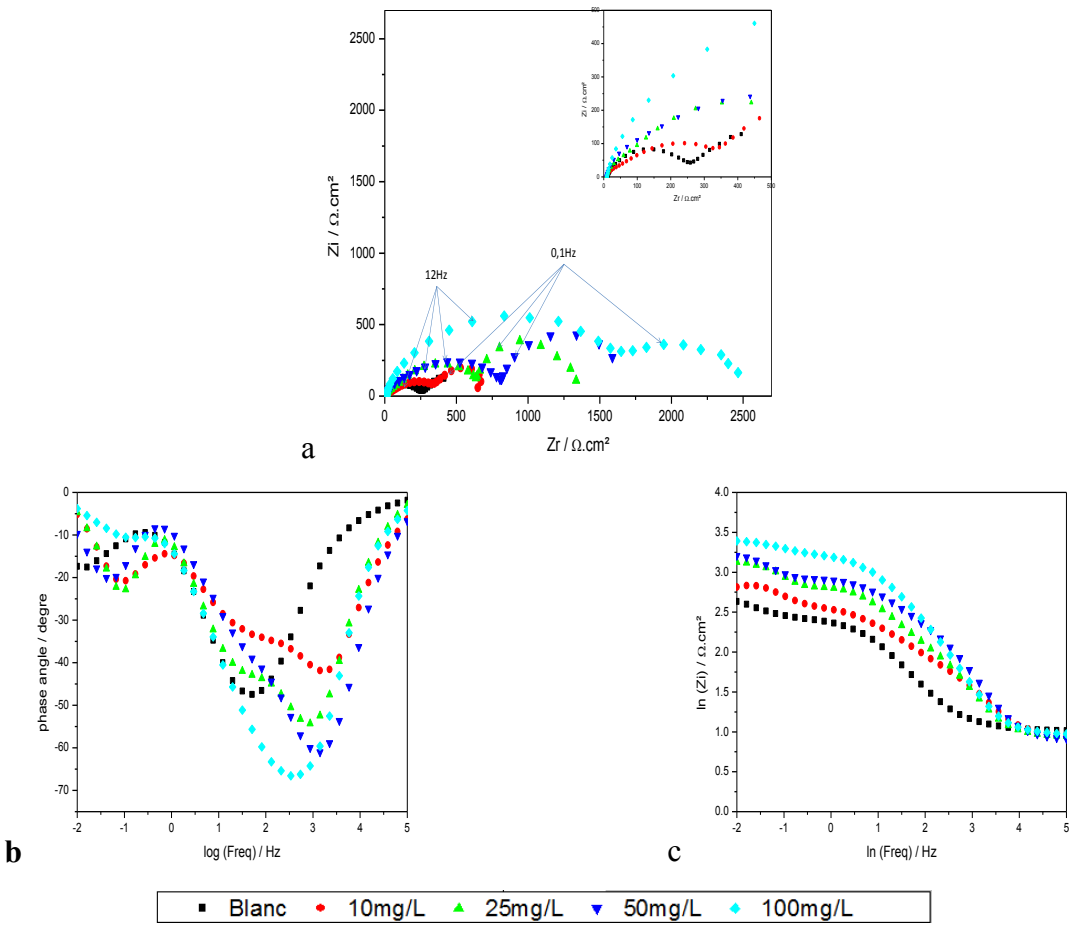


Figure 54: Diagrammes de Nyquist (a) et diagrammes de Bode (b et c) de différentes concentrations d'extraits de MA obtenus par Reflux dans NaCl 3%

Les diagrammes d'impédance ont été également enregistrés pour l'extrait de MA obtenu par reflux (Figure 54). Les caractéristiques électrochimiques sont regroupées dans le Tableau 12. Les résultats obtenus, donnés dans la représentation de Bode, se caractérisent par trois constantes de temps, une à haute fréquence, une à moyenne fréquence peu marquée et une à basse fréquence pour les extraits à 10mg/L et 25mg/L. Aux concentrations élevées, la constante de temps à moyenne fréquence disparaît. De plus, celle-ci n'est guère visible sur la représentation de Nyquist et n'apparait pas non plus franchement sur certains duplicatas. Les courbes présentant trois phénomènes sont simulées avec le circuit équivalent de la Figure 51, les autres courbes sont simulées avec le circuit de la Figure 35b.

Paramètres	Blanc	10 mg.L^{-1}	25 mg.L^{-1}	50 mg.L^{-1}	100 mg.L^{-1}
R_s ($\Omega.cm^2$)	5	9	9	8	9
$Q_t\ 10^{-4}$ ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	20	0,1	1,5	-	-
α_t	0,623	0,885	0,815	-	-
R_t ($\Omega.cm^2$)	92	40	19	-	-
C_t ($\mu F\ cm^{-2}$)	698	3	40	-	-
$Q_{pc}\ 10^{-4}$ ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	2 020	80	33	62	22
α_{pc}	0,781	0,953	0,880	0,998	0,780
R_{pc} ($\Omega.cm^2$)	111	340	779	836	912
C_{pc} ($\mu F\ cm^{-2}$)	482 674	8 449	3 700	6 200	2 655
$Q_{ti}\ 10^{-4}$ ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	-	3,5	1	0,7	0,3
α_{ti}	-	0,558	0,699	0,627	0,740
R_{ti} ($\Omega.cm^2$)	-	363	629	875	1 654
C_{ti} ($\mu F\ cm^{-2}$)	-	69	29	13	13
θ	–	0,7267	0,8576	0,8813	0,9209
IE (%)	–	73	86	88	92

Tableau 12: Paramètres d'impédance des extraits de MA obtenus par Reflux dans NaCl

La Figure 55 représente la variation des résistances ainsi que l'inhibition en fonction de la concentration en extrait de MA obtenu par Reflux.

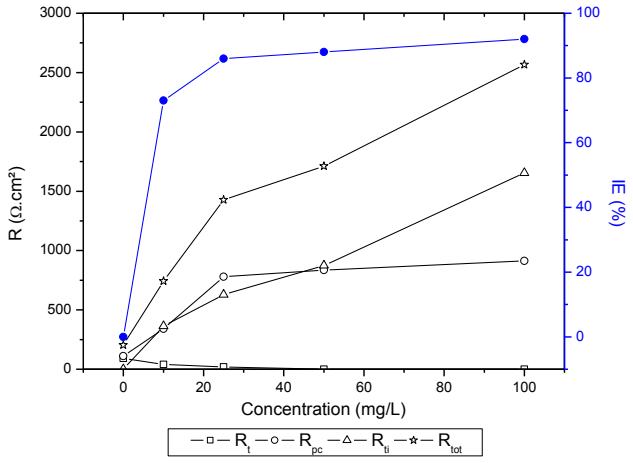


Figure 55: Variation des résistances en fonction de la concentration en MA reflux dans NaCl

Les valeurs de R_t diminuent, de R_{pc} se stabilisent avec la concentration et de R_{ti} augmentent. Les résultats obtenus sont donc en accord avec le modèle proposé (Figure 49). Il semble donc que l'augmentation de la concentration en extrait impacte plus l'interface (traduit par l'augmentation de R_{ti}) que la couche de produits de corrosion (traduit par R_{pc}). Cette observation est valable quel que soit le mode d'extraction.

Calculs graphiques

Pour vérifier la véracité des « fits » utilisés, les paramètres α et Q ont été calculés graphiquement à partir de nos données selon la méthode proposée par Orazem [132] et Musiani [133]. Premièrement, la partie imaginaire de l'impédance est tracée en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique pour le blanc et les concentrations d'extrait obtenu par BUS de MA (Figure 56a). La pente de ces courbes, calculée sur la section de 5.10^2 Hz à 3.10^4 Hz et sur la section de 4.10^{-2} et 2.10^{-1}, permet d'obtenir la valeur de α comme l'indique l'Équation 5 d'après Hirschorn [134]. Ensuite, pour chaque fréquence, une capacité effective Q_{eff} est calculée à partir de l'Équation 6. La capacité effective permet de déterminer la capacité interfaciale du système. Avec les valeurs calculées, une représentation de Q_{eff} en fonction de la fréquence sur une échelle logarithmique est effectuée (Figure 56b). L'asymptote de cette représentation donne la valeur correcte du coefficient Q_m de la CPE.

$$\propto = \left| \frac{d \log |Z_j|}{d \log f} \right|$$

Équation 5

$$Q_{eff} = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \frac{-1}{Z_i(f)(2\pi f)^{\alpha}}$$

Équation 6

Les paramètres α et Q calculés à partir de la méthode graphique pour l'extrait obtenu par BUS de MA sont présentés dans le Tableau 13. Les valeurs de C_{dl} recalculées avec ces paramètres grâce à l'Équation 7 sont également présentes dans le tableau.

$$C_{eff} = Q_m^{1/\alpha} \times R_e^{1-\alpha/\alpha}$$

Équation 7

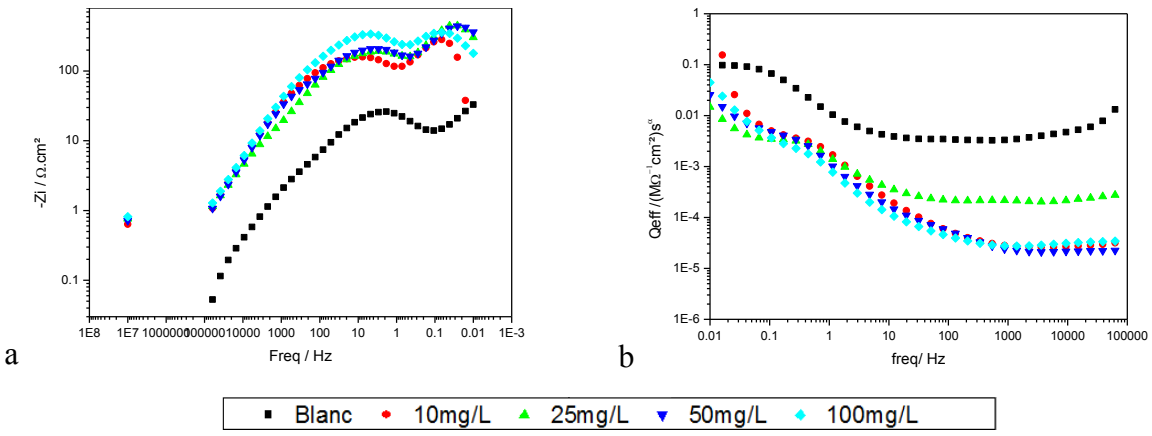


Figure 56: Déterminations graphiques de la CPE

Paramètres	Blanc	10 mg.L^{-1}	25 mg.L^{-1}	50 mg.L^{-1}	100 mg.L^{-1}
$Q_1\ 10^{-4} (\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha})$	35	30	2	0,2	0,3
α_1	0,542	0,795	0,611	0,823	0,774
$C_1\ (\mu F\ cm^{-2})$	1 002	3 128	55	8	10
$Q_2\ 10^{-4}\ (\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha})$	640	58	28	78	42
α_2	0,432	0,900	0,875	0,842	0,842
$C_2\ (\mu F\ cm^{-2})$	705 935	6 650	3 230	11 288	5 702

Tableau 13: Paramètres CPE obtenus graphiquement

Le Tableau 13 présente une augmentation de α_1 et de α_2 et une diminution de Q_1 et de Q_2 en présence d'extrait. Le domaine des hautes fréquences est attribué au transfert de charge (valeurs de C faibles) et le domaine des basses fréquences est attribué à la formation d'un film (valeurs de C très élevées). De manière générale, les résultats obtenus par la méthode graphique sont en accord avec ceux obtenus par PEIS.

c. LP

Les courbes de polarisation cathodiques et anodiques du zinc en l'absence et en présence d'extraits de MA obtenus par BUS et reflux sont présentées sur la Figure 57. Celles-ci ont été obtenues après trois heures d'immersion à une température de 25°C.

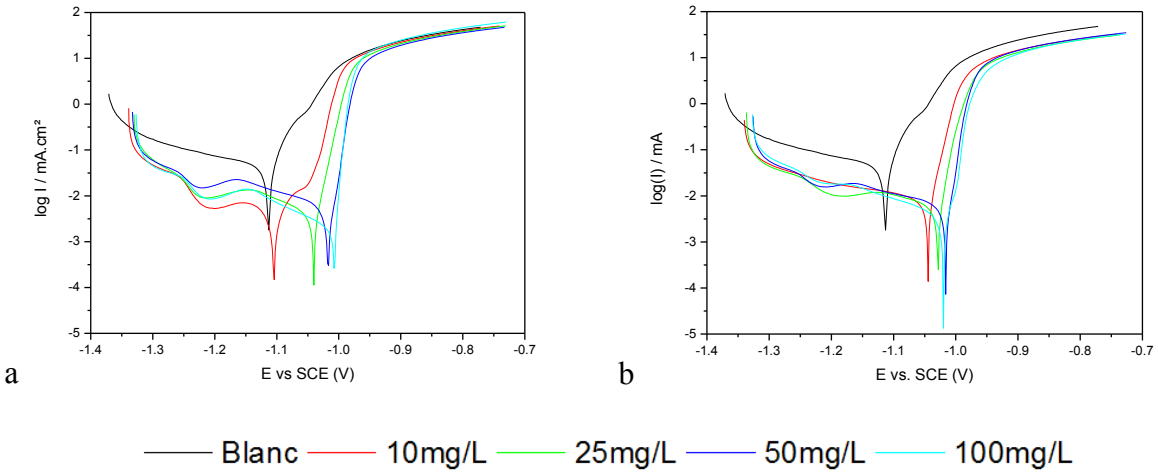


Figure 57: Courbes de polarisation de différentes concentrations d'extraits de MA. (a) Extraits par BUS dans NaCl 3% (b) Extrais par reflux dans NaCl 3%

Une première analyse des courbes montre que la présence de cet inhibiteur dans le milieu corrosif induit un abaissement général des courants cathodiques et anodiques. Cet effet est davantage marqué, comme attendu, à de fortes concentrations. Au vue de ces résultats, l'extrait agit comme un inhibiteur plutôt de caractère mixte.

Dans le domaine anodique, une diminution notable du courant anodique en présence de l'extrait par rapport au zinc sans inhibiteur est constatée. Cet effet est attribué à la modification du processus réactionnel due à la formation d'un film protecteur à la surface de l'électrode plutôt qu'à une simple adsorption sur les sites actifs, qui aurait pour conséquence une diminution des courants, mais sans changement de la pente anodique. Les branches anodiques présentent une très rapide montée des courants avec la polarisation expliquée par la valeur du potentiel de désorption de l'inhibiteur située au voisinage du potentiel de corrosion. Ceci est expliqué par Lorenz et Mansfeld [135], où les auteurs parlent d'un système électrochimique impolarisable anodiquement.

Dans le domaine cathodique, l'évolution de l'allure des courbes de polarisation semble se diviser en deux parties (deux plateaux). La réaction cathodique est la réduction de

l'oxygène dissous au cours de laquelle se produit un échange de 4 électrons soit en une seule étape :

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$$

soit par une réduction en deux étapes successives :

$$O_2 + 2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2O_2 + 2OH^- \text{ (Plateau 1)}$$

$$H_2O_2 + 2e^- \leftrightarrow 2OH^- \text{ (Plateau 2)}$$

En absence des extraits la première étape est probablement réversible et plus rapide. La deuxième étape est lente et déterminante du processus de réduction de l'oxygène. Cependant, d'après Abd-El-Naby [54], en présence des extraits la première étape est retardée par l'adsorption de l'extrait sur la surface et devient l'étape déterminante du processus de réduction de l'oxygène. Les intensités de ces plateaux diminuent en présence de l'extrait tout en se déplaçant vers des potentiels plus nobles. Ce phénomène, bien distinct pour l'extrait obtenu par BUS, l'est moins pour l'extrait obtenu par reflux. Cette différence d'activité est peut être due à la différence des extraits obtenus.

Le Tableau 14 présente les inhibitions obtenues avec l'Équation 4 et les paramètres de polarisation des différents extraits.

Concentration	**E_{corr} vs. SCE (V)**	**Rp (Ω cm^2)**	**IE_{Rp} (%)**
3% NaCl	-1.112	293	—
BUS			
10 mg/L	-1,105	2 694	89
25 mg/L	-1,040	3 318	91
50 mg/L	-1,017	5 049	94
100 mg/L	-1,007	5 895	95
Reflux			
10 mg/L	-1,096	570	49
25 mg/L	-1,084	3 938	93
50 mg/L	-1,074	19 000	98
100 mg/L	-1,030	1 781	84

Tableau 14: Paramètres de polarisation de la MA dans NaCl 3%

Les valeurs de Rp présentées sont obtenues à partir des représentations linéaires $I - E$ des courbes de polarisation pour les mêmes raisons invoquées précédemment. (cf. 4.1.c)

La résistance de polarisation et l'inhibition augmentent avec la concentration en inhibiteur pour l'extrait obtenu par reflux. Pour l'extrait obtenu par BUS, le maximum d'inhibition est atteint dès 50mg/L. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour l'impédance excepté pour la concentration la plus importante obtenue par reflux.

5. Constituants responsables de l'activité inhibitrice

5.1. Introduction

Les résultats présentés précédemment ont permis de mettre en évidence les propriétés inhibitrices des extraits (reflux et BUS) de la plante MA sur le zinc en milieu ASTM et NaCl. La proportion de diverses familles de composés présentes dans l'extrait varie sensiblement d'un extrait à l'autre il est donc impossible de déterminer les mécanismes d'adsorption à la surface du métal. Pour cela, il sera nécessaire d'étudier le pouvoir inhibiteur des familles isolées afin de tenter de remonter aux mécanismes. Cette étude nous permettra, d'une part, de déterminer si l'inhibition est liée à un effet de synergie, d'addition ou de compétition de l'ensemble des familles de composés ou si l'inhibition est uniquement due à une famille et, d'autre part, à identifier la molécule responsable de cette activité au sein de la famille.

5.2. Tests phytochimiques et séparation

Tout d'abord, des tests phytochimiques ont été réalisés sur l'extrait pour déterminer quelles familles étaient présentes. Le protocole des tests phytochimiques est détaillé dans le CHAPITRE 2.

Ces tests ont permis la détection de six familles de composés :

- Les alcaloïdes,
- Les coumarines,
- Les flavonoïdes,
- Les quinones,
- Les triterpènes,
- Les saponines.

Pour déterminer la proportion de chaque famille, une séparation a été effectuée avec une HPLC semi-préparative sur une colonne de silice greffée C_{18} avec un gradient de solvants Eau/ACN comme éluant. Toutes les fractions obtenues ont été pesées, testées chimiquement

et analysées par HPLC pour vérifier la pureté de chaque fraction. Les tests phytochimiques ont révélé que certaines fractions contenaient plusieurs familles et les chromatogrammes HPLC obtenus montrent que les fractions contiennent plusieurs composés (cf. Figure 58). Nous avons tout de même conservé les pourcentages relatifs de chaque fraction pour la suite de l'étude.

Afin de confirmer les pourcentages, une extraction typique de chaque famille, à partir de la plante, avec un protocole spécifique a été réalisée. Les extrait obtenus sont pesés, testés chimiquement et analysés par HPLC pour vérifier la pureté (cf. Figure 59).

Les pourcentages relatifs de chaque famille sont regroupés dans le Tableau 15. Dans l'extrait brut, les flavonoïdes représentent plus de la moitié de l'extrait.

Pour l'étude électrochimique, la comparaison est effectuée entre une solution contenant l'extrait brut, d'une part, et une solution contenant une famille seule à une concentration identique à celle de la famille dans l'extrait, d'autre part. La masse de chaque famille est alors calculée à partir de l'Équation 8 pour une concentration de 15mg/L. Les masses obtenues sont présentées dans le Tableau 15. Par exemple, pour les flavonoïdes, vont être réalisé en même temps, un test de corrosion avec une solution à 15 mg/L de MA BUS et un test de corrosion avec une solution à 8,1 mg/L de flavonoïdes.

$$M_{15} = \frac{\%\, massique\ famille}{100} \times 15$$

Équation 8

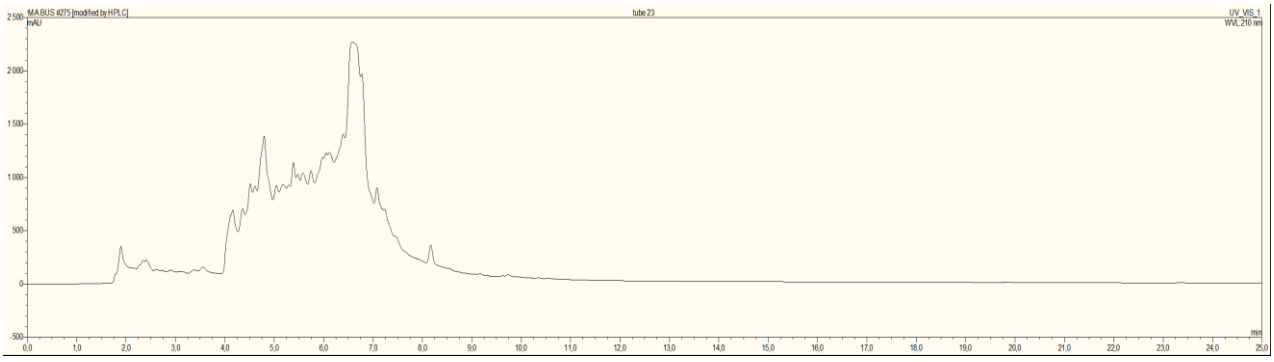


Figure 58: Chromatogramme HPLC de la fraction flavonoïde de l'extrait brut de MA

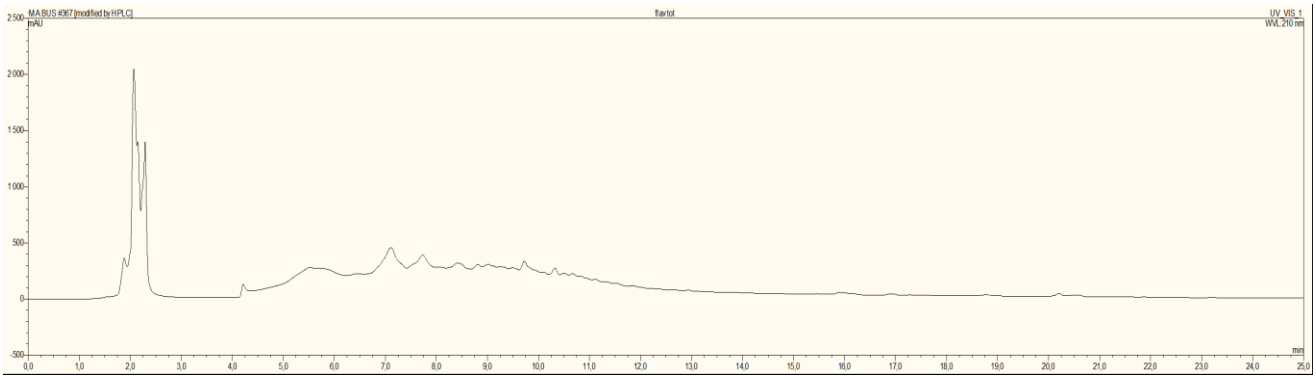


Figure 59: Chromatogramme HPLC de l'extrait spécifique des flavonoïdes de MA

Famille	Pourcentage relatif (%)	Masse pour 15mg d'extrait (mg)
Alcaloïdes	1,5	0,2
Coumarines	3,5	0,5
Flavonoïdes	61,6	8,1
Quinones	2,3	0,3
Saponines	27,8	3,7
Triterpènes	3,2	0,4
Brut	100	15

Tableau 15: Pourcentage relatif des familles

5.3. Tests électrochimiques

Les résultats obtenus précédemment permettent de faire une étude comparative sur les différentes familles isolées. Chaque famille a été testée en électrochimie dans les milieux ASTM et NaCl. Les diagrammes de Nyquist pour le zinc dans les solutions ASTM et NaCl en l'absence et en présence des différentes familles sont présentés dans la Figure 60.

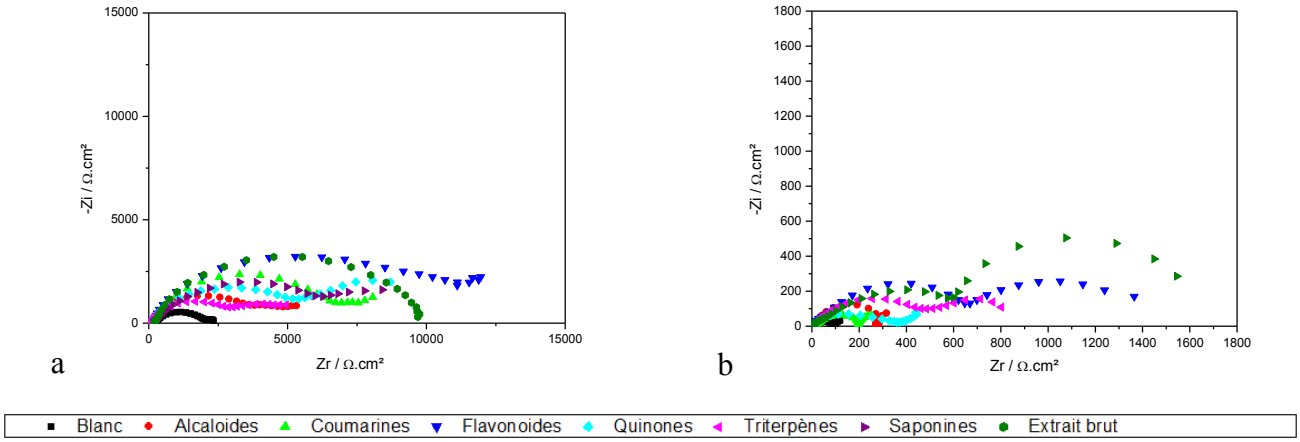


Figure 60: Diagrammes de Nyquist des différentes familles de MA. (a) dans ASTM (b) dans NaCl

Les diagrammes d'impédance représentés dans le plan de Nyquist montrent un comportement capacitif similaire à celui de l'extrait brut pour les deux milieux. Les diagrammes présentent deux boucles capacitives bien séparées en milieu NaCl et une seule boucle en milieu ASTM. Les paramètres électrochimiques sont donnés dans le Tableau 16 et le Tableau 17 en utilisant les circuits électriques équivalents correspondants à chaque spectre d'impédance.

Pour les deux milieux ce sont les flavonoïdes qui sont les composés les plus efficaces. C'est également la fraction la plus concentrée. L'activité inhibitrice des autres familles diffère dans les milieux. Par exemple, les coumarines qui présentent une inhibition de 42% en milieu NaCl, est plus efficace en milieu ASTM puisqu'elles ont une efficacité de 72%.
De manière plus générale, il semblerait que les familles dont les structures comportent plusieurs atomes d'oxygène (flavonoïdes, quinones, coumarines) sont les familles les plus efficaces dans les deux milieux (cf. Figure 61). Il faut noter que les quinones qui ne constituent que 2,3% de l'extrait, donc 30 fois moins que les flavonoïdes, présentent une inhibition très intéressante. Cela est également valable pour les triterpènes.

Paramètres	Blanc	Alcaloïdes	Coumarines	Flavonoïdes	Quinones	Saponines	Triterpènes	Extrait
R_s ($\Omega.cm^2$)	217	74	123	131	63	158	64	216
Q_1 10^{-4}($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	0,4	0,26	0,19	0,13	0,30	0,54	0,50	0,2
α_1	0,671	0,792	0,785	0,730	0,622	0,626	0,650	0,771
R_1 ($\Omega.cm^2$)	1 876	3 786	6 721	10 864	7 116	7 636	4 200	9 690
C_1 ($\mu F\ cm^{-2}$)	11	14	11	7	12	32	22	12
θ	-	0,5045	0,7209	0,8273	0,7364	0,7543	0,5533	0,8064
IE (%)	-	50	72	83	74	75	55	81

Tableau 16: Étude des familles de MA dans ASTM

Paramètres	Blanc	Alcaloïdes	Coumarines	Flavonoïdes	Quinones	Saponines	Triterpènes	Extrait
R_s ($\Omega.cm^2$)	5	5	5	5	5	5	5	6
Q_1 10^{-4}($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	20	1,2	1,5	0,6	2,7	2,8	1,3	1,5
α_1	0,623	0,932	0,764	0,799	0,759	0,791	0,714	0,732
R_1 ($\Omega.cm^2$)	92	269	181	635	382	193	478	588
C_1 ($\mu F\ cm^{-2}$)	698	91	47	24	132	130	44	63
Q_2 10^{-4} ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	2 020	6,8	990	36	360	640	85	43
α_2	0,781	0,619	0,904	0,784	0,914	0,808	0,742	0,992
R_2 ($\Omega.cm^2$)	111	23	168	747	354	228	422	993
C_2 ($\mu F\ cm^{-2}$)	482 674	53	133 476	4 777	45 736	120 954	13 314	4 363
θ	-	0,3046	0,4186	0,8531	0,7239	0,5178	0,7745	0,8716
IE (%)	-	30	42	85	72	52	77	87

Tableau 17: Étude des familles de MA dans NaCl

Dans le milieu ASTM, il y a une diminution de Q_1 pour tous les extraits sauf les saponines et les triterpènes. Les valeurs de α_1 sont sensiblement les mêmes en présence d'extrait. R_1 augmente en présence des familles. La capacité C_1 reste constante en présence des extraits. La diminution la plus importante de la capacité C_1 est attribuée aux flavonoïdes. La résistance de solution R_s varie énormément d'une famille à l'autre, ce qui est cohérent puisque les concentrations sont très différentes d'une famille à l'autre.

Dans le milieu NaCl, R_s reste inchangée en présence des familles, ce qui est également normal puisque la conductivité est principalement liée à la concentration en NaCl. Il y a diminution de Q_1 et de Q_2. Les valeurs de α_1 et α_2 augmentent en présence d'extrait et sont du même ordre.

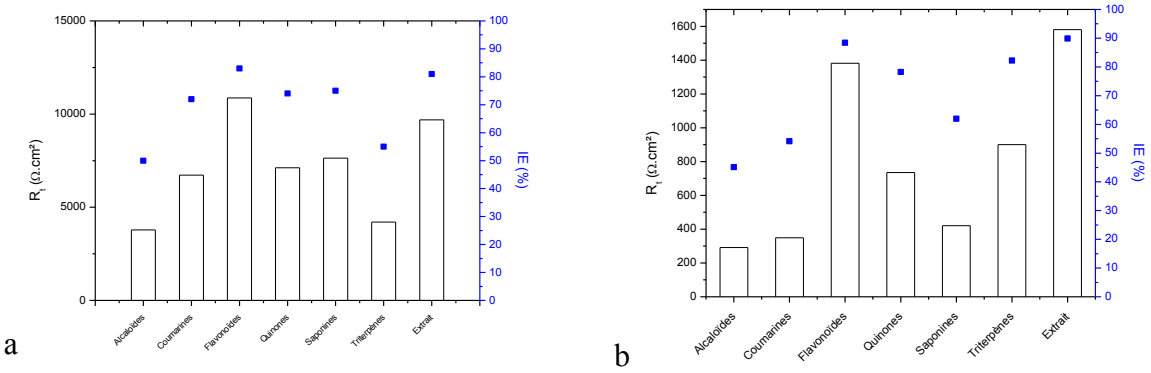


Figure 61: Inhibition des familles. (a) dans ASTM. (b) dans NaCl

La famille des flavonoïdes donne une inhibition proche de celle de l'extrait dans les deux milieux. Par conséquent, la conclusion est que les flavonoïdes semblent responsables de l'action inhibitrice de l'extrait total. De plus, les flavonoïdes présentent la concentration la plus importante de l'extrait. Cette conclusion nous a menés à poursuivre l'étude de cette famille. Il aurait également pu être intéressant d'approfondir l'action des quinones présentes en très faibles quantités mais actives dans les deux milieux.

5.4. Étude de la famille active

L'extrait flavonoïdique de la MA a été fractionné sur une colonne de silice. Un gradient de solvants, Dichlorométhane/Éthanol/Eau, a été utilisé pour séparer les molécules. 105 tubes ont été récoltés et rassemblés selon leur profil HPLC. Dix fractions à tester en électrochimie sont obtenues. La Figure 62 présente les inhibitions obtenues pour les fractions dans le milieu ASTM et la Figure 63, les inhibitions des fractions dans le milieu NaCl. Ces inhibitions sont calculées à partir de l'Équation 3.

Famille	Pourcentage relatif (%)	Masse pour 35mg d'extrait (mg)
F 1-6	0,37	0,13
F 7-16	0,17	0,06
F 17-25	1,2	0,42
F 26-56	2,76	0,97
F 57-60	0,08	0,03
F 61-62	0,43	0,15
F 63-67	1,75	0,61
F 68-85	48,18	16,93
F 86-93	3,83	1,34
F 94-105	2,84	1
Flavonoïdes	61,6	21,6
Brut	100	35

Tableau 18: Pourcentage des différentes fractions de Flavonoïdes

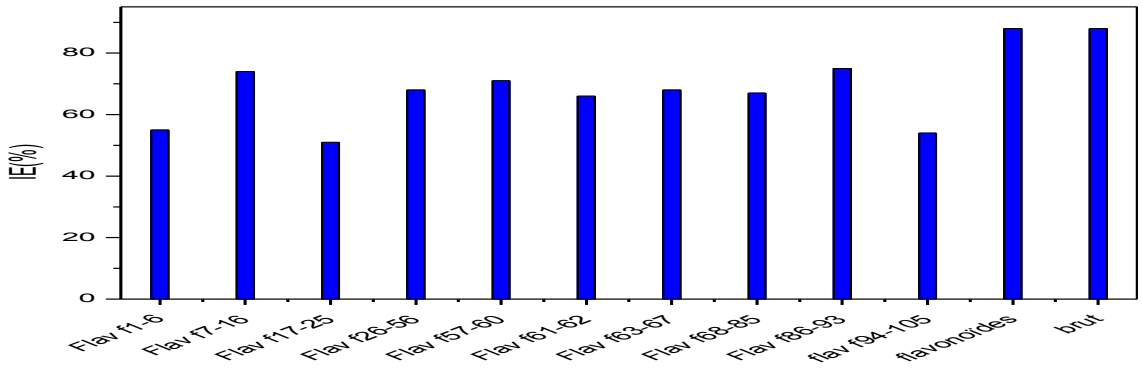


Figure 62: Taux d'inhibition des fractions de Flavonoïdes de MA dans ASTM

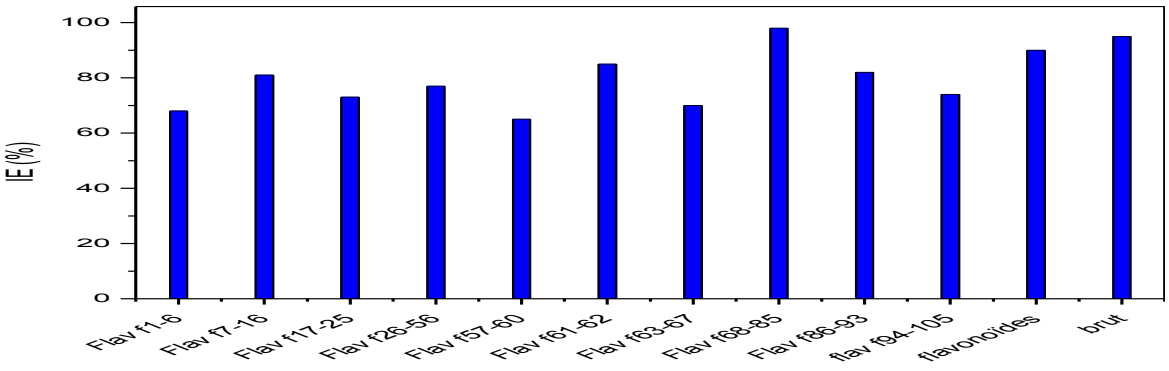


Figure 63: Taux d'inhibition des fractions de Flavonoïdes de MA dans NaCl

Les fractions montrent des activités comprises entre 50% et 80% dans le milieu ASTM et entre 60% et 100% dans le milieu NaCl. En milieu ASTM, toutes les fractions présentent une activité moindre que l'extrait total de flavonoïdes alors qu'en milieu NaCl, la fraction 68-85 présente une activité supérieure à celle de l'extrait de flavonoïdes. Il y a donc un effet de compétition entre les fractions.

La Figure 64 présente le chromatogramme HPLC de la fraction Flav68-85. Le chromatogramme montre que la fraction n'est pas pure et contient plusieurs molécules. Les spectres UV des différents pics présentent des longueurs d'ondes λ_{max} entre 250 et 280 nm et entre 330 et 360 nm. Cela signifierait que cette fraction serait composée de flavonols substitués [136]. Il serait intéressant de poursuivre la séparation pour pourvoir tester chaque molécule individuellement mais le manque de moyens nous a empêchés de mener à bien une étude plus approfondie.

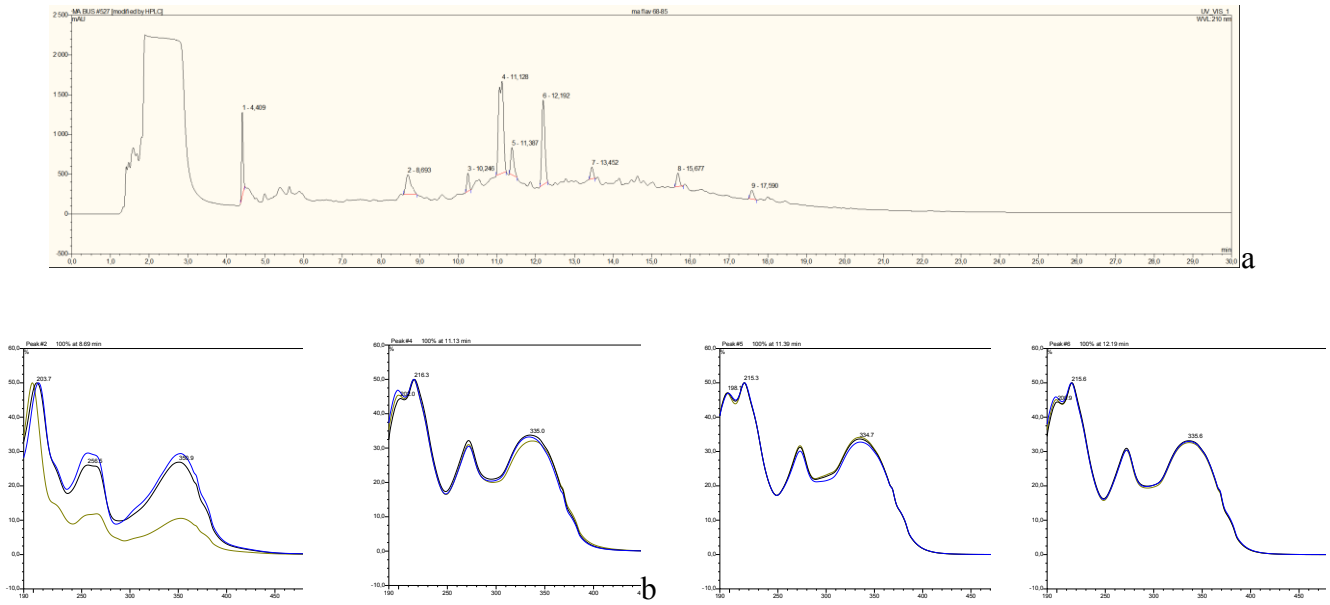


Figure 64: Chromatogramme de la fraction Flav68-85 (a) et spectres UV (b)

6. Isotherme d'adsorption

Pour mieux comprendre comment les molécules réagissent avec la surface métallique, il est nécessaire de déterminer les isothermes d'adsorption. Les isothermes d'adsorption sont utilisées pour déterminer le mécanisme électrochimique d'adsorption des molécules. Il existe plusieurs modèles (Langmuir, Temkin et Frumkin) qui sont comparés pour identifier le mécanisme mettant en jeu les molécules de notre étude. Pour cela, une représentation du taux

de recouvrement θ de la surface métallique en fonction de la concentration en inhibiteur sera tracée.

Les valeurs de θ ont été calculées à partir de l'Équation 9, où R_t^0 et R_t sont les résistances totales en absence et en présence d'extrait obtenues par la méthode d'impédance.

$$\theta = \frac{R_t - R_t^0}{R_t}$$

Équation 9

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

Équation 10 : Équation de Langmuir [21]

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) e^{-2\theta} = KC_{inh}$$

Équation 11 : Équation de Frumkin [137]

$$e^{-2a\theta} = KC_{inh}$$

Équation 12: Équation de Temkin [138]

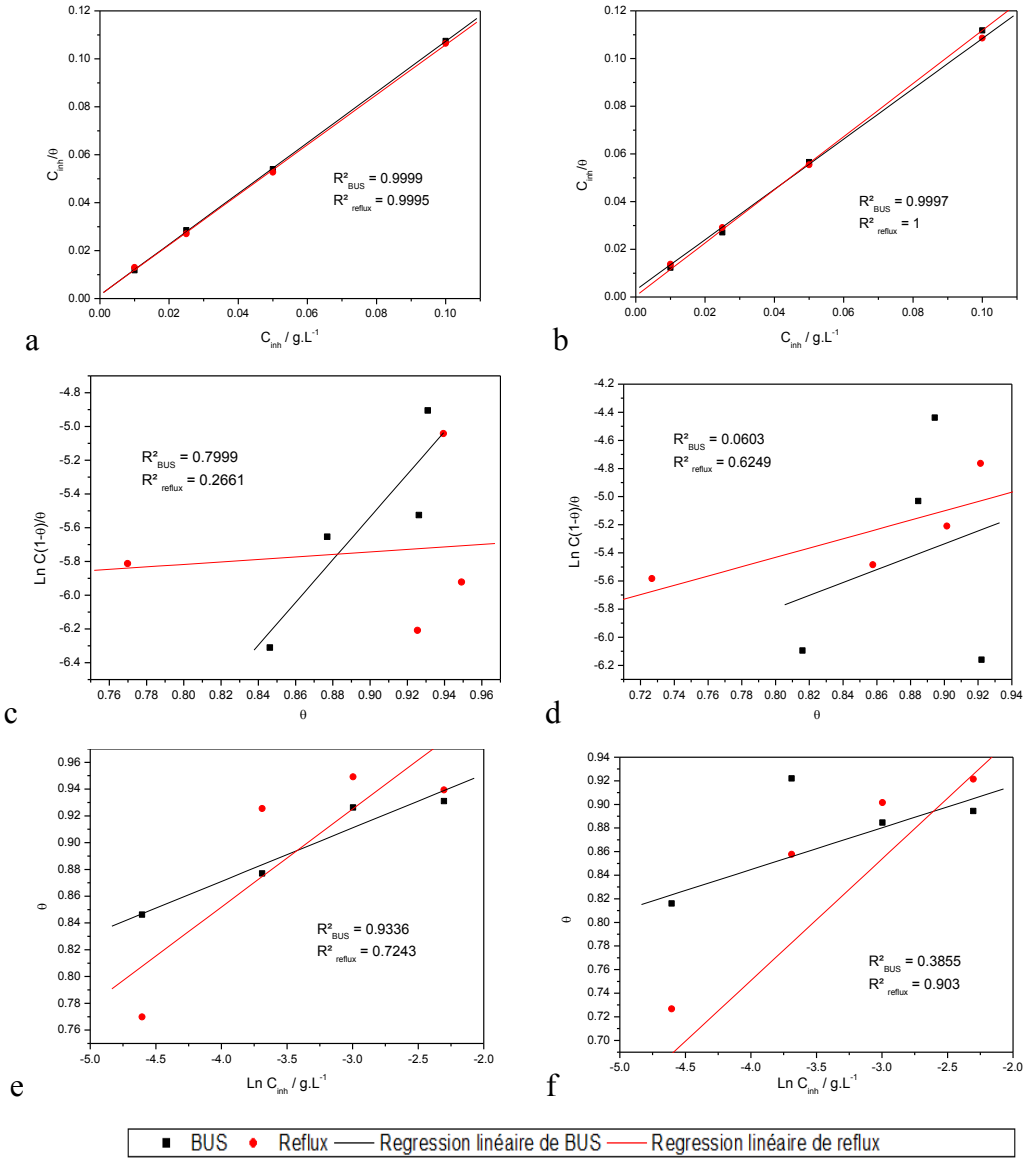


Figure 65: Isothermes d'adsorption (a, c, e) dans ASTM. (b, d, f) dans NaCl

La Figure 65 représente l'ensemble des isothermes calculés pour les extraits obtenus par BUS et par reflux de la MA dans les milieux ASTM et NaCl. Pour chaque représentation, la régression linéaire calculée à partir des données a été tracée. L'analyse de ces représentations

montre que les molécules de la MA s'adsorbent sur la surface métallique selon le modèle de Langmuir puisque la variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire. Le modèle de Langmuir représente généralement des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse. Il suppose que la surface métallique 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'adsorption à la surface peut se faire de deux manières, soit par adsorption physique, soit par chimisorption.

L'adsorption physique est due aux forces électrostatiques existantes entre la charge ionique ou les dipôles de l'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargée. 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 tels que Cl^- ou SO_4^{2-}. Dans le cas de l'inhibition de la corrosion par des dérivés d'ammoniums quaternaires $(RNH_4)^+$ en milieu acide. Si la charge du métal dans ces conditions est positive, les ions $(RNH_4)^+$ 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 $(RNH_4)^+$ deviendront de très bons inhibiteurs en se fixant par-dessus la couche d'ions chlorure. [139]

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. 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 associés à des doubles ou triples liaisons ou à des cycles aromatiques. [140]

Le zinc étant un métal très réactif, il est naturellement recouvert par un mince film d'oxyde. Les oxydes solides en contact avec des solutions aqueuses deviennent électriquement chargés, le signe de la charge étant fonction du pH. Trainor [141] a établi le point isoélectrique c'est-à-

dire le point de charge zéro pour l'oxyde de zinc proche du pH 9. En-dessous de cette valeur la surface est chargée positivement ; pour un pH supérieur à 9 elle est chargée négativement. Les solutions ASTM et NaCl 3% ayant un pH compris entre 5 et 8, la surface du zinc est donc chargée positivement durant nos expérimentations.

L'activité inhibitrice de la MA semble être portée par les composés phénoliques contenus dans l'extrait. Or, ces molécules sont riches en doubles liaisons et en atomes d'oxygène et sont capables de s'isomériser en donnant des molécules stables portant une charge. A des valeurs de pH supérieures à 6, les composés phénoliques existent sous des formes tautomériques portant une charge négative (Figure 66) [142]. Ainsi, les flavonoïdes peuvent s'adsorber directement via des interactions électrostatiques. Les flavonoïdes peuvent également s'adsorber par l'intermédiaire de liaisons « donneur-accepteur » entre les électrons π (doubles liaisons, atome d'oxygène) et les orbitales vacantes des atomes de zinc.

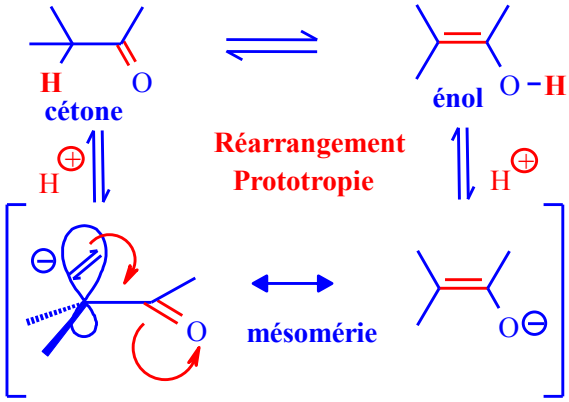


Figure 66: réaction de mésomérie

7. Conclusion

L'étude menée sur la MA au cours de ce chapitre peut être résumée ainsi :

- ✓ Les extraits obtenus par BUS et par reflux ont la même composition chimique mais pas dans les mêmes proportions,

Les analyses par IR et HPLC présentent les mêmes pics mais avec des intensités différentes donc les extraits obtenus ont la même composition mais pas dans les mêmes proportions. Les techniques d'extraction utilisées sont donc similaires d'un point de vue qualitatif avec un gain de temps pour le BUS.

- ✓ Les extraits stabilisent le potentiel de corrosion,

Pour les deux milieux corrosifs, le potentiel de corrosion s'est mieux stabilisé et plus vite en présence des extraits. L'inhibiteur anoblit la surface du zinc en milieu NaCl et répare les ruptures du film protecteur qui se forment au cours du temps sur la surface en milieu ASTM.

- ✓ Les extraits ne modifient pas les interactions existantes entre les milieux et la surface mais les ralentissent,

Toutes les représentations de l'impédance présentées au cours de cette étude ont montré que la présence de l'inhibiteur ne modifie pas les interactions qui existent entre le zinc et le milieu. La MA ne fait qu'interférer dans les mécanismes déjà en place et les ralentir. L'interférence liée à la présence d'extrait de MA conduit à une modification du transfert électronique à l'interface métal/dépôt de produits d'oxydation. Cela se traduit sur les représentations de Bode par l'apparition d'une troisième constante de temps qui correspond, à haute fréquence, à un déplacement du phénomène représentatif de la double couche.

- ✓ Les extraits sont des inhibiteurs mixtes,

Les courbes de polarisation en présence d'extrait montrent une diminution du courant anodique et du courant cathodique. Les courbes cathodiques sont les plus affectées par la présence d'extraits. De plus, en milieu NaCl, la MA perturbe la réaction cathodique en ralentissant la double réduction de l'oxygène en ion hydroxyle.

- ✓ Les extraits obtenus sont un ensemble de molécules actives dont les flavonoïdes,

Les extraits obtenus sont un mélange de six familles de métabolites secondaires. Toutes ces familles présentent une activité inhibitrice mais les flavonoïdes, qui sont les plus présents, ont la meilleure efficacité. D'ailleurs, les flavonoïdes sont eux-mêmes un mélange de molécules. Une fraction a été identifiée paraissant comme la plus efficace.

- ✓ Les molécules s'adsorbent sur la surface.

La confrontation de nos données aux différentes théories sur l'adsorption prouve que les molécules de MA s'adsorbent physiquement sur des sites séparés d'adsorption.

La MA s'est avérée être efficace sur des temps courts. Il serait intéressant de déterminer son potentiel inhibiteur au cours du temps ou à des températures plus élevées afin d'élargir son champ d'action.

CHAPITRE 5. ETUDE DE L'EXTRAIT DE LA BAGASSA GUIANENSIS

1. Introduction

Ce chapitre présente l'étude électrochimique et l'étude phytochimique effectuées sur la plante *Bagassa guianensis*. Elle sera notée BG au cours de ce chapitre.

2. Présentation de la plante

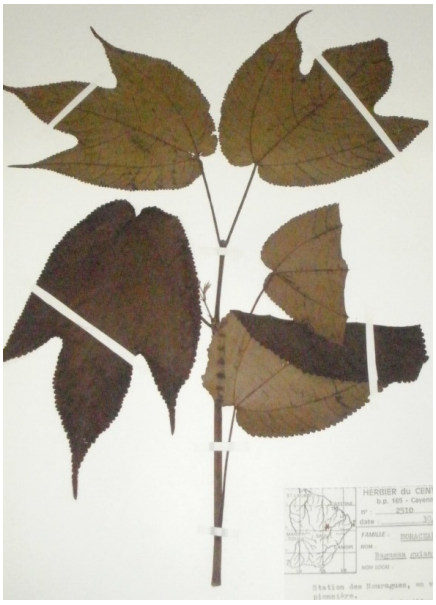


Figure 67: Photographie de la BG

Synonymes :

Bagassa sagotiana Bureau ex Bentham et J.D. Hooker,

Bagassa tiliifolia (W. Hamilton) R. Benoist,

Laurea tiliifolia C. Gaudichaud-Beaupré,

Piper tiliifolium N.A. Desvaux

Nom vernaculaire : bagasse, tatajuba

Description botanique : c'est un grand arbre au bois jaune et au latex très abondant.

Famille : *Moraceae*

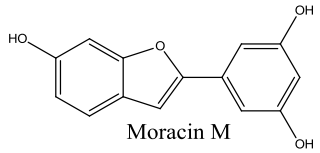
Disponibilité géographique : c'est un arbre retrouvé en forêts denses humides de basse altitude.

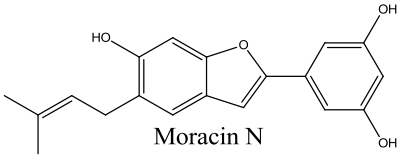
Emplois : l'arbre est utilisé à des fins religieuses et magiques.

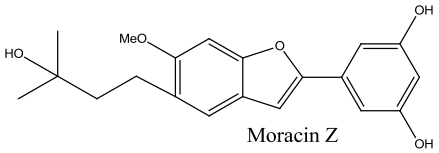
Composition :

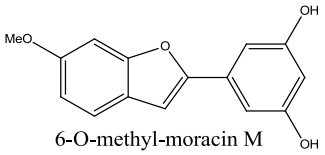
Les études [100, 101] menées par Royer *et al.* sur la BG ont permis d'identifier les familles et les structures moléculaires présentées dans les figures suivantes.

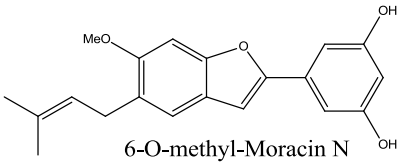
- Des moracines

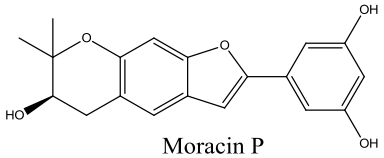




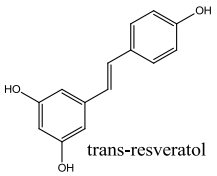


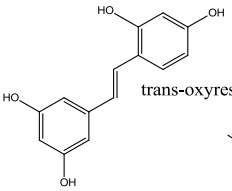


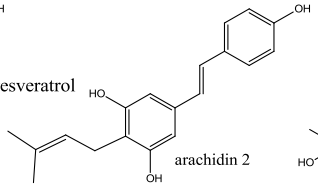


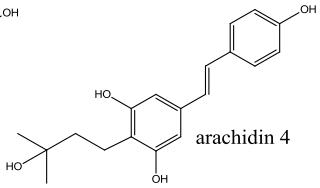


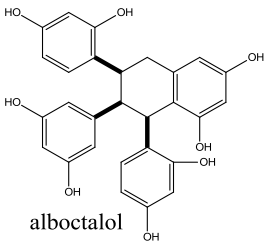
- Des stilbénoïdes

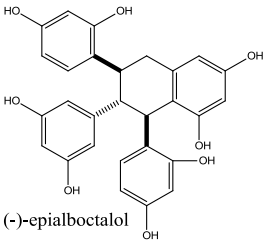


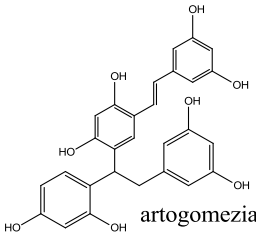




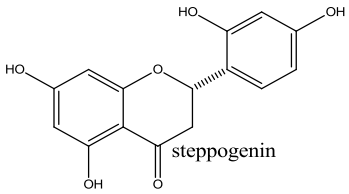


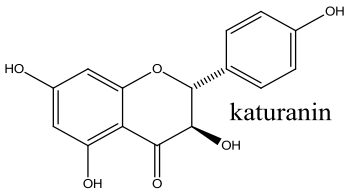


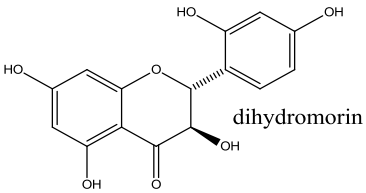




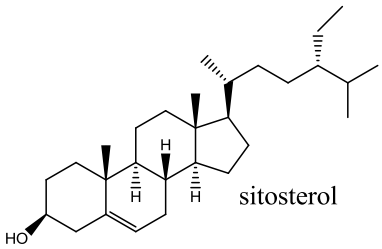
- Des flavonones

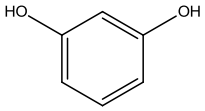






- D’autres molécules comme des stérols et des acides-phénols





3. Comparaison des extractions

Les feuilles de BG ont été soumises à des extractions avec de l'éthanol à 70% par reflux et par BUS. Ces extractions ont donné des rendements de 10,5% et de 9,5%, respectivement avec un taux de ressemblance IR de 99%. Les spectres IR sont présentés sur la Figure 68.

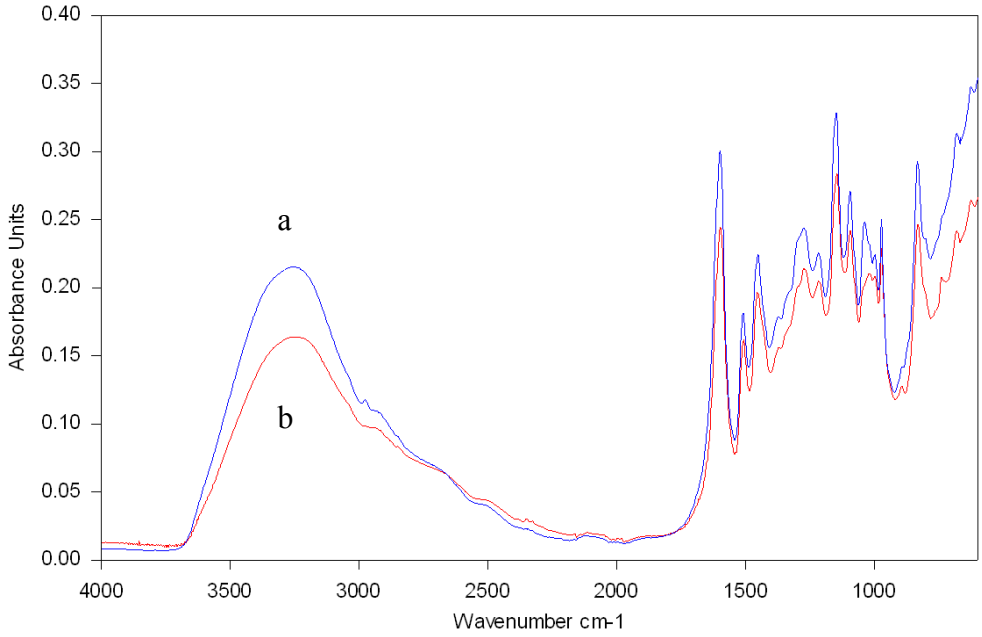


Figure 68: Spectres IR des extraits de BG, (a) par BUS (b) par Reflux

La comparaison des spectres IR pour les deux modes d'extraction montre la présence des mêmes pics mais avec des intensités différentes. Les extraits ont donc la même composition chimique mais dans des proportions légèrement différentes.

Ces extraits ont fait l'objet d'expérimentation en HPLC afin de comparer leurs compositions chimiques. Comme le montre la Figure 69, la différence entre les deux extraits vient de la proportion des molécules. En effet, les profils sont également identiques mais les intensités varient.

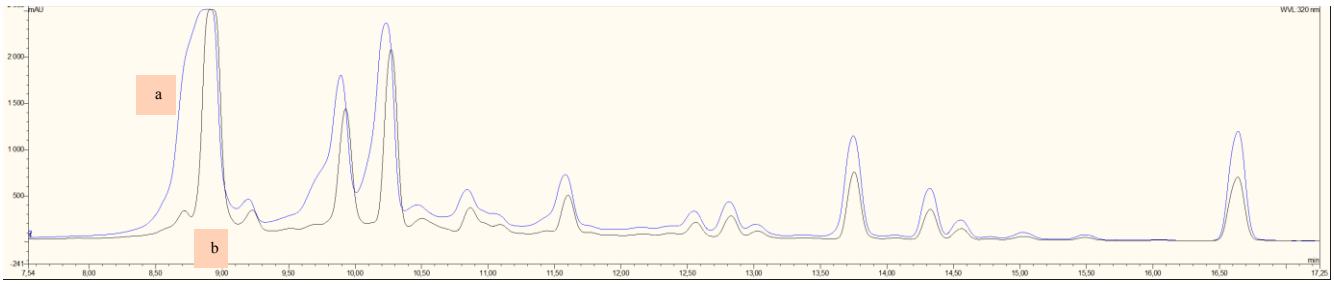


Figure 69: Chromatogrammes HPLC des extraits de BG. (a) par BUS (b) par Reflux

4. Étude électrochimique des extraits bruts

Le pouvoir inhibiteur de la corrosion du zinc en milieux aqueux des extraits de *Bagassa guianensis* sera évalué en utilisant l'EVT, la PEIS et la LP.

Lors de cette étude, le système électrochimique métal/solution considéré est composé par :

- Une électrode de zinc,
- Un milieu corrosif (NaCl et ASTM),
- Un extrait de BG (BUS et reflux).

Les données obtenues pour les extraits sont ensuite comparées avec les données des blancs.

4.1. Étude des extraits dans le milieu ASTM

La première étude est faite dans le milieu corrosif ASTM.

a. EVT

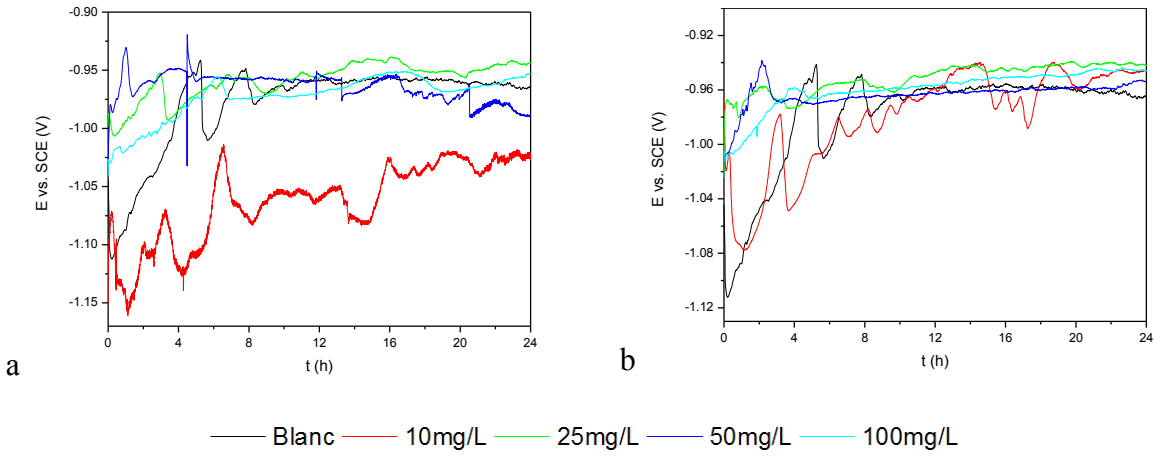


Figure 70: Courbes du suivi de potentiel du zinc en milieu ASTM pour différentes concentrations de (a) BG BUS et de (b) BG reflux à 25°C

La Figure 70 présente l'évolution du potentiel de corrosion en circuit ouvert du zinc dans le milieu ASTM en absence et en présence d'extrait de BG à 25°C. Le potentiel varie et nécessite 24 heures pour se stabiliser. La présence d'extrait diminue les variations du potentiel et celui-ci se stabilise toujours à la même valeur excepté pour 10mg/L. L'état stationnaire est difficilement atteint pour le blanc et avec une concentration d'extrait à 10 mg/L ; il parait instable même à des durées importantes tout en tendant vers des valeurs communes.

b. PEIS

Les diagrammes de Nyquist et de Bode du zinc immergé dans la solution ASTM avec et sans addition de différentes concentrations en BG sont présentés sur la Figure 71 pour l'extrait obtenu par BUS et dans la Figure 72 pour l'extrait obtenu par reflux. Ces diagrammes

sont obtenus après 24 heures d'immersion en circuit ouvert dans la solution corrosive. Les valeurs des paramètres électrochimiques sont réunies dans le Tableau 19 pour l'extrait obtenu par BUS et dans le Tableau 20 pour l'extrait obtenu par reflux.

Ces diagrammes montrent un comportement capacitif de l'interface dans tout le domaine de fréquences utilisé. Les diagrammes présentent une seule boucle capacitive. Ceci est confirmé par le diagramme de Bode qui met en évidence l'existence de cette seule constante de temps. Ainsi, le circuit de la Figure 32 est utilisé pour simuler les diagrammes d'impédance. Les diamètres des demi-boucles capacitives augmentent avec la concentration en BG, indiquant que l'efficacité est fonction de la concentration en inhibiteur. Toutefois, pour les concentrations à 50 et 100 mg/L, le comportement électrochimique parait identique. Ceci semble indiquer que l'extrait a atteint son pouvoir d'inhibition maximum pour 50mg/L. Une dérive des points en basse fréquence concernant la concentration à 10mg/L est observée. A basse fréquence, l'acquisition d'un point est longue (jusqu'à 20 minutes) et l'état stationnaire du système, comme dit plus haut, n'est pas encore atteint pour cette concentration. Cette dérive peut donc être expliquée ainsi.

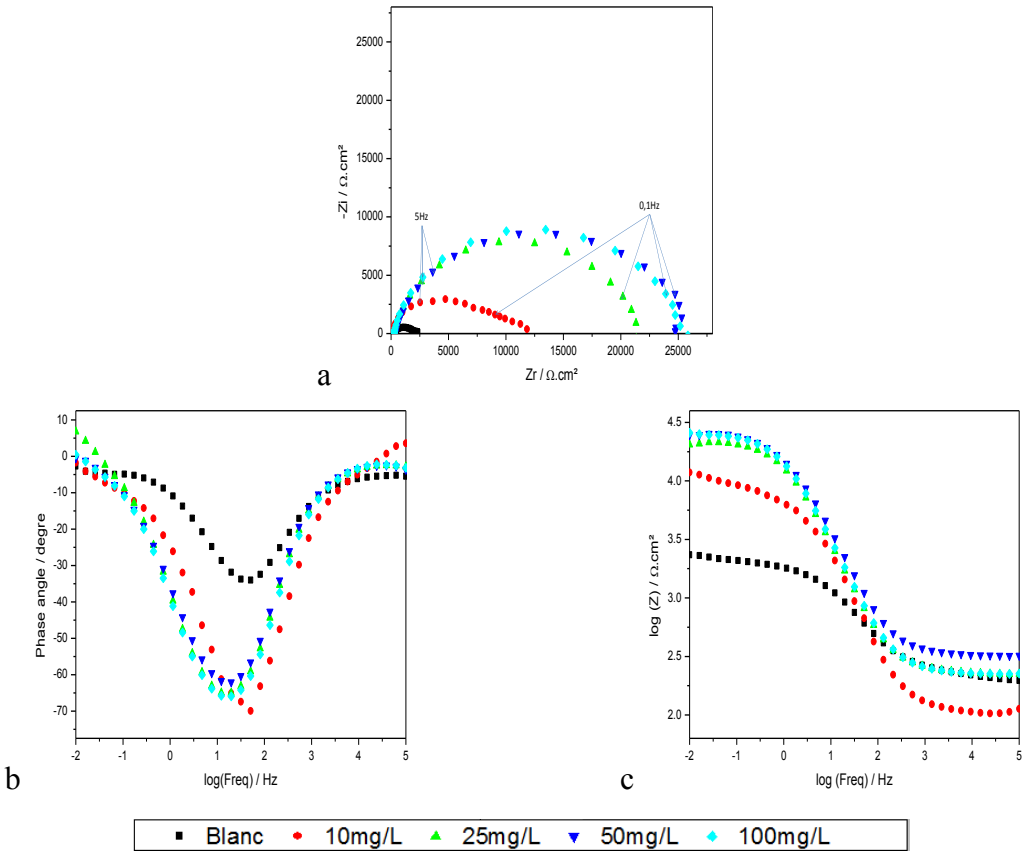


Figure 71: Diagramme de Nyquist (a) et diagramme de Bode (b et c) de différentes concentrations d'extraits de BG obtenus par BUS dans ASTM

Paramètres	Blanc	10 mg.L^{-1}	25 mg.L^{-1}	50 mg.L^{-1}	100 mg.L^{-1}
R_s ($\Omega.cm^2$)	217	113	224	321	225
$Q_1 10^{-4}$ ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	0,4	0,17	0,11	0,07	0,10
α_1	0,671	0,713	0,836	0,793	0,828
R_1 ($\Omega.cm^2$)	1 876	10 202	21 066	25 175	24 547
C_{dl1} ($\mu F\ cm^{-2}$)	11	8	8	4	8
θ	-	0,8116	0,9109	0,9258	0,9236
IE (%)	-	82	91	92	92

Tableau 19: Paramètres d'impédance des extraits de BG obtenus par BUS dans ASTM

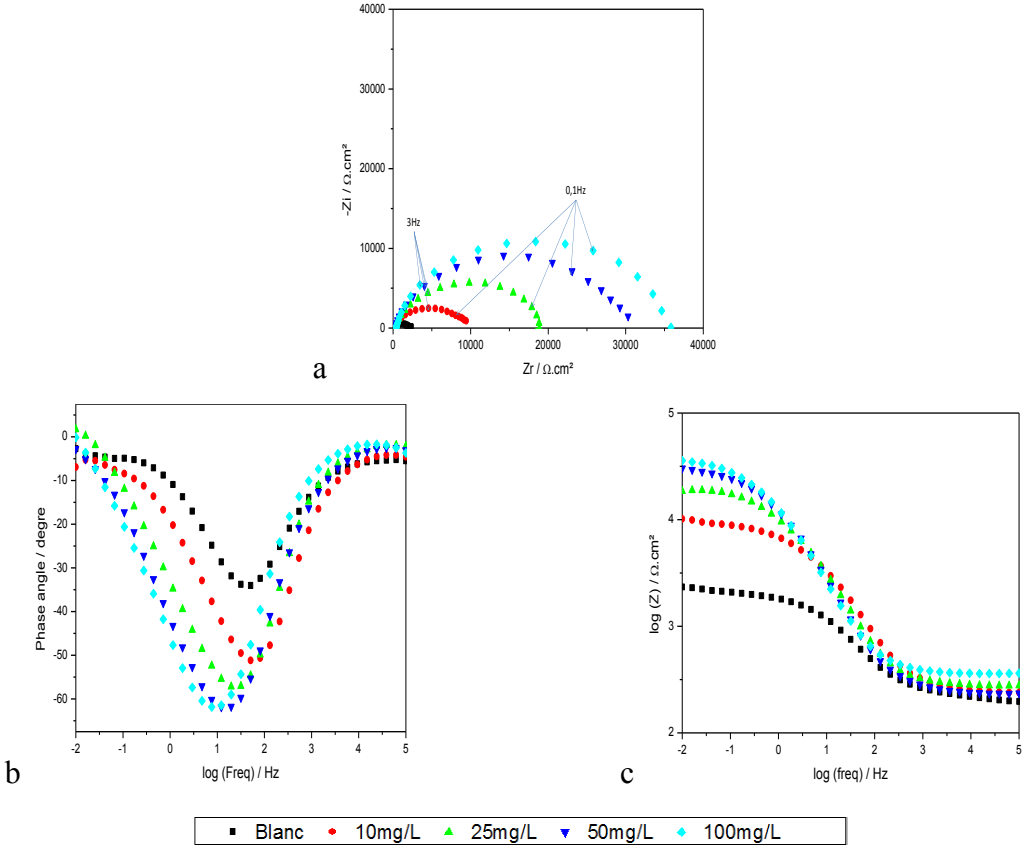


Figure 72: Diagramme de Nyquist (a) et diagramme de Bode (b et c) de différentes concentrations d'extraits de BG obtenus par Reflux dans ASTM

Paramètres	Blanc	10 mg.L^{-1}	25 mg.L^{-1}	50 mg.L^{-1}	100 mg.L^{-1}
R_s ($\Omega.cm^2$)	217	238	278	235	360
$Q_1 10^{-4}$ ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	0,4	0,15	0,16	0,17	0,17
α_1	0,671	0,674	0,723	0,729	0,754
R_1 ($\Omega.cm^2$)	1 876	9 107	18 789	29 659	34 772
C_{dl1} ($\mu F\ cm^{-2}$)	11	6	10	13	14
θ	-	0,7940	0,9001	0,9367	0,9460
IE (%)	-	79	90	94	95

Tableau 20: Paramètres d'impédance des extraits de BG obtenus par reflux dans ASTM

La présence d'extrait modifie légèrement la résistance de la solution. Quel que soit le mode d'extraction, la valeur de Q_1 diminue en présence d'extrait alors que la valeur de α_1 augmente. La valeur de la C_{dl} diminue en présence d'extrait obtenus par BUS mais semble diminuer puis augmenter lors d'une extraction à reflux par rapport au blanc. La résistance augmente induisant une augmentation de l'inhibition jusqu'à un maximum de 92% et 95% respectivement pour les extraits obtenus par BUS et par reflux. Une inhibition de 91% est obtenue pour une concentration de 25mg/L pour l'extrait BUS et de 90% pour l'extrait reflux. La comparaison des extraits par impédance montre que le mode d'extraction a finalement peu d'influence sur le taux d'inhibition. En effet, les extraits atteignent un maximum d'inhibition dès 25mg/L, puisque ceux-ci restent du même ordre de grandeur si les concentrations sont comparées. Cette similitude dans le comportement des extraits peut être due à la forte homologie des extraits.

c. LP

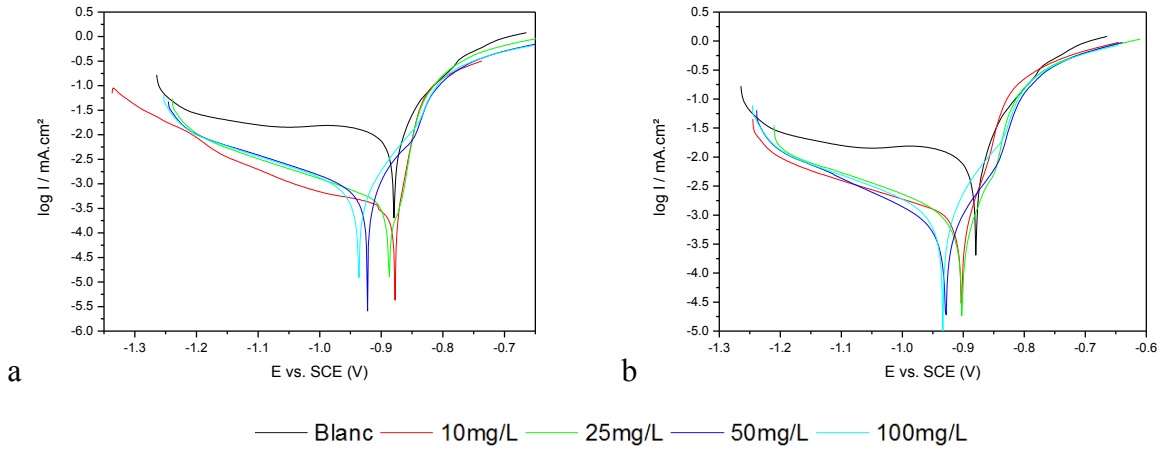


Figure 73: Courbes de polarisation de différentes concentrations d'extraits. (a) Extraits de BG par BUS dans ASTM(b) Extraits de BG par reflux dans ASTM

Les courbes de polarisation (Figure 73) montrent qu'il y a déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs négatives en présence d'extrait par rapport au blanc. Le potentiel de corrosion est peu affecté par la présence d'extrait.

Toutes les courbes de polarisation ont le même profil avec une diminution significative du courant cathodique en présence d'extrait. La partie anodique des courbes ne semble pas affectée par la présence d'extrait. Il semblerait que la BG soit un inhibiteur plutôt cathodique agissant seulement sur la réaction de réduction.

Concentration		**E_{corr} vs. SCE (V)**	**Rp (Ω cm^2)**	**IE_{Rp} (%)**
ASTM		-0,898	6 134	–
BUS				
	10 mg/L	-0,865	9 771	37
	25 mg/L	-0,905	20 241	70
	50 mg/L	-0,943	26 562	77
	100 mg/L	-0,896	30 477	80
Reflux				
	10 mg/L	-0,919	15 337	60
	25 mg/L	-0,886	20 273	70
	50 mg/L	-0,924	32 246	81
	100 mg/L	-0,918	38 497	84

Tableau 21: Paramètres de polarisation de la BG dans ASTM

Le Tableau 21 présente les paramètres de polarisation obtenus pour la BG dans le milieu ASTM. Les inhibitions sont obtenues avec l'Équation 4. Les paramètres de polarisation des différents extraits sont obtenus à partir des représentations linéaires $I - E$ des courbes de polarisation à +/- 25mV du potentiel de corrosion avec les coefficients de Tafel fixés à 120mV. Les calculs avec les courbes de Tafel ne sont pas possibles car les courbes de polarisation ne présentent pas les régions linéaires dans la partie anodique des courbes.

Les valeurs de la résistance de polarisation, qui sont donc soumises à une approximation importante, augmentent avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur. L'évolution des inhibitions présente une croissance régulière, confirmant le pouvoir inhibiteur de l'extrait.

Les inhibitions obtenues par impédance et polarisation pour les deux extraits présentent la même tendance. Pour conclure sur cette partie, la BG présente une bonne activité inhibitrice en milieu ASTM et les deux extraits présentent des activités similaires. La composition quasi-similaire des extraits explique ce comportement.

4.2. Étude des extraits dans le milieu NaCl

La seconde étude est faite dans le milieu corrosif NaCl 3%.

a. EVT

La Figure 74 présente l'évolution du potentiel de corrosion du zinc dans NaCl en présence des extraits obtenus par BUS et par reflux de BG au cours du temps.

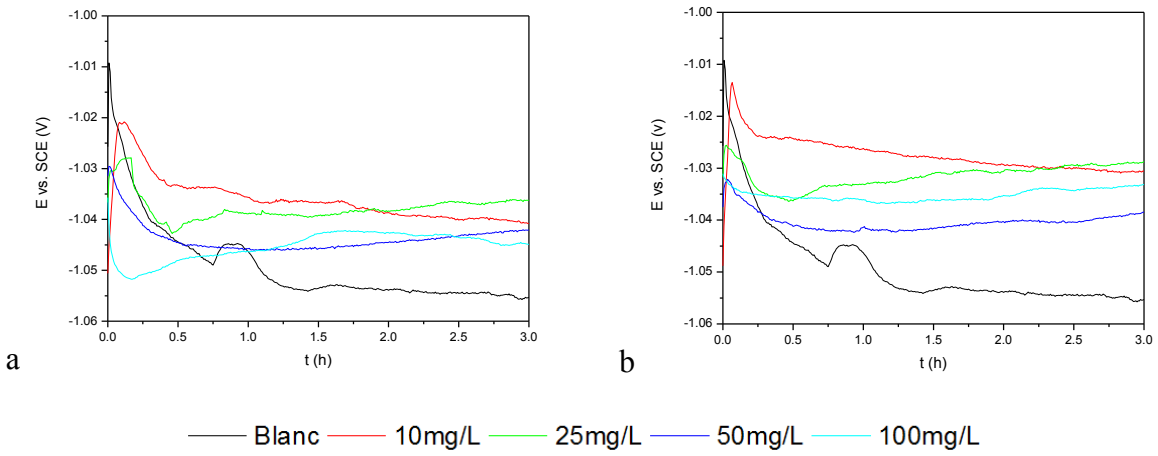


Figure 74: Courbes de suivi du potentiel du zinc dans NaCl avec différentes concentrations de (a) BG BUS et de (b) BG reflux à 25°C

La présence de l'extrait dans la solution corrosive a pour résultat l'anoblissement rapide du potentiel de corrosion du zinc. La valeur de E_{corr} se stabilise autour de -1,03V comparé à -1,055V en l'absence d'extrait et varie peu au cours du temps après une heure d'immersion. Ce déplacement de potentiel pourrait être dû au retardement de la dissolution du zinc en présence des extraits.

En milieu NaCl, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives en présence d'extrait contrairement au milieu ASTM où le déplacement se fait vers des valeurs négatives. Ce phénomène a déjà été observé lors de l'étude de la plante précédente.

b. PEIS

Les diagrammes d'impédance du zinc dans la solution NaCl 3% avec et sans addition de différentes concentrations en extrait obtenu par BUS sont présentés dans la Figure 75. Ces diagrammes de Nyquist semblent être caractérisés par deux boucles capacitives, une à haute fréquence et une à basse fréquence.

Le tracé de l'impédance en coordonnées de Bode semble mettre en évidence la présence d'une troisième constante de temps pour les concentrations de 10 mg/L, 25 mg/L et de 50 mg/L. Pour ces trois concentrations, les extrema sont positionnés à 1 000 Hz, 10 Hz et 0,1 Hz. Néanmoins, si les trois constantes de temps sont bien définies pour la concentration à 10 mg/L, la constante de temps centrée sur 10 Hz l'est beaucoup moins pour les concentrations de 25 mg/L et 50 mg/L. Comme pour la MA (CHAPITRE 4.4.2.b), cette troisième constante est expliquée par l'évolution du recouvrement de la surface (Figure 49). Il faut également noter que l'impédance Z du système augmente à basse fréquence en fonction de la concentration en extrait. Les spectres obtenus sont ajustés avec le circuit équivalent de la Figure 35b pour les concentrations qui présentent deux constantes de temps et avec le circuit de la Figure 51 pour les concentrations qui présentent trois constantes de temps.

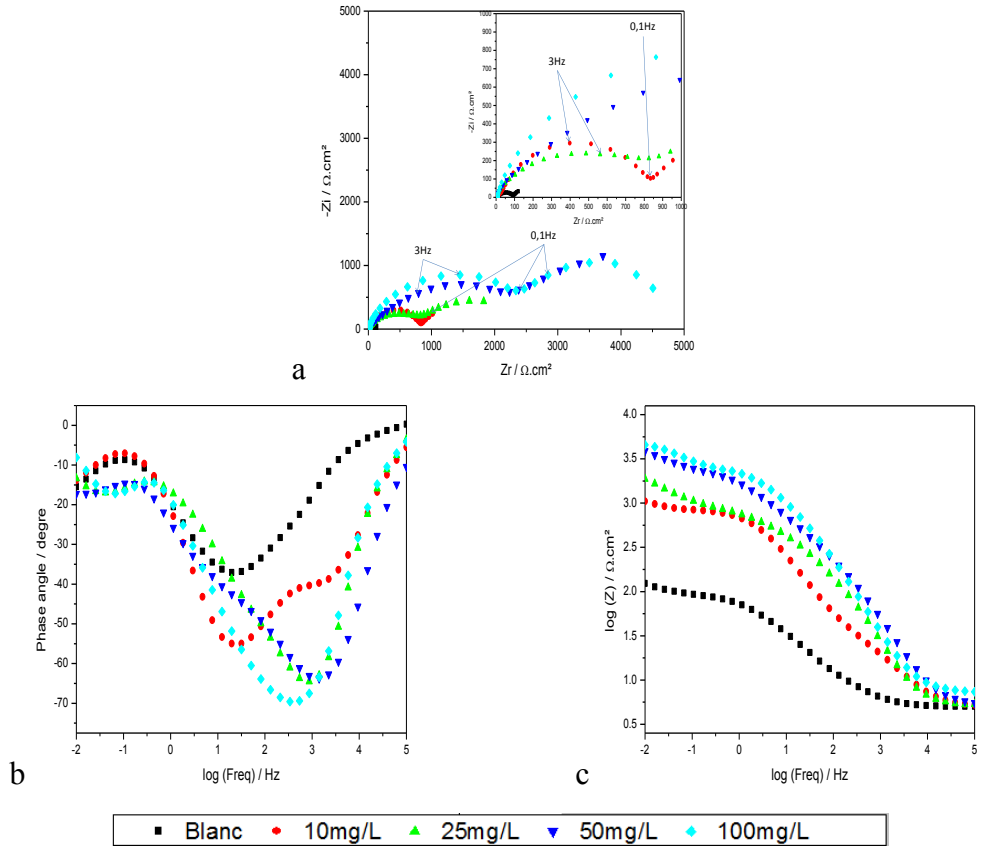


Figure 75: Diagramme de Nyquist (a) et diagramme de Bode (b et c) de différentes concentrations d'extrait de BG obtenu par BUS dans NaCl 3%

Le Tableau 22 présente les paramètres d'impédance obtenus pour les différentes concentrations de BG extrait par BUS dans NaCl.

Paramètres	Blanc	10 mg.L^{-1}	25 mg.L^{-1}	50 mg.L^{-1}	100 mg.L^{-1}
R_s ($\Omega.cm^2$)	5	5	5	5	7
$Q_t 10^{-4}$ ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	20	0,8	0,1	0,1	-
α_t	0,623	0,764	0,925	0,866	-
R_t ($\Omega.cm^2$)	92	18	129	271	-
C_t ($\mu F\ cm^{-2}$)	698	11	6	4	-
$Q_{pc} 10^{-4}$ ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	2 020	348	44	30	20
α_{pc}	0,781	0,934	0,781	0,727	0,999
R_{pc} ($\Omega.cm^2$)	111	567	1 223	3 398	2 034
C_{pc} ($\mu F\ cm^{-2}$)	482 674	42 979	7 086	7 194	1 977
$Q_{ti} 10^{-4}$ ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	-	1,4	1,9	1	0,4
α_{ti}	-	0,791	0,549	0,604	0,733
R_{ti} ($\Omega.cm^2$)	-	830	795	2 157	2 610
C_{ti} ($\mu F\ cm^{-2}$)	-	76	39	40	16
θ	–	0,8565	0,9054	0,9652	0,9563
IE (%)	–	86	91	96	96

Tableau 22: Paramètres d'impédance des extraits de BG obtenus par BUS dans NaCl

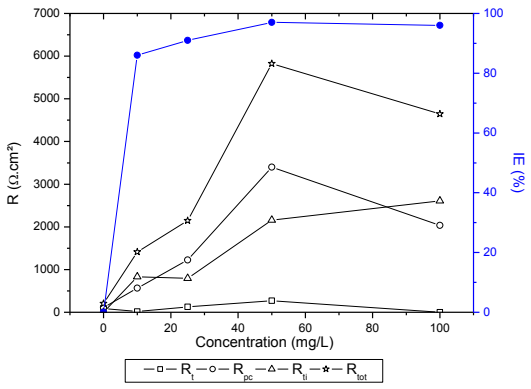


Figure 76: Variation des résistances de BG BUS dans NaCl

Les valeurs de R_t, R_{pc} et R_{ti} augmentent avec la concentration exceptée pour R_t dans 100 mg/L. Une légère diminution de R_{tot} est constatée en augmentant la concentration mais cette diminution n'a pas d'influence sur l'inhibition.

Les diagrammes d'impédance du zinc dans la solution NaCl 3% avec et sans addition de différentes concentrations en extrait obtenu par reflux sont présentés dans la Figure 77. Ces diagrammes de Nyquist semblent également être caractérisés par deux boucles capacitives, une à haute fréquence et une à basse fréquence. Le tracé de l'impédance en coordonnées de Bode met également en évidence la présence d'une troisième constante de temps à moyenne fréquence pour les concentrations de 10 mg/L, 25 mg/L et 50 mg/L. Néanmoins, à la concentration de 50 mg/L, la constante centrée sur 10 Hz est peu marquée. Il faut noter également que l'impédance Z du système augmente à basse fréquence en fonction de la concentration en extrait. Les spectres obtenus sont ajustés avec le circuit équivalent de la Figure 35b pour les concentrations qui présentent deux phénomènes et avec le circuit de la Figure 51 pour les concentrations qui présentent trois phénomènes.

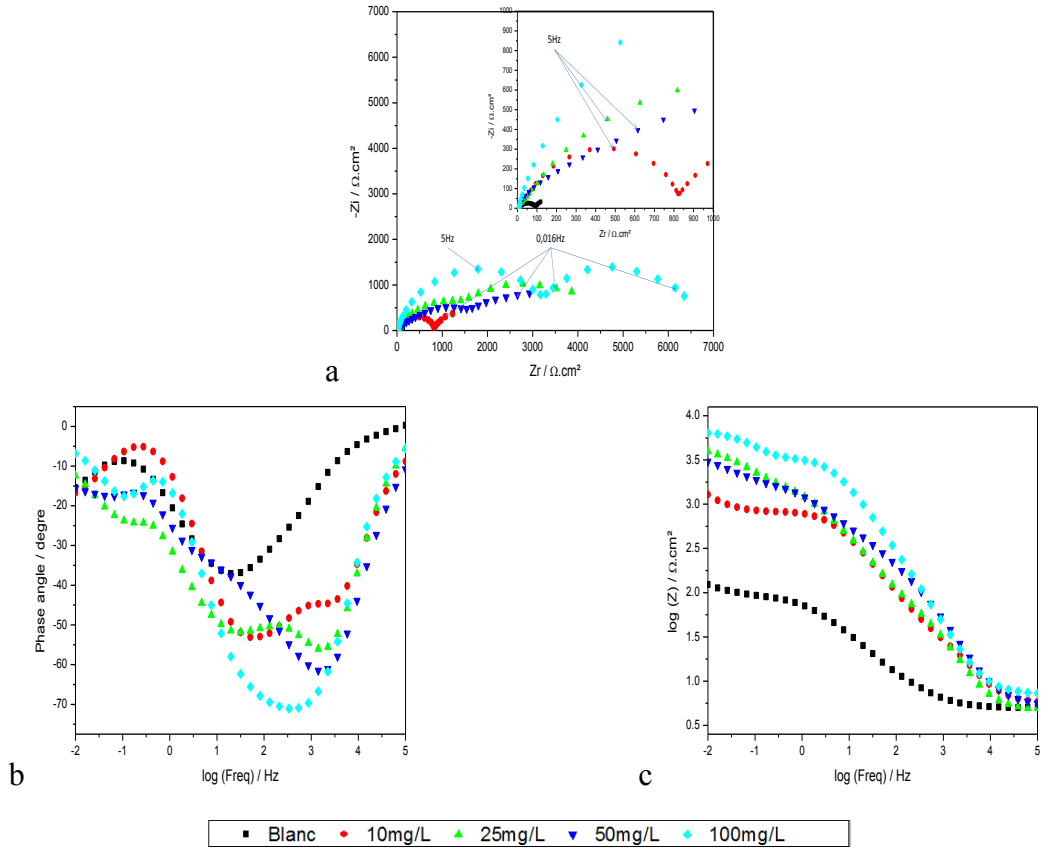


Figure 77: Diagramme de Nyquist (a) et diagramme de Bode (b et c) de différentes concentrations d'extrait de BG obtenu par Reflux dans NaCl 3%

Le Tableau 23 présente les paramètres d'impédance obtenus pour les différentes concentrations de BG reflux dans le milieu NaCl.

Paramètres	Blanc	10 mg.L^{-1}	25 mg.L^{-1}	50 mg.L^{-1}	100 mg.L^{-1}
R_s ($\Omega.cm^2$)	5	6	5	6	7
$Q_t 10^{-4}$ ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	20	2	0,1	0,1	-
α_t	0,623	0,609	0,915	0,854	-
R_t ($\Omega.cm^2$)	92	254	59	214	-
C_t ($\mu F\ cm^{-2}$)	698	30	5	4	-
$Q_{pc} 10^{-4}$ ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	2 020	7,3	23	41	8,1
α_{pc}	0,781	0,290	1	0,793	0,906
R_{pc} ($\Omega.cm^2$)	111	559	1 928	1 953	3 183
C_{pc} ($\mu F\ cm^{-2}$)	482 674	83	2 310	7 148	896
$Q_{ti} 10^{-4}$ ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	-	0,7	1,3	1,8	0,2
α_{ti}	-	1	0,656	0,549	0,826
R_{ti} ($\Omega.cm^2$)	-	296	1 996	1 773	3 355
C_{ti} ($\mu F\ cm^{-2}$)	-	74	66	73	9
θ	–	0,8169	0,9490	0,9484	0,9690
IE (%)	–	82	95	95	97

Tableau 23: Paramètres d'impédance des extraits de BG obtenus par reflux dans NaCl

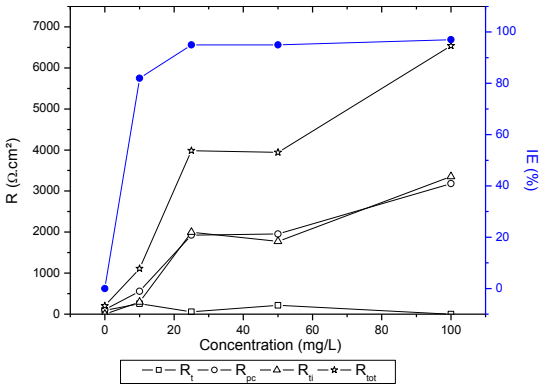


Figure 78: Variation des résistances de BG reflux dans NaCl

Les valeurs de R_t diminuent avec la concentration et les valeurs de R_{pc} et R_{ti} augmentent.

L'extrait obtenu par reflux semble avoir le même comportement électrochimique que l'extrait obtenu par BUS. Les extraits présentent des constantes de temps centrées sur les mêmes fréquences et des taux d'inhibition relativement proches.

L'action de l'inhibiteur se situe donc à la fois à l'interface (traduit par R_{ti}) et dans la couche formée des produits de corrosion (traduit par R_{pc}) quel que soit le mode d'extraction.

c. LP

La Figure 79 présente les courbes de polarisation du zinc en milieu NaCl à 25°C en présence de différentes concentrations d'extrait obtenu par BUS et par reflux.

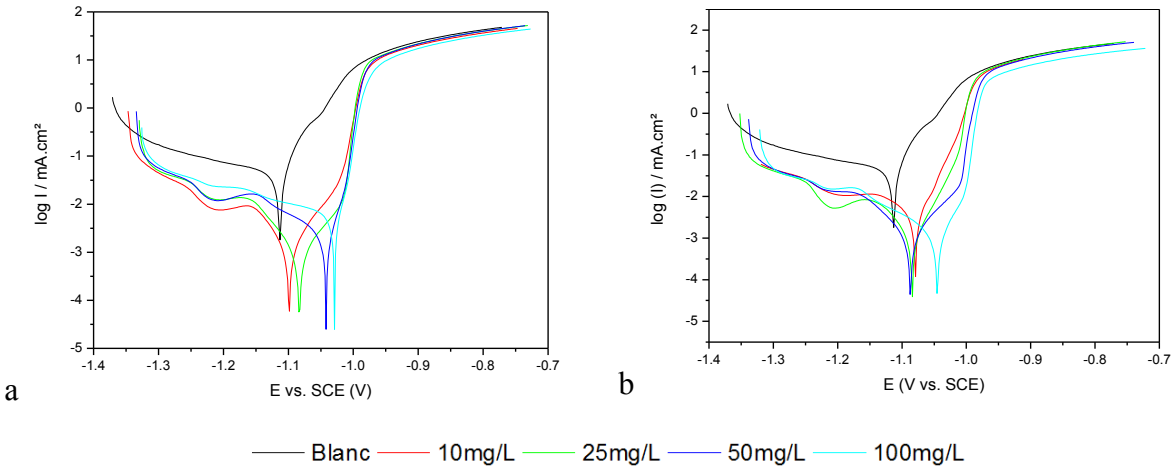


Figure 79: Courbes de polarisation de différentes concentrations d'extraits de BG. (a) Extraits par BUS dans NaCl (b) Extraits par reflux dans NaCl

Les courbes de polarisation (Figure 79) montrent que le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives en présence des extraits par rapport au blanc. Toutes les courbes de polarisation ont le même profil avec une diminution du courant cathodique en présence d'extrait. La présence de deux plateaux sur la partie cathodique des courbes de polarisation en présence d'extrait BUS et reflux est remarquable. Ceci est probablement lié à la réduction de l'oxygène comme expliqué dans le CHAPITRE 4.4.2. La partie anodique des courbes semble également être affectée par la présence d'extrait. En effet, la pente des courbes anodiques a augmenté pour les deux extraits.

Le potentiel de désorption [143] est le potentiel à partir duquel l'inhibiteur n'a pratiquement plus d'effet sur les courbes anodiques. La densité de courant anodique croît alors rapidement. Cette augmentation est attribuée à la désorption des molécules de l'inhibiteur adsorbées sur la surface métallique. Le potentiel de désorption (-0,969 V/ECS) est le même pour toutes les courbes ; l'ajout d'extrait n'influence donc pas la désorption des composés sur l'électrode.

Malgré la désorption des molécules, les courbes de polarisation en présence d'extrait présente une densité de courant légèrement inférieure par rapport au blanc. Les molécules sont donc toujours actives, même non adsorbées.

Concentration	E_{corr} vs. SCE (V)	Rp (Ω cm^2)	IE_{Rp} (%)
NaCl 3%	-1,113	518	–
BUS			
10 mg/L	-1,093	2 613	80
25 mg/L	-1,075	11 867	96
50 mg/L	-1,078	22 841	98
100 mg/L	-1,057	17 845	97
Reflux			
10 mg/L	-1,065	2 946	82
25 mg/L	-1,082	8 212	94
50 mg/L	-1,104	10 933	95
100 mg/L	-1,073	13 000	96

Tableau 24: Paramètres de polarisation de la BG dans NaCl

Le Tableau 24 présente les paramètres de polarisation des extraits de BG dans le milieu NaCl. Les taux d'inhibition sont comparables pour les deux modes de d'extraction aux différentes concentrations. Les inhibitions obtenues pour les deux méthodes (LP et PEIS) ont des valeurs proches et suivent la même tendance.

5. Constituants responsables de l'activité inhibitrice

5.1. Introduction

Les résultats présentés précédemment ont permis de mettre en évidence les propriétés inhibitrices des extraits (reflux et BUS) de la plante BG sur le zinc en milieu ASTM et NaCl. La proportion de diverses familles de composés présentes dans l'extrait varie sensiblement d'un extrait à l'autre, il est donc impossible de déterminer les mécanismes d'adsorption à la surface du métal. Pour cela, il est nécessaire d'étudier le pouvoir inhibiteur des familles isolées afin de remonter aux mécanismes. Cette étude nous permettra, d'une part, de

déterminer si l'inhibition est liée à un effet de synergie, d'addition ou de compétition de l'ensemble des familles de composés ou si l'inhibition est uniquement due à une famille et, d'autre part, à identifier la ou les molécule (s) responsable (s) de cette activité au sein de la famille.

5.2. Tests phytochimiques et séparation

Premièrement, la famille de composés responsable de l'activité inhibitrice a été recherchée. Pour cela, des tests phytochimiques permettant de déterminer les familles présentes dans notre extrait ont été réalisés.

Ces tests ont permis la détection de sept familles de composés :

- Les anthocyanes,
- Les coumarines,
- Les flavonoïdes,
- Les quinones,
- Les saponines,
- Les tannins,
- Les triterpènes.

Comme pour la MA (CHAPITRE 5.5.2), la BG a été fractionnée par HPLC. Les pourcentages relatifs de chaque famille de la BG sont rassemblés dans le Tableau 25.

Pour l'étude électrochimique, la comparaison est effectuée entre une solution contenant, d'une part, l'extrait brut et, d'autre part, une solution contenant la famille à une concentration identique à celle de la famille dans l'extrait. La masse de chaque famille est alors calculée à partir de l'Équation 8 mais pour 20mg d'extrait brut. Les masses obtenues sont présentées dans le Tableau 25.

Famille	Pourcentage relatif (%)	Masse pour 20mg d'extrait (mg)
Anthocyanes	16	3,2
Coumarines	7	1,4
Flavonoïdes	23	4,5
Quinones	2	0,5
Saponines	36	7,3
Tanins	9	1,8
Triterpènes	7	1,4
Brut	100	20

Tableau 25: Pourcentages relatifs des familles de BG

5.3. Tests électrochimiques

Les résultats obtenus précédemment permettent de faire une étude comparative sur les différentes familles isolées. Chaque famille a été testée en électrochimie dans les milieux ASTM et NaCl. Les diagrammes de Nyquist pour le zinc dans les solutions ASTM et NaCl en l'absence et en présence des différentes familles sont présentés dans la Figure 80.

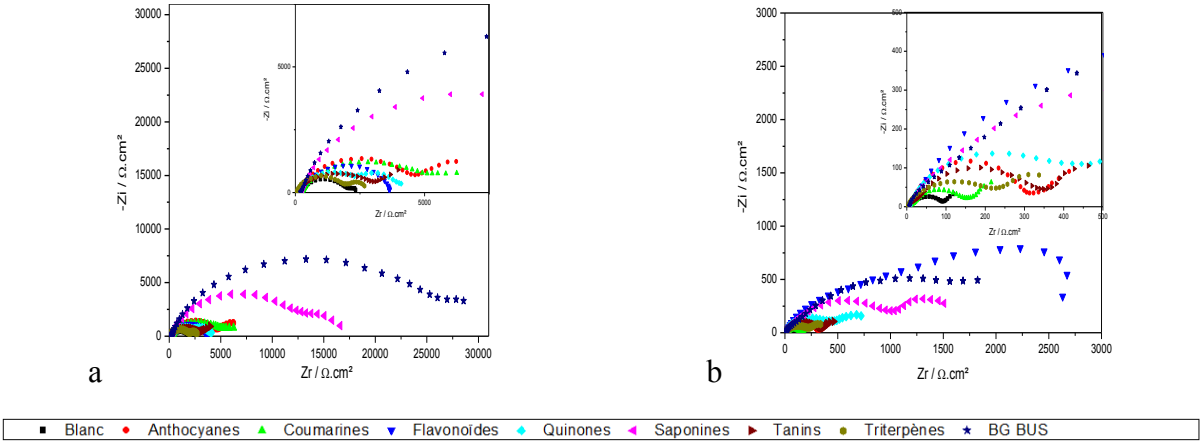


Figure 80: Diagrammes de Nyquist des différentes familles de BG. (a) dans ASTM (b) dans NaCl

Les diagrammes d'impédance des familles semblent présenter deux boucles capacitives dans les deux milieux. La représentation de Bode des différentes familles permet d'identifier ce second phénomène, en milieu ASTM, comme une dérive des points à basse fréquence ; une seule constante de temps a donc été observée en diagramme de Bode. A basse fréquence, l'acquisition d'un point est longue et l'état stationnaire du système n'est surement pas atteint aux vues des concentrations étudiées. (Figure 81)

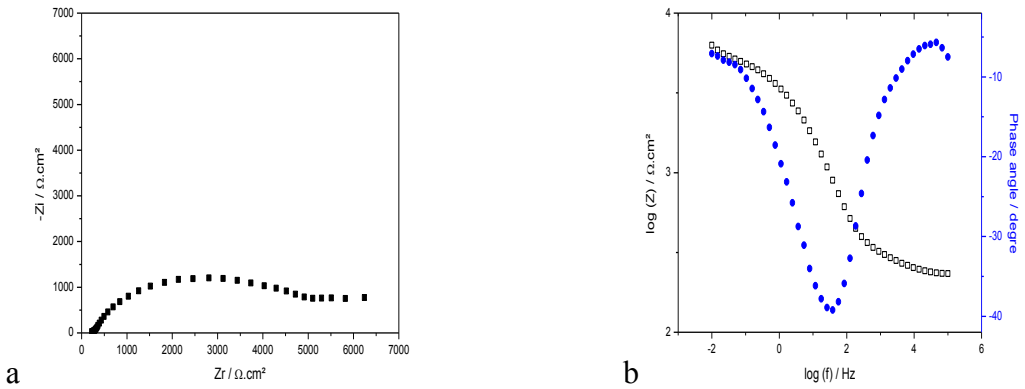


Figure 81: Diagramme de Nyquist (a) et de Bode (b) de l'extrait de Coumarine de la BG

Le circuit de la Figure 35b a été utilisé pour interpréter les courbes en milieu NaCl et le circuit proposé dans la Figure 32 pour les courbes en milieu ASTM.

Le Tableau 26 présente les paramètres d'impédance obtenus pour les familles dans le milieu ASTM et le Tableau 27, les paramètres obtenus dans le milieu NaCl.

De manière générale, il semblerait que les familles dont les structures comportent plusieurs atomes d'oxygène (flavonoïdes, saponines) sont les familles les plus réactives dans les deux milieux. L'activité inhibitrice des autres familles diffère dans les milieux. Les seules familles dont l'activité ne semble pas être affectée par le milieu sont les anthocyanes et les saponines. Il faut noter que ces deux familles sont celles présentes en plus grandes concentrations dans l'extrait.

En milieu ASTM, les composés les plus efficaces sont les saponines. Toutes les familles présentent une inhibition inférieure à celle de l'extrait brut. Il semblerait que ce soit un effet de synergie entre les familles qui produise l'efficacité de l'extrait brut.
R_s varie en présence des familles. Les valeurs de Q_1 et de C_1 restent du même ordre de grandeur ou diminuent en présence des familles.

En milieu NaCl, ce sont les flavonoïdes qui paraissent être les composés les plus efficaces. En effet, ils présentent une inhibition supérieure à celle de l'extrait brut. Il y a peut être un effet de compétition entre les familles dans ce milieu.
R_s reste inchangé en présence des familles. Les valeurs de Q_1 et de Q_2 diminuent en présence des familles. Les valeurs de α_1 des extraits sont supérieures à celle du blanc alors que celles de α_2 varient. Les valeurs de R_1 et R_2 sont toutes supérieures au blanc.

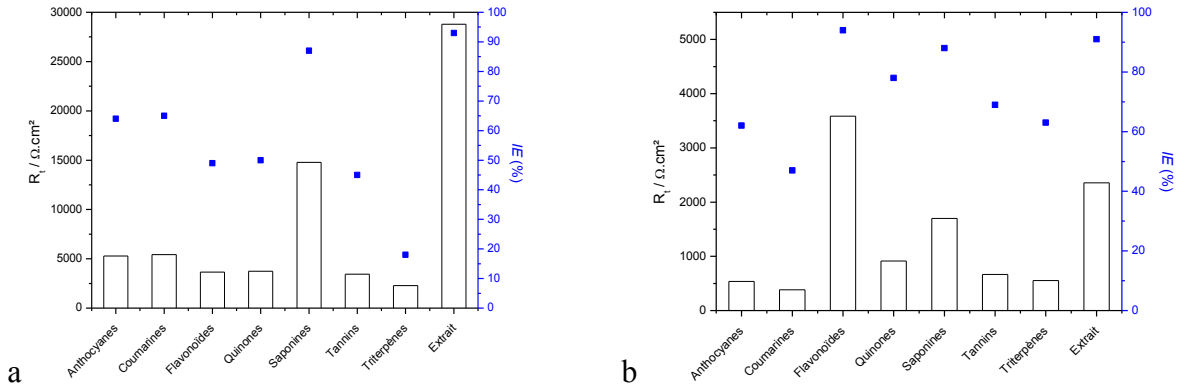


Figure 82: Inhibition des familles de BG. (a) dans ASTM. (b) dans NaCl.

L'étude des flavonoïdes a été approfondie à cause de leur efficacité inhibitrice.

Paramètres	Blanc	Anthocyanes	Coumarines	Flavonoïdes	Quinones	Saponines	Tannins	Triterpènes	Extrait
R_s ($\Omega.cm^2$)	217	101	232	206	98	244	73	40	195
Q_1 10^{-4} ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	0,4	0,3	0,5	0,2	0,7	0,2	0,6	0,4	0,1
α_1	0,671	0,639	0,587	0,679	0,584	0,665	0,568	0,707	0,618
R_1 ($\Omega.cm^2$)	1 876	5 278	5 418	3 650	3 744	14 788	3 433	2 274	28 796
C_1 ($\mu F\ cm^{-2}$)	11	10	21	6	27	7	17	14	6
θ	-	0,6446	0,6537	0,4860	0,4989	0,8731	0,4535	0,1750	0,9349
IE (%)	-	64	65	49	50	87	45	18	93

Tableau 26: Étude des familles de BG dans ASTM

Paramètres	Blanc	Anthocyanes	Coumarines	Flavonoïdes	Quinones	Saponines	Tannins	Triterpènes	Extrait
R_s ($\Omega.cm^2$)	5	4	7	5	7	6	4	3	7
Q_1 10^{-4} ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	20	2,6	2,5	1,5	2	1,3	2,8	5,7	1,9
α_1	0,623	0,802	0,969	0,732	0,779	0,598	0,624	0,686	0,537
R_1 ($\Omega.cm^2$)	92	311	150	538	366	1 171	368	196	2 342
C_1 ($\mu F\ cm^{-2}$)	698	140	227	60	93	36	70	211	91
Q_2 10^{-4} ($\Omega^{-1}cm^{-2}s^{\alpha}$)	2 020	491	22	5,3	67	130	470	190	0,3
α_2	0,781	0,777	0,497	0,569	0,637	1	0,808	0,556	0,999
R_2 ($\Omega.cm^2$)	111	228	234	3 047	549	529	298	356	15
C_2 ($\mu F\ cm^{-2}$)	482 674	98 224	1 158	767	14 158	13 000	87 994	87 521	31
θ	-	0,6228	0,4708	0,9434	0,7781	0,8805	0,6949	0,6328	0,9139
IE (%)	-	62	47	94	78	88	69	63	91

Tableau 27: Étude des familles de BG dans NaCl

5.4. Étude de la famille active

L'extrait flavonoïdique de la BG a été fractionné sur colonne de silice. Un gradient de solvants, Dichlorométhane/Éthanol/Eau, a été utilisé pour séparer les molécules. 135 tubes ont été récoltés et rassemblés selon leur profil HPLC. Neuf fractions à tester en électrochimie sont obtenues. La Figure 83 présente les inhibitions obtenues pour les fractions dans le milieu ASTM et la Figure 84, les inhibitions des fractions dans le milieu NaCl. Ces inhibitions sont calculées à partir de l'Équation 3.

Fraction	Pourcentage relatif (%)	Masse pour 37mg d'extrait (mg)
F 1-10	0,11	0,04
F 11-15	0,18	0,07
F 16-31	0,78	0,29
F 32-38	2,03	0,75
F 39-54	2,67	0,99
F 55	0,20	0,07
F 56-80	4,73	1,75
F 81-127	6,09	2,24
F 128-135	6,21	2,29
Flavonoïdes	23	8,5
Brut	100	37

Tableau 28: Pourcentages relatifs des fractions de flavonoïdes dans BG

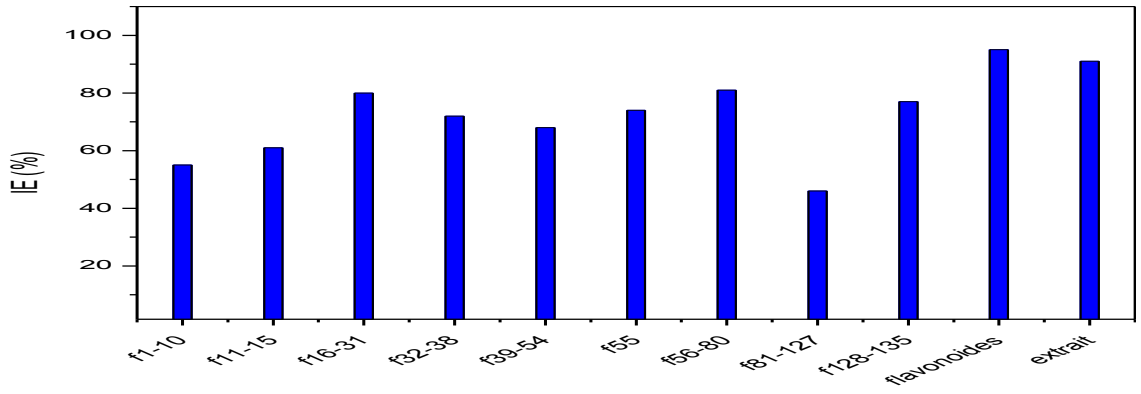


Figure 83: Taux d'inhibition des fractions de Flavonoïdes de BG dans ASTM

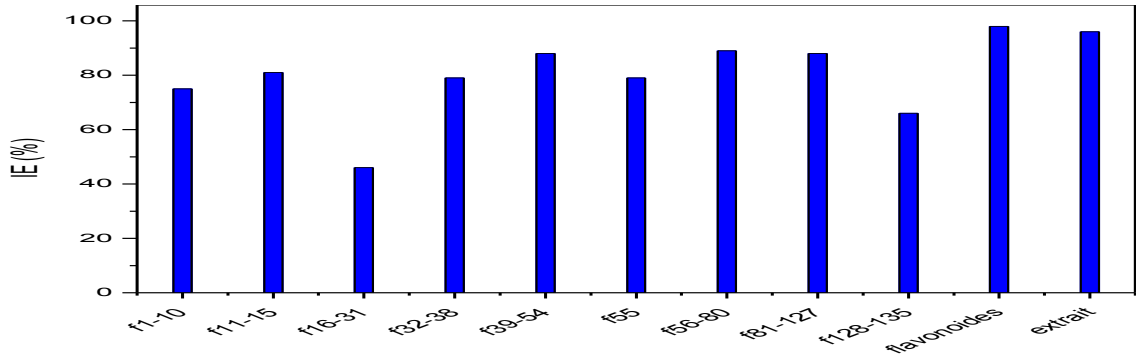


Figure 84: Taux d'inhibition des fractions de Flavonoïdes de BG dans NaCl

Les fractions montrent des activités comprises entre 50 et 80% en milieu ASTM et entre 60 et 90% en milieu NaCl. Certaines fractions, très actives en milieu ASTM, se montrent inefficaces en milieu NaCl et vice-versa. Par exemple, la fraction 128-135 présente une inhibition de 77% dans ASTM et présente une inhibition de 66% dans NaCl. De la même manière, la fraction 16-31 présente une activité de 80% en milieu ASTM et présente une activité de 46% en milieu NaCl.

Une tentative d'identification des molécules présentes dans les fractions par RMN et HPLC a été faite mais malheureusement aucune sous-classe ou molécule précise n'a pu être déterminée.

6. Isothermes d'absorption

Comme pour la MA, pour mieux comprendre comment les molécules réagissent avec la surface métallique, il est nécessaire de mesurer les isothermes d'adsorption (CHAPITRE 4.6). Les valeurs de θ ont été calculées à partir de l'Équation 9.

La Figure 85 représente l'ensemble des isothermes obtenus pour les extraits acquis par BUS et par reflux de la BG dans les milieux ASTM et NaCl. Pour chaque représentation, la régression linéaire calculée à partir des données a été tracée. L'analyse de ces représentations montre que les molécules de la BG s'adsorbent sur la surface métallique selon le modèle de Langmuir puisque la variation du rapport C_{inh}/θ en fonction de la concentration en inhibiteur est linéaire. Le modèle de Langmuir représente généralement des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse. Il suppose que la surface métallique 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'activité de l'extrait BG étant portée par des composés phénoliques, les mêmes hypothèses que pour la MA sur le mécanisme d'adsorption peuvent être proposées.

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

Équation 10

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) e^{-2\theta} = KC_{inh}$$

Équation 11

$$e^{-2a\theta} = KC_{inh}$$

Équation 12

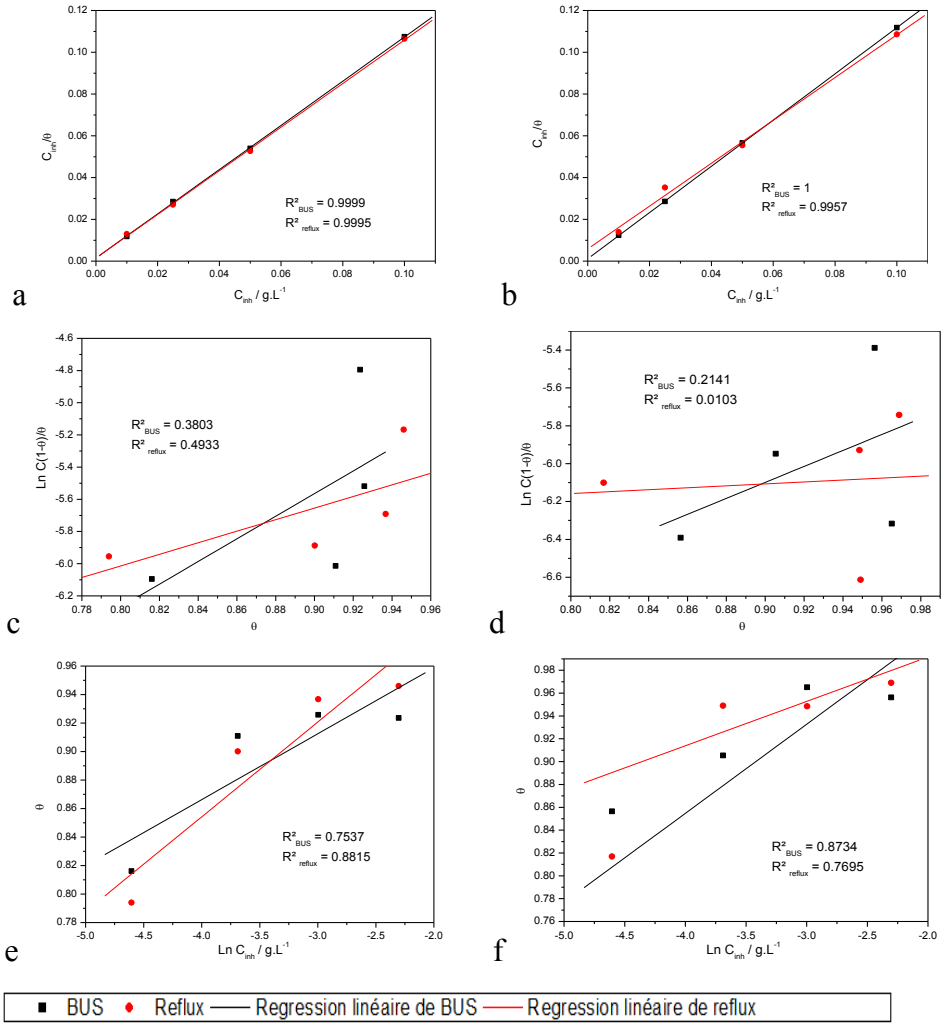


Figure 85: Isothermes d'adsorption (a, c, e) dans ASTM. (b, d, f) dans NaCl

7. Conclusion et discussion

Ce chapitre présente l'étude électrochimique et l'étude phytochimique effectuées sur la plante *Bagassa guianensis*. Les résultats suivants ont pu être obtenus :

- ✓ Les extraits sont similaires,

Les modes d'extraction utilisés ont donné des extraits ayant un taux de ressemblance de 99%. Cette similarité entre les extraits a été confirmée par les analyses HPLC.

- ✓ Les extraits stabilisent le potentiel de corrosion,

En milieu NaCl, les extraits anoblissent le zinc alors qu'en milieu ASTM, la présence d'extrait ne modifie pas le potentiel de corrosion mais stabilise les fluctuations de celui-ci au cours du temps.

- ✓ Les extraits agissent différemment dans les milieux corrosifs,

Le zinc ne présente qu'un phénomène en milieu ASTM et la présence d'extrait ne semble pas avoir d'influence. Les extraits ne font que ralentir ce phénomène. En milieu NaCl, le zinc présente deux phénomènes. Lors de l'ajout des extraits, l'apparition d'un troisième phénomène est observée. Celui-ci traduit le fait que les extraits agissent à la fois sur la surface métallique et à l'intérieur de la couche constituée de produits de corrosion.

- ✓ Les extraits sont des inhibiteurs plutôt cathodiques,

Bien que nos extraits agissent sur les deux parties des courbes de polarisation, les parties cathodiques sont plus affectées. Nos extraits agissent donc sur la réaction de réduction au point d'en modifier la vitesse et d'induire l'apparition de plateaux sur la partie cathodique des courbes en milieu NaCl.

- ✓ Les extraits sont un ensemble de molécules actives,

Les extraits obtenus sont composés de plusieurs familles de métabolites secondaires qui ont toutes présenté une activité inhibitrice dans les milieux étudiés.

- ✓ Les molécules s'adsorbent à la surface.

La confrontation des différentes théories d'adsorption avec nos données, a permis de conclure que les molécules s'adsorbent sur la surface selon le modèle de Langmuir.

CHAPITRE 6. CONCLUSION GENERALE

La protection des objets métalliques est un enjeu important d'un point de vue économique, industriel et environnemental. L'objectif applicatif est d'obtenir une protection anticorrosion contenant 100% d'inhibiteurs non toxiques issus de la « chimie verte » se substituant aux produits toxiques actuels et se conformant aux dispositions en vigueur.

Au cours de cette thèse, deux plantes ont été étudiées pour estimer leur potentiel contre la corrosion du zinc dans deux milieux chlorés (ASTM et NaCl). Deux modes d'extraction ont également pu être comparés (BUS et reflux).

MA		**BG**	
Reflux	BUS	Reflux	BUS
8%	11,5%	10,5%	9,5%

Tableau 29: Comparaison des rendements

Deux modes d'extraction ont donc été expérimentés. En limitant l'observation aux rendements obtenus (Tableau 29) il semblerait plus judicieux de réaliser des extractions par BUS car elles sont moins coûteuses en temps et en énergie. Néanmoins, il nous est apparu que la composition et la concentration en molécules des extraits (comparaison IR et HPLC) pouvaient varier significativement d'un mode d'extraction à l'autre. Dans notre étude, cela est effectivement le cas pour la MA puisque le taux d'homologie n'est que de 93% alors qu'il est de 99% pour la BG. Le rendement ne peut donc être un facteur déterminant que pour des taux d'homologie élevés qui garantissent par la suite un comportement électrochimique identique.

Des tests phytochimiques ont été effectués pour déterminer la composition des extraits obtenus. Les pourcentages relatifs obtenus (Tableau 30) montrent que la MA possède des alcaloïdes, molécules ayant déjà prouvé leurs efficacité en corrosion. Malheureusement, ces alcaloïdes sont peu présents et n'ont pas une grande efficacité (50% d'inhibition dans ASTM et 30% dans NaCl). La BG n'a pas d'alcaloïdes mais présente de nombreux composés phénoliques. Ces composés phénoliques, connus pour leur pouvoir antioxydant, semblent être de bons inhibiteurs puisque les anthocyanes et les saponines maintiennent le même

pourcentage d'inhibition dans les deux milieux (62% pour les anthocyanes et 88% pour les saponines) et que les autres familles, même si il y a variation d'un milieu à l'autre, proposent toujours des inhibitions d'au moins 50%.

Famille	MA	BG
Alcaloïdes	1,5	0
Anthocyanes	0	16
Coumarines	3,5	7
Flavonoïdes	61,6	23
Quinones	2,3	2
Saponines	27,8	36
Tanins	0	9
Triterpènes	3,2	7

Tableau 30: Comparaison des pourcentages relatifs des familles

De plus, la comparaison des flavonoïdes présents dans les deux extraits montrent que ceux de la BG sont plus efficaces. En effet, la BG présente 23% de flavonoïdes soit 2,7 fois moins de flavonoïdes que la MA et pourtant l'activité de cette fraction est plus importante (Tableau 31). Néanmoins, les flavonoïdes de la MA présentent une efficacité équivalente dans les deux milieux. Une étude approfondie des différentes structures présentes dans ces extraits serait intéressante pour mieux interpréter ces résultats.

MA (8,1mg/L)		BG (4,5mg/L)	
ASTM	NaCl	ASTM	NaCl
83	85	60	94

Tableau 31: Comparaison des taux d'inhibition des flavonoïdes des plantes

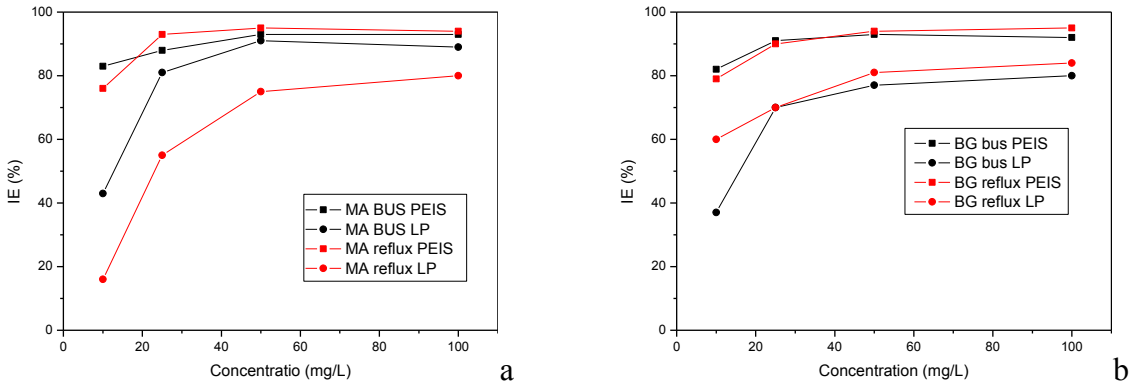


Figure 86: Comparaison des inhibitions en milieu ASTM (a) MA (b) BG

En milieu ASTM, la comparaison des inhibitions obtenues par les deux méthodes de calcul montre que, bien que les valeurs obtenues soient différentes, les tendances sont identiques (Figure 86). L'extrait de MA obtenu par BUS a des résultats plus concordants que ceux de l'extrait obtenu par reflux. Néanmoins, l'extrait de MA semble être intéressant dès 50mg/L car l'inhibition atteint un plateau. Concernant la BG, les résultats sont similaires pour les deux extraits et la plante semble efficace à partir d'une concentration de 25mg/L.

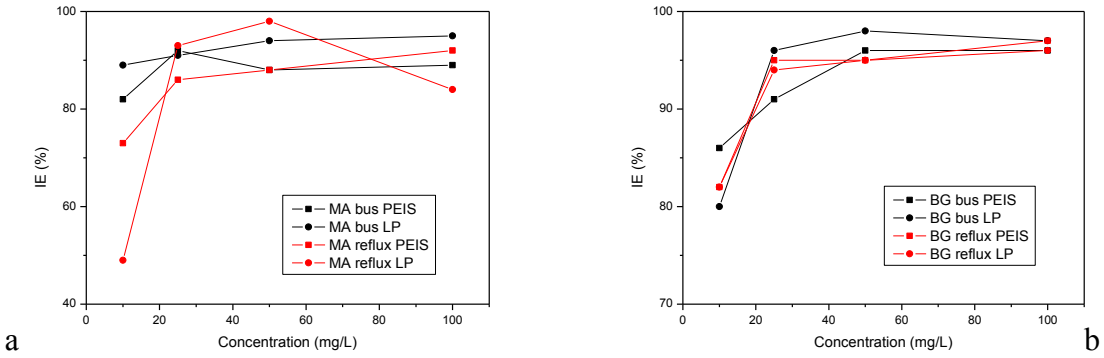


Figure 87: Comparaison des inhibitions en milieu NaCl (a) MA (b) BG

En milieu NaCl, la comparaison des inhibitions obtenues par les deux méthodes de calcul montre que les tendances et les valeurs obtenues sont similaires (Figure 87). L'extrait de MA obtenu par BUS a des résultats plus concordants que ceux de l'extrait obtenu par reflux. Néanmoins, l'extrait de MA semble être intéressant dès 25mg/L. Concernant la BG, les résultats sont similaires pour les deux extraits et la plante semble efficace dès la concentration de 25mg/L.

Au vu des résultats précédents, la BG semble être plus intéressante que la MA d'un point de vue d'un industriel car :

- ✓ Elle présente de meilleurs rendements,
- ✓ Le type d'extraction influence peu les rendements et les inhibitions,
- ✓ Elle présente de nombreuses molécules actives,
- ✓ C'est un arbre commun, d'une grande disponibilité,
- ✓ C'est un arbre déjà utilisé en menuiserie donc il serait possible de valoriser les déchets et les parties non utilisées car les essais exposés au cours de cette thèse ont été effectués sur les feuilles.

De plus, les résultats présentés au cours de cette thèse montrent que les extraits naturels de plantes, surtout utilisés en milieux acides, sont susceptibles de servir d'inhibiteurs de corrosion dans une plus large gamme de pH.

Les résultats obtenus ont également mis en évidence un processus dynamique. En milieu NaCl, les inhibiteurs semblent réagir avec les produits de corrosion du zinc au point de modifier la double couche formée ainsi que la couche de produits de corrosion. Une étude plus poussée de la surface est à envisager pour mieux comprendre ce mécanisme.

L'étude des plantes comme inhibiteurs de corrosion répond au besoin d'utiliser en corrosion des molécules moins toxiques pour l'homme et pour l'environnement. Néanmoins, bien que cette alternative semble intéressante, elle présente quelques inconvénients. En effet, l'utilisation de plantes impose le respect de leur taux de renouvellement pour ne pas provoquer la destruction de l'espèce.

Enfin, pour des applications industrielles à long termes, il faudra déterminer la durée de vie de l'extrait, c'est-à-dire le temps durant lequel celui-ci reste actif pour des applications anticorrosives.

REFERENCES

1. ONF. *Tout le portail ONF*. Available from: http://www.onf.fr.
2. Koch, GH, Brongers, MP, Thompson, NG, Virmani, YP, and Payer, JH, *Corrosion cost and preventive strategies in the United States*. 2002.
3. Béranger, G and Mazille, H, *Corrosion des métaux et alliages: mécanismes et phénomènes*. Lavoisier ed. 2002, Paris: Hermès Science Publications. 412.
4. Helmholtz, *On the modern development of Faraday's conception of electricity.* Journal of the Franklin Institute, 1881. **111**(6): p. 452-463.
5. Shapovalov, VL and Brezesinski, G, *Breakdown of the Gouy-Chapman Model for Highly Charged Langmuir Monolayers: Counterion Size Effect.* The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(20): p. 10032-10040.
6. Oldham, KB, *A Gouy-Chapman-Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008. **613**(2): p. 131-138.
7. Miomandre, F, Sadki, S, Audebert, P, Méallet-Renaud, R, and Amatore, C, *Electrochimie : des concepts aux applications _ cours, travaux pratiques et problèmes corrigés*. 2005, Paris: Paris : Dunod.
8. Mansfeld, F and Kenkel, JV, *An example of chemical corrosion.* Corrosion Science, 1976. **16**(9): p. 653-657.
9. Partyka, J and Lis, J, *Chemical corrosion of sanitary glazes of variable grain size composition in acid and basic aqueous solution media.* Ceramics International, 2011. **38**(1): p. 553-560.
10. Bondonno, A, von Holy, A, and Baecker, AAW, *Effects of Desulfovibrio and Thiobacillus biofilms on the corrosion of electroless nickel plated mild steel.* International Biodeterioration, 1989. **25**(4): p. 285-298.
11. Stipanicev, M, Turcu, F, Esnault, L, Schweitzer, EW, Kilian, R, and Basseguy, R, *Corrosion behavior of carbon steel in presence of sulfate-reducing bacteria in seawater environment.* Electrochimica Acta, 2013. **113**(0): p. 390-406.
12. Usher, KM, Kaksonen, AH, Cole, I, and Marney, D, *Critical review: Microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes.* International Biodeterioration & Biodegradation, 2014. **93**(0): p. 84-106.
13. Deng, W, Lin, P, Li, Q, and Mo, G, *Ultrafine-grained copper produced by machining and its unusual electrochemical corrosion resistance in acidic chloride pickling solutions.* Corrosion Science, 2013. **74**(0): p. 44-49.
14. Bouillette, J, *Protection de la surface de l'acier contre la corrosion - Généralités sur les moyens usuels de protection*. Collection "Aciers Français". Vol. Tome 1. 1992, Paris: OTUA. 40.
15. Dar, MA, *A review: Plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media.* Industrial Lubrication and Tribology, 2011. **63**(4): p. 227-233.
16. Constantin, F, *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*. 2011, INSA de Lyon: Lyon. p. 174.
17. Béranger, G and Mazille, H, *Corrosion et anticorrosion: pratique industrielle*. Lavoisier ed. 2002, Paris: Hermès Science Publications.
18. Faustin, M, Lebrini, M, Robert, F, and Roos, C, *Corrosion studies of C38 steel by alkaloids extract of a tropical plant type.* International Journal of Electrochemical Science, 2011. **6**(9): p. 4095-4113.
19. Nmai, CK, *Multi-functional organic corrosion inhibitor.* Cement and Concrete Composites, 2004. **26**(3): p. 199-207.

20. Aghzzaf, AA, Rhouta, B, Rocca, E, Khalil, A, and Steinmetz, J, *Corrosion inhibition of zinc by calcium exchanged beidellite clay mineral: A new smart corrosion inhibitor.* Corrosion Science, 2014. **80**(0): p. 46-52.
21. Lebrini, M, Robert, F, Lecante, A, and Roos, C, *Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from Oxandra asbeckii plant.* Corrosion Science, 2011. **53**(2): p. 687-695.
22. Lecante, A, Robert, F, Blandinières, PA, and Roos, C, *Anti-corrosive properties of S. tinctoria and G. ouregou alkaloid extracts on low carbon steel.* Current Applied Physics, 2011. **11**(3): p. 714-724.
23. Obi-Egbedi, NO, Obot, IB, and Umoren, SA, *Spondias mombin L. as a green corrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory.* Arabian Journal of Chemistry, 2010(0).
24. Abiola, OK and James, AO, *The effects of Aloe vera extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution.* Corrosion Science, 2010. **52**(2): p. 661-664.
25. Rahim, AA and Kassim, J, *Recent development of vegetal tannins in corrosion protection of iron and steel.* Recent Patents on Materials Science, 2008. **1**(3): p. 223-231.
26. Ji, G, Shukla, SK, Dwivedi, P, Sundaram, S, and Prakash, R, *Inhibitive effect of argemone mexicana plant extract on acid corrosion of mild steel.* Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011. **50**(21): p. 11954-11959.
27. Raja, P, Rahim, A, Osman, H, and Awang, K, *Inhibitive effect of Xylopia ferruginea extract on the corrosion of mild steel in 1M HCl medium.* International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2011. **18**(4): p. 413-418.
28. Zhou, X, Yang, H, and Wang, F, *Investigation on the inhibition behavior of a pentaerythritol glycoside for carbon steel in 3.5% NaCl saturated Ca(OH)2 solution.* Corrosion Science, 2012. **54**(0): p. 193-200.
29. Botineau, M, *Guide des plantes toxiques et allergisantes*. 2011, Périgeux: Belin. 240.
30. Bruneton, J, *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales*. Tec & Doc ed. Éditions techniques et documentation & Éditions médicales internationales, Paris, ed. Ed. 1999, France. 1122.
31. Pelletier, SW, *The nature and definition of an alkaloid.* Pelletier SW. John Wiley & Sons, NewYork, 1983: p. 1-31.
32. *Prenol.* Food and Cosmetics Toxicology, 1979. **17, Supplement**(0): p. 895.
33. Duelund, L, Amiot, A, Fillon, A, and Mouritsen, OG, *Influence of the Active Compounds of Perilla frutescens Leaves on Lipid Membranes.* Journal of Natural Products, 2012. **75**(2): p. 160-166.
34. Ying, B-P, Peiser, GD, Ji, Y-Y, Mathias, KM, Karasina, F, and Hwang, Y-S, *Structure-Activity Relationships of Phytotoxic Sesquiterpenoids from Canella winterana.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995. **43**(3): p. 826-829.
35. Vetter, W, Schröder, M, and Lehnert, K, *Differentiation of Refined and Virgin Edible Oils by Means of the trans- and cis-Phytol Isomer Distribution.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012. **60**(24): p. 6103-6107.
36. Acebey, L, Sauvain, M, Beck, S, Moulis, C, Gimenez, A, and Jullian, Vr, *Bolivianine, a New Sesterpene with an Unusual Skeleton from Hedyosmum angustifolium, and Its Isomer, Isobolivianine.* Organic Letters, 2007. **9**(23): p. 4693-4696.
37. Yang, L and Andersen, RJ, *Absolute Configuration of the Anti-inflamatory Sponge Natural Product Contignasterol.* Journal of Natural Products, 2002. **65**(12): p. 1924-1926.

38. Lutnaes, BF, Oren, A, and Liaaen-Jensen, S, *New C40-Carotenoid Acyl Glycoside as Principal Carotenoid in Salinibacter ruber, an Extremely Halophilic Eubacterium.* Journal of Natural Products, 2002. **65**(9): p. 1340-1343.
39. Suksaeree, J, Pichayakorn, W, Monton, C, Sakunpak, A, Chusut, T, and Saingam, W, *Rubber Polymers for Transdermal Drug Delivery Systems.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(2): p. 507-513.
40. Zeghad, N, *Etude du contenu polyphénolique de deux plantes médicinales d'intérêt économique (Thymus vulgaris, Rosmarinus officinalis) et évaluation de leur activité antibactérienne*, in *biologie végétale et écologie*. 2009, Université Mentouri: Constantine. p. 130.
41. Zhang, XG, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. 1996: Springer.
42. Souza, MEP, Ariza, E, Ballester, M, Rocha, LA, and Freire, CMA, *Comparative behaviour in terms of wear and corrosion resistance of galvanized and zinc-iron coated steels.* Matéria (Rio de Janeiro), 2007. **12**: p. 618-623.
43. CEFRACOR and Zinc, LCd. *Le Zinc et l'anticorrosion*. in *Zinc et Anticorrosion - Essais et Performances*. 1993. Saint-Ouen: Europe Media Duplication S.A.
44. Panagopoulos, CN, Georgiou, EP, and Markopoulos, C, *Corrosion and wear of zinc in various aqueous based environments.* Corrosion Science, 2013. **70**(0): p. 62-67.
45. Fiaud, C, Keddam, M, Kadri, A, and Takenouti, H, *Electrochemical impedance in a thin surface electrolyte layer. Influence of the potential probe location.* Electrochimica Acta, 1987. **32**(3): p. 445-448.
46. Keddam, M, Hugot-Le-Goff, A, Takenouti, H, Thierry, D, and Arevalo, MC, *The influence of a thin electrolyte layer on the corrosion process of zinc in chloride-containing solutions.* Corrosion Science, 1992. **33**(8): p. 1243-1252.
47. Kaesche, H, *The passivity of zinc in aqueous solutions of sodium carbonate and sodium bicarbonate.* Electrochimica Acta, 1964. **9**(4): p. 383-394.
48. Buschow, KHJ, *Encyclopedia of materials science and technology*. Vol. 11. 2001, Amsterdam London Paris [etc.]: Elsevier.
49. Bastos, AC, Ferreira, MGS, and Simoes, AM, *Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc.* Progress in Organic Coatings, 2005. **52**(4): p. 339-350.
50. Müller, B, *Corrosion inhibition of aluminium and zinc pigments by saccharides.* Corrosion Science, 2002. **44**(7): p. 1583-1591.
51. Li, MC, Royer, M, Stien, D, Lecante, A, and Roos, C, *Inhibitive effect of sodium eperuate on zinc corrosion in alkaline solutions.* Corrosion Science, 2008. **50**(7): p. 1975-1981.
52. Aramaki, K, *The inhibition effects of cation inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl.* Corrosion Science, 2001. **43**(8): p. 1573-1588.
53. Aramaki, K, *The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl.* Corrosion Science, 2001. **43**(3): p. 591-604.
54. Abd-El-Naby, BA, Abdullatef, OA, Abd-El-Gabr, AM, Shaker, MA, and Esmail, G, *Effect of some natural extracts on the corrosion of zinc in 0.5 M NaCl.* International Journal of Electrochemical Science, 2012. **7**(7): p. 5864-5879.
55. El-Etre, AY, Abdallah, M, and El-Tantawy, ZE, *Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract.* Corrosion Science, 2005. **47**(2): p. 385-395.
56. Deflorian, F, Fedel, M, Rossi, S, and Kamarchik, P, *Evaluation of mechanically treated cerium (IV) oxides as corrosion inhibitors for galvanized steel.* Electrochimica Acta, 2011. **56**(23): p. 7833-7844.

57. Prabhu, RA, Venkatesha, TV, Praveen, BM, Chandrappa, KG, and Abd Hamid, SB, *Inhibition Effect of Azadirachta indica, a Natural Product, on the Corrosion of Zinc in Hydrochloric Acid Solution.* Transactions of the Indian Institute of Metals, 2014.
58. Sobhi, M, *Marjoram extract as corrosion inhibitor for dissolution of zinc in 1.0 M HCl.* International Journal of Corrosion, 2013. **2013**.
59. Manamela, KM, Murulana, LC, Kabanda, MM, and Ebenso, EE, *Adsorptive and DFT studies of some imidazolium based ionic liquids as corrosion inhibitors for zinc in acidic medium.* International Journal of Electrochemical Science, 2014. **9**(6): p. 3029-3046.
60. Chemat, F, *Eco-extraction du végétal*. Technique et ingénierie. 2011, Paris: Dunod Usine nouvelle. 325.
61. Zhang, S, Chen, R, Wu, H, and Wang, C, *Ginsenoside extraction from Panax quinquefolium L. (American ginseng) root by using ultrahigh pressure.* Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2006. **41**(1): p. 57-63.
62. Arias, M, Penichet, I, Ysambertt, F, Bauza, R, Zougagh, M, and Rios, A, *Fast supercritical fluid extraction of low- and high-density polyethylene additives: Comparison with conventional reflux and automatic Soxhlet extraction.* The Journal of Supercritical Fluids, 2009. **50**(1): p. 22-28.
63. Biesaga, M, *Influence of extraction methods on stability of flavonoids.* Journal of Chromatography A, 2011. **1218**(18): p. 2505-2512.
64. Tan, SN, Yong, JWH, Teo, CC, Ge, L, Chan, YW, and Hew, CS, *Determination of metabolites in Uncaria sinensis by HPLC and GC-MS after green solvent microwave-assisted extraction.* Talanta, 2010. **83**(3): p. 891-898.
65. Mroczek, T, Głowniak, K, and Kowalska, J, *Solid–liquid extraction and cation-exchange solid-phase extraction using a mixed-mode polymeric sorbent of Datura and related alkaloids.* Journal of Chromatography A, 2006. **1107**(1-2): p. 9-18.
66. Jiang, Z, Liu, F, Goh, JJL, Yu, L, Li, SFY, Ong, ES, and Ong, CN, *Determination of senkirkine and senecionine in Tussilago farfara using microwave-assisted extraction and pressurized hot water extraction with liquid chromatography tandem mass spectrometry.* Talanta, 2009. **79**(2): p. 539-546.
67. Lu, Y, Ma, W, Hu, R, Dai, X, and Pan, Y, *Ionic liquid-based microwave-assisted extraction of phenolic alkaloids from the medicinal plant Nelumbo nucifera Gaertn.* Journal of Chromatography A, 2008. **1208**(1-2): p. 42-46.
68. Yan, R-Y, Wang, H-Q, Liu, C, Chen, R-Y, and Yu, D-Q, *Three new water-soluble alkaloids from the leaves of Suregada glomerulata (Blume) Baill.* Fitoterapia, 2011. **82**(2): p. 247-250.
69. Dai, J, Orsat, V, Vijaya Raghavan, GS, and Yaylayan, V, *Investigation of various factors for the extraction of peppermint (Mentha piperita L.) leaves.* Journal of Food Engineering, 2010. **96**(4): p. 540-543.
70. Teo, CC, Tan, SN, Yong, JWH, Hew, CS, and Ong, ES, *Evaluation of the extraction efficiency of thermally labile bioactive compounds in Gastrodia elata Blume by pressurized hot water extraction and microwave-assisted extraction.* Journal of Chromatography A, 2008. **1182**(1): p. 34-40.
71. Wang, Y, You, J, Yu, Y, Qu, C, Zhang, H, Ding, L, Zhang, H, and Li, X, *Analysis of ginsenosides in Panax ginseng in high pressure microwave-assisted extraction.* Food Chemistry, 2008. **110**(1): p. 161-167.
72. Pigerre, J, *Contribution au développement d'un dispositif utilisant les ultrasons pour qualifier la durabilité de systèmes de peintures sur support métallique : application aux tôles d'acier galvanisé prélaquées*, J.-L. Mansot, Editor. 2002, Université des Antilles et de la Guyane: Cayenne. p. 133.

73. Zhao, S and Baik, OD, *Application of ultrasound as pretreatment for extraction of podophyllotoxin from rhizomes of Podophyllum peltatum.* Ultrasonics Sonochemistry, 2011. **19**(1): p. 22-31.
74. Glisic, SB, Ristic, M, and Skala, DU, *The combined extraction of sage (Salvia officinalis L.): Ultrasound followed by supercritical CO2 extraction.* Ultrasonics Sonochemistry, 2010. **18**(1): p. 318-326.
75. Barbero, GF, Liazid, A, Palma, M, and Barroso, CG, *Ultrasound-assisted extraction of capsaicinoids from peppers.* Talanta, 2008. **75**(5): p. 1332-1337.
76. Chivate, MM and Pandit, AB, *Quantification of cavitation intensity in fluid bulk.* Ultrasonics Sonochemistry, 1995. **2**(1): p. S19-S25.
77. Costa, FSdO, Araujo Junior, CAd, Silva, EdJ, Bara, MTF, Lima, EM, Valadares, MC, and Marreto, RN, *Impact of ultrasound-assisted extraction on quality and photostability of the Pothomorphe umbellata extracts.* Ultrasonics Sonochemistry, 2011. **18**(5): p. 1002-1007.
78. Pai, SR, Nimbalkar, MS, Pawar, NV, and Dixit, GB, *Optimization of extraction techniques and quantification of Betulinic Acid (BA) by RP-HPLC method from Ancistrocladus heyneanus Wall. Ex Grah.* Industrial Crops and Products, 2011. **34**(3): p. 1458-1464.
79. Park, H-Y, Park, Y, Lee, Y, Noh, SK, Sung, E-G, and Choi, I, *Effect of oral administration of water-soluble extract from citrus peel (Citrus unshiu) on suppressing alcohol-induced fatty liver in rats.* Food Chemistry, 2011. **130**(3): p. 598-604.
80. Sivakumar, V, Anna, JL, Vijayeeswarri, J, and Swaminathan, G, *Ultrasound assisted enhancement in natural dye extraction from beetroot for industrial applications and natural dyeing of leather.* Ultrasonics Sonochemistry, 2009. **16**(6): p. 782-789.
81. Romanik, G, Gilgenast, E, Przyjazny, A, and Kamiński, M, *Techniques of preparing plant material for chromatographic separation and analysis.* Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 2007. **70**(2): p. 253-261.
82. Ballard, TS, Mallikarjunan, P, Zhou, K, and O'Keefe, S, *Microwave-assisted extraction of phenolic antioxidant compounds from peanut skins.* Food Chemistry, 2010. **120**(4): p. 1185-1192.
83. Cassel, E, Vargas, RMrF, Brun, GW, Almeida, DE, Cogoi, L, Ferraro, G, and Filip, R, *Supercritical fluid extraction of alkaloids from Ilex paraguariensis St. Hil.* Journal of Food Engineering, 2010. **100**(4): p. 656-661.
84. Wang, H, Lu, Y, Chen, J, Li, J, and Liu, S, *Subcritical water extraction of alkaloids in Sophora flavescens Ait. and determination by capillary electrophoresis with field-amplified sample stacking.* Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2010.
85. Puértolas, E, Cregenzan, O, Luengo, E, Alvarez, I, and Raso, J, *Pulsed-electric-field-assisted extraction of anthocyanins from purple-fleshed potato.* Food Chemistry, 2013. **136**(3-4): p. 1330-1336.
86. Sun, C and Liu, H, *Application of non-ionic surfactant in the microwave-assisted extraction of alkaloids from Rhizoma Coptidis.* Analytica Chimica Acta, 2008. **612**(2): p. 160-164.
87. Heredia, FJ, Francia-Aricha, EM, Rivas-Gonzalo, JC, Vicario, IM, and Santos-Buelga, C, *Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes I. pH effect.* Food Chemistry, 1998. **63**(4): p. 491-498.
88. Zheng, X, Zhang, X, Sheng, X, Yuan, Z, Yang, W, Wang, Q, and Zhang, L, *Simultaneous characterization and quantitation of 11 coumarins in Radix Angelicae Dahuricae by high performance liquid chromatography with electrospray tandem*

mass spectrometry. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2010. **51**(3): p. 599-605.
89. Xu, Q, Shen, Y, Wang, H, Zhang, N, Xu, S, and Zhang, L, *Application of response surface methodology to optimise extraction of flavonoids from fructus sophorae.* Food Chemistry, 2012(0).
90. Alonso-Diaz, MA, Torres-Acosta, JFJ, Sandoval-Castro, CA, and Hoste, H, *Comparing the sensitivity of two in vitro assays to evaluate the anthelmintic activity of tropical tannin rich plant extracts against Haemonchus contortus.* Veterinary Parasitology, 2011. **181**(2-4): p. 360-364.
91. Regasini, LO, Magela Vieira-Jasnior, G, Fernandes, DC, Da Silva Bolzani, V, Cavalheiro, AJ, and Siqueira Silva, DH, *Identification of triterpenes and sterols from Pterogyne Nitens (Fabaceae-Caesalpinioideae) using high-resolution gas chromatography.* Journal of the Chilean Chemical Society, 2009. **54**: p. 218-221.
92. Botosoa, J-A, *Purification et Caractérisation chimique et biologique des principes actifs des extraits de feuilles de Pechia madagascariensis (Apocynaceae)*, in *Biochimie Fondamentale et Appliquée*. 2010, Université d'Antananarivo.
93. Barchiche, CE, Rocca, E, and Hazan, J, *Corrosion behaviour of Sn-containing oxide layer on AZ91D alloy formed by plasma electrolytic oxidation.* Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(17): p. 4145-4152.
94. Rocca, E and Steinmetz, J, *Inhibition of lead corrosion with saturated linear aliphatic chain monocarboxylates of sodium.* Corrosion Science, 2001. **43**(5): p. 891-902.
95. Mathieu, S, Rapin, C, Hazan, J, and Steinmetz, P, *Corrosion behaviour of high pressure die-cast and semi-solid cast AZ91D alloys.* Corrosion Science, 2002. **44**(12): p. 2737-2756.
96. Flitt, HJ and Schweinsberg, DP, *Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions.* Corrosion Science, 2010. **52**(6): p. 1905-1914.
97. Lebrini, M, Robert, F, Lecante, A, and Roos, C, *Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from Oxandra asbeckii plant.* Corrosion Science, 2010. **53**(2): p. 687-695.
98. Pereira, MM, Jacome, R, Alcântara, A, Alves, RB, and Raslan, DS, *Alcaloides indolicos isolados de espécies do gênero Aspidosperma (Apocynaceae).* Quim Nova, 2007. **30**: p. 970-83.
99. Urrea, M, Ahond, A, Jacquemin, H, Kan, S-K, Poupat, C, Potier, P, and Janot, M-M, *Nouveaux alcaloïdes extraits des graines de Aspidosperma album (Vahl) R. Bent. (Apocynacées)*. 1978, Académie des sciences: Paris. p. p.63-67.
100. Royer, M, Herbette, G, Eparvier, V, Beauchêne, J, Thibaut, B, and Stien, D, *Secondary metabolites of Bagassa guianensis Aubl. wood: A study of the chemotaxonomy of the Moraceae family.* Phytochemistry, 2010. **71**(14-15): p. 1708-1713.
101. Royer, M, Rodrigues, AMS, Herbette, G, Beauchêne, J, Chevalier, M, Hérault, B, Thibaut, B, and Stien, D, *Efficacy of Bagassa guianensis Aubl. extract against wood decay and human pathogenic fungi.* International Biodeterioration & Biodegradation, 2012. **70**(0): p. 55-59.
102. Goutarel, R, Pais, M, Gottlieb, HE, and Wenkert, E, *13C nmr analysis of geissospermine and its indole alkaloid monomer fragments.* Tetrahedron Letters, 1978. **19**(14): p. 1235-1238.
103. Mbeunkui, F, Grace, MH, Lategan, C, Smith, PJ, Raskin, I, and Lila, MA, *In vitro antiplasmodial activity of indole alkaloids from the stem bark of Geissospermum vellosii.* Journal of Ethnopharmacology, 2012. **139**(2): p. 471-477.

104. Pettit, GR, Zhang, Q, Pinilla, V, Herald, DL, Doubek, DL, and Duke, JA, *Isolation and Structure of Gustastatin from the Brazilian Nut Tree Gustavia hexapetala.* Journal of Natural Products, 2004. **67**(6): p. 983-985.
105. Itokawa, H, Matsumoto, K, Morita, H, and Takeya, K, *Cytotoxic naphthoquinones from Mansoa alliacea.* Phytochemistry, 1992. **31**(3): p. 1061-1062.
106. Zoghbi, MdGaB, Oliveira, J, and Guilhon, GMSP, *The genus Mansoa (Bignoniaceae): a source of organosulfur compounds.* Revista Brasileira de Farmacognosia, 2009. **19**: p. 795-804.
107. LI, X-C, ELSOHLY, HN, WALKER, LA, and CLARK, AM, *Phenolic glycosides from Potalia amara.* Planta medica, 2005. **71**(10): p. 3.
108. Jakupovic, J, Grenz, M, Bohlmann, F, Wasshausen, DC, and King, RM, *Sesquiterpene lactones from Rolandra fruticosa.* Phytochemistry, 1989. **28**(7): p. 1937-1941.
109. Pan, L, Lantvit, DD, Riswan, S, Kardono, LBS, Chai, H-B, Carcache de Blanco, EJ, Farnsworth, NR, Soejarto, DD, Swanson, SM, and Kinghorn, AD, *Bioactivity-guided isolation of cytotoxic sesquiterpenes of Rolandra fruticosa.* Phytochemistry, 2010. **71**(5-6): p. 635-640.
110. Abdel-Kader, MS, Bahler, BD, Malone, S, Werkhoven, MCM, van Troon, F, Wisse, DJH, Bursuker, I, Neddermann, KM, Mamber, SW, and Kingston, DGI, *DNA Damaging Steroidal Alkaloids from Eclipta alba from the Suriname Rain Forest.* Journal of Natural Products, 2000. **63**(8): p. 1184-1184.
111. Milner, SE, Brunton, NP, Jones, PW, O'Brien, NM, Collins, SG, and Maguire, AR, *Bioactivities of Glycoalkaloids and Their Aglycones from Solanum Species.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011. **59**(8): p. 3454-3484.
112. Correia, SdJ, David, JP, and David, JM, *Constituintes das cascas de Tapirira guianensis (Anacardiaceae).* Quimica Nova, 2003. **26**(1): p. 36-38.
113. Correia, SdJ, DavidI, JM, Silva, EPd, David, JP, Lopes, LMX, and Guedes, MLS, *Flavonoides, norisoprenoides e outros terpenos das folhas de Tapirira guianensis.* Quimica Nova, 2008. **31**(8): p. 2056-2059.
114. Arruda, MSP, Fernandes, JB, Vieira, PC, Da Silva, MFDGF, and Pirani, JR, *Chemistry of Zanthoxylum rhoifolium: A new secofuroquinoline alkaloid.* Biochemical Systematics and Ecology, 1992. **20**(2): p. 173-178.
115. de Moura, NF, Ribeiro, HB, Machado, ECS, Ethur, EM, Zanatta, N, and Morel, AF, *Benzophenanthridine alkaloids from Zanthoxylum rhoifolium.* Phytochemistry, 1997. **46**(8): p. 1443-1446.
116. Nakayama, S, Kaji, T, Notoya, T, and Osakai, T, *Mechanistic study of the reduction of copper oxides in alkaline solutions by electrochemical impedance spectroscopy.* Electrochimica Acta, 2008. **53**(9): p. 3493-3499.
117. Rammelt, U and Reinhard, G, *On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes.* Electrochimica Acta, 1990. **35**(6): p. 1045-1049.
118. Harrington, SP and Devine, TM, *Analysis of Electrodes Displaying Frequency Dispersion in Mott-Schottky Tests.* Journal of The Electrochemical Society, 2008. **155**(8): p. C381-C386.
119. Van Schaftinghen, T, Le Pen, C, Terryn, H, and Hörzenberger, F, *Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel.* Electrochimica Acta, 2004. **49**(17-18): p. 2997-3004.
120. Zheludkevich, ML, Yasakau, KA, Poznyak, SK, and Ferreira, MGS, *Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy.* Corrosion Science, 2005. **47**(12): p. 3368-3383.

121. Mouanga, M and Berçot, P, *Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions; Part II: Electrochemical analyses.* Corrosion Science, 2010. **52**(12): p. 3993-4000.
122. Kunz, W, Lo Nostro, P, and Ninham, BW, *The present state of affairs with Hofmeister effects.* Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2004. **9**(1-2): p. 1-18.
123. Hoff, M, Cremers, G, Chevillotte, H, de Granville J.-J., Guérin V., and Molino J.-F. *Base de données botaniques Aublet2 de l'Herbier de Guyane française*. 2007; Available from: http://www.cayenne.ird.fr/aublet2.
124. Yamamoto, Y, Nishihara, H, and Aramaki, K, *Inhibition Mechanism of Sodium 3-n-Octylmercaptopropionate for Iron Corrosion in 0.5 M NaCl Solution.* Corrosion, 1992. **48**(8): p. 641-648.
125. Suedile, F, Robert, F, Roos, C, and Lebrini, M, *Corrosion inhibition of zinc by Mansoa alliacea plant extract in sodium chloride media: Extraction, Characterization and Electrochemical Studies.* Electrochimica Acta, 2013(0).
126. Aramaki, K, *Treatment of zinc surface with cerium(III) nitrate to prevent zinc corrosion in aerated 0.5 M NaCl.* Corrosion Science, 2001. **43**(11): p. 2201-2215.
127. Aramaki, K, *Synergistic inhibition of zinc corrosion in 0.5 M NaCl by combination of cerium(III) chloride and sodium silicate.* Corrosion Science, 2002. **44**(4): p. 871-886.
128. Lide, DR, *CRC handbook of chemistry and physics*. 2004: CRC press.
129. D'Alkaine, CV and Boucherit, MN, *Potentiostatic Growth of ZnO on Zn: Application of an Ohmic Model.* Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(10): p. 3331-3336.
130. Peulon, S and Lincot, D, *Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions.* Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(3): p. 864-874.
131. Muster, TH and Cole, IS, *The protective nature of passivation films on zinc: surface charge.* Corrosion Science, 2004. **46**(9): p. 2319-2335.
132. Orazem, ME, Pébère, N, and Tribollet, B, *Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data.* Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(4): p. B129-B136.
133. Musiani, M, Orazem, M, Tribollet, B, and Vivier, V, *Impedance of blocking electrodes having parallel cylindrical pores with distributed radii.* Electrochimica Acta, 2011. **56**(23): p. 8014-8022.
134. Hirschorn, B, Orazem, ME, Tribollet, B, Vivier, V, Frateur, I, and Musiani, M, *Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters.* Electrochimica Acta, 2010. **55**(21): p. 6218-6227.
135. Lorenz, WJ and Mansfeld, F, *Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods.* Corrosion Science, 1981. **21**(9-10): p. 647-672.
136. Markham, KR, *Techniques of flavonoid identification*. Vol. 31. 1982: Academic press London.
137. Volkova-Gugeshashvili, MI, Volkov, AG, and Markin, VS, *Adsorption at liquid interfaces: The generalized Frumkin isotherm and interfacial structure.* Russian Journal of Electrochemistry, 2006. **42**(10): p. 1073-1078.
138. Khamis, A, Saleh, MM, Awad, MI, and El-Anadouli, BE, *Enhancing the inhibition action of cationic surfactant with sodium halides for mild steel in 0.5M H_2SO_4.* Corrosion Science, 2013. **74**(0): p. 83-91.
139. Trabanelli, G, *Corrosion inhibitors*, in *Corrosion mechanism*, F. Mansfeld, Editor. 1987: New York, NY. p. 119.
140. McCafferty, E, *Introduction to Corrosion Science*, ed. Springer Science & Business Media. 2010: Springer. 302.

141. Trainor, TP, Brown Jr, GE, and Parks, GA, *Adsorption and Precipitation of Aqueous Zn(II) on Alumina Powders.* Journal of Colloid and Interface Science, 2000. **231**(2): p. 359-372.
142. Havsteen, BH, *The biochemistry and medical significance of the flavonoids.* Pharmacology & Therapeutics, 2002. **96**(2-3): p. 67-202.
143. Bentiss, F, Bouanis, M, Mernari, B, Traisnel, M, and Lagrenee, M, *Effect of iodide ions on corrosion inhibition of mild steel by 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole in sulfuric acid solution.* Journal of Applied Electrochemistry, 2002. **32**(6): p. 671-678.