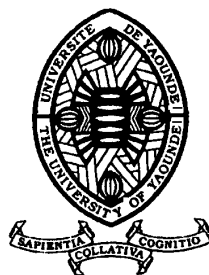


UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I  
THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

CENTRE DE RECHERCHE ET DE  
FORMATION DOCTORALE EN  
SCIENCE, TECHNOLOGIE  
ET GEOSCIENCES

POSTGRADUATE SCHOOL OF  
SCIENCE, TECHNOLOGY AND  
GEOSCIENCE



FACULTÉ DES SCIENCES  
FACULTY OF SCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE  
FORMATION DOCTORALE EN  
CHIMIE ET APPLICATIONS

RESEARCH AND POSTGRADUATE  
TRAINING UNIT IN CHEMISTRY  
AND APPLICATIONS

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE  
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUEE  
LABORATORY OF PHYSICAL AND ANALYTICAL APPLIED CHEMISTRY

**Optimisation des procédés d'inhibition  
de la corrosion électrochimique de  
l'acier C38 par des extraits d'alcaloïdes**

**THESE**

Rédigée et présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat /Ph.D en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option: Chimie Physique et Analytique Appliquée

Par:

**NGOUNE Bertrand**

Matricule : 04Z149

*Master en Chimie*



**Soutenue publiquement le 14 Septembre 2021 devant le Jury composé de :**

**Président :** **GHOGOMU Paul MINGO**, *Professeur*, Université de Yaoundé I,

**Rapporteur :** **NGAMENI Emmanuel**, *Professeur*, Université de Yaoundé I,

**Membres :** **NANSEU NJIKI Charles Péguy**, *Professeur*, Université de Yaoundé I,  
**DJOUFAC WOU MFO Emmanuel**, *Professeur*, Université de Yaoundé I,  
**NJANJA Evangéline** épouse **BETNGA**, *Maître de Conférences*,  
Université de Dschang.

**Année 2021**

UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I  
THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

CENTRE DE RECHERCHE ET DE  
FORMATION DOCTORALE EN  
SCIENCE, TECHNOLOGIE  
ET GEOSCIENCES

POSTGRADUATE SCHOOL OF  
SCIENCE, TECHNOLOGY AND  
GEOSCIENCE



FACULTÉ DES SCIENCES  
FACULTY OF SCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE  
FORMATION DOCTORALE EN  
CHIMIE ET APPLICATIONS

RESEARCH AND POSTGRADUATE  
TRAINING UNIT IN CHEMISTRY  
AND APPLICATIONS

## ATTESTATION DE CORRECTION DU MEMOIRE DE THESE DOCTORAT /Ph.D

Nous soussignés, **GHOGOMU Paul MINGO**, *Professeur*, (Président du Jury), **NGAMENI Emmanuel**, *Professeur*, (Rapporteur), **DJOUFAC WOUMFO Emmanuel**, *Professeur*, (Membre) et **NANSEU NJIKI Charles Péguy**, *Professeur*, (Membre), attestons que le travail intitulé : « **Optimisation des procédés d'inhibition de la corrosion électrochimique de l'acier C38 par des extraits d'alcaloïdes** » défendu le mardi 14 Septembre 2021 dans la salle Multimédia du Bloc Pédagogique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé 1 par **M NGOUNE Bertrand**, Matricule **04Z149** en vue de l'obtention du **Diplôme de Doctorat/Ph.D en Chimie** a été effectivement corrigée conformément aux recommandations du Jury.

En foi de quoi la présente attestation est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

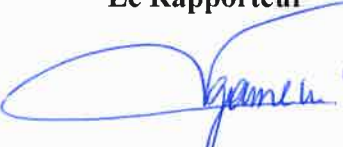
Fait à Yaoundé, le 30-M-2021

Le Jury :


Le Président

  
Pr **GHOGOMU**  
Paul MINGO

Le Rapporteur

  
Pr **NGAMENI**  
Emmanuel

Les Membres

  
Pr **NANSEU NJIKI**  
Charles Péguy

  
Pr **DJOUFAC WOUMFO**  
Emmanuel

# *DEDICACE*

*A ma défunte maman, Madjoukeng Régine*

*A mon grand frère Antoine Basso*

*A ma Chérie, Carine Eliane Ngako Djeukoua*

*A mes enfants, Leonora Stevia Ngoune kamadja, Nobel Christ Basso Ngoune, Aaron Freddy Ngako Ngoune et Darel Yanis Fotia Ngoune.*

# *REMERCIEMENTS*

Ce travail de thèse a été conçu et effectué au sein de l'équipe de recherche de Chimie Analytique du Laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquée (LCPAA) de l'Université de Yaoundé 1. Pour sa réalisation, j'ai bénéficié du soutien de plusieurs personnes (parfois inconscientes de leur apport) à qui je souhaite témoigner toute ma reconnaissance.

J'exprime mes profonds et sincères remerciements au Professeur Emmanuel Ngameni, Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université de Dschang et Chef de l'équipe de recherche de Chimie Analytique de l'Université de Yaoundé 1, pour m'avoir admis au sein de cette équipe, pour le fructueux encadrement de ce travail. Son sens de l'innovation, sa rigueur scientifique et sa bienveillance resteront pour moi des fondements d'inspiration et de motivation.

Un immense merci au Professeur Charles Peguy Nanseu Njiki pour ses qualités humaines exceptionnelles, le suivi de ce travail, ses conseils et surtout pour la belle ambiance qu'il a su installer au sein de l'équipe de recherche de Chimie Analytique.

Mes sincères remerciements aux Honorables Membres du Jury qui malgré leurs multiples occupations ont bien voulu accepter d'examiner ce travail afin de l'améliorer.

J'adresse un merci particulier au Docteur Martin Pengou pour son apport scientifique et social tout au long de ce travail, sa simplicité, son soutien inconditionnel et ses immenses et bénéfiques conseils.

Toute ma gratitude et mon admiration au Docteur Gustave Kenne Dedzo pour le soutien sans faille qu'il apporte à tous les chercheurs et surtout pour mon initiation à la recherche à travers les travaux de master, sa participation à ce travail à travers de très riches échanges et propositions scientifiques constructives, ses conseils et ses encouragements.

J'exprime toute ma reconnaissance au Docteur Djielé Patrice pour m'avoir orienté vers l'équipe de recherche de Chimie Analytique et pour son soutien durant la réalisation de ce travail.

Je suis très reconnaissant envers tous les enseignants chercheurs du LCPAA de l'Université de Yaoundé 1, pour toutes les connaissances et conseils reçus durant ma formation.

J'exprime mon plus grand respect au Docteur Charles Njine Bememba pour son dévouement, ses multiples aides et surtout pour sa proximité.

Je remercie vivement les Chercheurs de l'équipe de recherche Chimie Analytique en particulier le Professeur Claude Justin Kemmegne, les Docteurs : Hervé Tcheumi, Victor Tchieda, Jacques Njimou, Armand Yossa, Guy Tamne, Patrick Tchekwagep Seumo, Guy Piegang Ngassa, Jules Leuna Mabou, Bruno Boniface Nguelo, pour toutes les discussions scientifiques constructives et les multiples aides.

Un bravo à Blondel Ndounkeu avec qui nous avons commencé la thématique sur la corrosion et qui à travers la mobilité offerte par la Third World Academy of Sciences (TWAS) a réalisé des analyses microscopiques de surface entrant dans le cadre de ce travail.

Je tiens également à remercier mes camarades de promotion Jenna Yanké Mbokana, Blondel Tchatat Ndounkeu, Serge Kungo, Ariane Fozing, Aude Kameni et Leonel Fosso avec qui nous avons passé le plus de temps sur la paillasse et ceci dans une ambiance toujours chaleureuse.

Je témoigne mon approbation et mon soutien aux cadets Odilon Wanba, Armel Nouteza Megha, Baudelaire Mantangouo pour avoir accepté d'axer leurs recherches vers la corrosion des métaux malgré de nombreux obstacles et difficultés.

Je remercie chaleureusement tous mes camarades de laboratoire, particulièrement Beaufils Ngana Ngatchou, Firmin Tchoumi, Marie Sieugaing, Edwige Mouafo, Gilles Pouangam et tous les jeunes en Master pour l'ambiance fraternelle.

Mes profonds remerciements à tous les chercheurs du laboratoire des produits naturels et de synthèse des hétérocycles (LPNSH) de l'Université de Yaoundé 1, et en particulier à la doctorante Gertrude Melacheu Foudjo pour m'avoir orienté, accompagné durant l'extraction, l'isolation et la caractérisation des composés organiques.

Je dis merci à mes parents particulièrement à papa Antoine Basso, qui a toujours cru en moi et m'a toujours encouragé à aller de l'avant.

Je remercie chaleureusement tous les membres de ma famille, oncles, tantes, cousins et cousines, neveux et nièces pour leurs encouragements.

Je remercie mes fidèles compagnons Sabine Aissatou, Rodrigue Tanekeu, Gislain Djoufack et Raymond Tsagué pour les moments fraternels partagés et pour le soutien sans faille qu'ils m'ont apporté dans différentes circonstances.

A tous les proches, que j'aurais négligés ou offensés à cause du stress de ce travail de thèse, mais qui malgré tout continuent à me porter dans leur cœur, je vous dis infiniment merci.

Je ne saurai oublier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

# *TABLE DES MATIÈRES*

<i>DEDICACE</i> .....	<i>i</i>
<i>REMERCIEMENTS</i> .....	<i>ii</i>
<i>TABLE DES MATIÈRES</i> .....	<i>v</i>
<i>LISTE DES ABREVIATIONS</i> .....	<i>viii</i>
<i>LISTE DES FIGURES</i> .....	<i>ix</i>
<i>LISTE DES TABLEAUX</i> .....	<i>xi</i>
<i>LISTE DES SCHEMAS</i> .....	<i>xiii</i>
<i>LISTE DES IMAGES</i> .....	<i>xiv</i>
<i>RÉSUMÉ</i> .....	<i>xv</i>
<i>ABSTRACT</i> .....	<i>xvi</i>
<i>INTRODUCTION GÉNÉRALE</i> .....	<i>1</i>
<i>CHAPITRE 1/ SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE</i> .....	<i>4</i>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>4</b>
<b>1.1-CORROSION DES ACIERS</b> .....	<b>4</b>
1.1.1-Définition.....	4
1.1.2-Facteurs influençant la corrosion.....	4
1.1.3-Différents types de corrosion.....	5
1.1.4-Morphologie de la corrosion.....	11
<b>1.2-PROTECTION CONTRE LA CORROSION : APPLICATION DES INHIBITEURS ORGANIQUES</b> .....	<b>15</b>
1.2.1-Critère de choix d'un bon inhibiteur de corrosion .....	16
1.2.2-Domains d'utilisation des inhibiteurs organiques de corrosion .....	17
1.2.3-Mécanisme d'action des inhibiteurs organiques de corrosion .....	18
1.2.4-Différents types d'inhibiteurs organiques.....	25
<b>1.3- GENERALITE SUR LES ALCALOÏDES</b> .....	<b>29</b>
1.3.1-Définition, origine et classification.....	30
1.3.2-Méthode d'extraction et de purification des alcaloïdes .....	31
1.3.3-Rôles et applications des alcaloïdes.....	33

<b>CONCLUSION .....</b>	<b>34</b>
<b><i>CHAPITRE 2 / MATERIEL ET METHODOLOGIE.....</i></b>	<b>35</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>35</b>
<b>2.1- APPAREILLAGE ET REACTIFS CHIMIQUES .....</b>	<b>35</b>
2.1.1- Equipements utilisés .....	35
2.1.2-Dispositif électrochimique.....	36
2.1.3- Réactifs chimiques.....	38
<b>2.2- ETUDE DE QUELQUES PARAMETRES.....</b>	<b>39</b>
2.2.1– Influence de la concentration de l’inhibiteur .....	39
2.2.2-Influence de la température .....	39
<b>2.3- TECHNIQUES D’ETUDE DE LA CORROSION .....</b>	<b>39</b>
2.3.1- Techniques électrochimiques.....	40
2.3.2- Etude suivant la perte de masse .....	46
2.3.3- Analyse spectroscopique .....	47
2.3.4-Analyse de surface.....	48
<b>2.4-EXTRACTION ET CARACTERISATION DES EXTRAITS D’ALCALOÏDES.....</b>	<b>50</b>
2.4.1-Extraction des alcaloïdes totaux de <i>Rauvolfia macrophylla</i> STAPF.....	50
2.4.2- Révélation des alcaloïdes.....	52
<b>2.5- PREPARATION DES SOLUTIONS INHIBITRICES ET PROTOCOLE DES MESURES ELECTROCHIMIQUES.....</b>	<b>53</b>
2.5.1- Préparation des solutions .....	53
2.5.2-Chaîne des mesures électrochimiques .....	53
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>54</b>
<b><i>CHAPITRE 3 / RESULTATS ET DISCUSSION.....</i></b>	<b>55</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>55</b>
<b>3.1- EVALUATION DE L’ACTIVITE INHIBITRICE DES AERMS.....</b>	<b>55</b>
3.1.1-Extraction et caractérisation chimique des alcaloïdes. ....	55
3.1.2- Inhibition de la corrosion de l’acier C38 par les AERMS .....	57
3.1.3- Mécanisme d’inhibition : Processus de transfert de charge.....	72
3.1.4- Influence de la température .....	74
<b>3.2-EFFET SYNERGIQUE DES AERMS ET DES IONS IODURE SUR LA CORROSION DE L’ACIER C38 EN MILIEU H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.....</b>	<b>83</b>



3.2.1-Influence des inhibiteurs.....	84
3.2.2- Influence de la température sur la stabilité de l'effet synergique AERMS et KI .....	89
3.2.3-Mécanisme d'inhibition du KI et des AERMS.....	94
<b>3.3- ESSAIS ELECTROCHIMIQUES DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER C38 PAR LES ALCALOÏDES ISOLEES. ....</b>	<b>95</b>
3.3.1- Fractionnement et isolement des AERMS et essais électrochimiques. ....	96
3.3.2. Etude comparative des différentes techniques d'évaluation de l'activité inhibitrice de la Voacangine et mise en œuvre de l'approche spectroscopique. ....	102
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>110</b>
<b><i>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</i></b>	<b><i>111</i></b>
<b><i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</i></b>	<b><i>111</i></b>
<b><i>LISTE DES COMMUNICATIONS ET ARTICLES SCIENTIFIQUES TIREES DE CE TRAVAIL.....</i></b>	<b><i>I</i></b>
<b><i>ANNEXE.....</i></b>	<b><i>II</i></b>

## *LISTE DES ABREVIATIONS*

AERMS	:	alcaloïdes extraits de <i>Rauvolfia macrophylla</i> STAPF
AFNOR	:	agence française de la norme
ATR	:	attenuated Total Reflection
CPE	:	élément de phase constante
DMF	:	diméthyle formamide
DMSO	:	diméthylsulfoxyde
ECS	:	électrode au calomel saturé
EDX	:	energie dispersive X
EI	:	efficacité inhibitrice
ENH	:	électrode normale à hydrogène
FRA	:	frequency response analysis
GPES	:	general purpose electrochemical system
IRFT	:	infrarouge à transformée de Fourier
ISO	:	international organization for standardization
LCPAA	:	laboratoire de chimie physique et analytique appliquée
LPNSH	:	laboratoire des produits naturels et de synthèse des hétérocycles
MEB	:	microscopie électronique à balayage
PER	:	Perakine
PTFE	:	polytétrafluoroéthylène
RMS	:	<i>Rauvolfia macrophylla</i> STAPF
SIE	:	spectroscopie d'impédance électrochimique
THA	:	Tétrahydroalastonine
TWAS	:	third world academy of sciences
UV	:	ultra-violet

# *LISTE DES FIGURES*

<b>Figure 1</b> : Droite d'étalonnage pour la détermination de la concentration des ions fer (II). ..48	48
<b>Figure 2</b> : Aspect physique des écorces de tronc de RMS (A) et de la poudre d'alcaloïdes totaux (B). .....56	56
<b>Figure 3</b> : Réactivité des alcaloïdes (A juste après dépôt et B après séchage à l'étuve) sur une plaque chromatographique et dans une solution (C réactif de Dragendorff, D réactif de Dragendorff et alcaloïdes).....56	56
<b>Figure 4</b> : Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps dans (a) HCl 1 M et (b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M en absence et en présence des différentes concentrations des AERMS.....57	57
<b>Figure 5</b> : Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps dans (a) HCl 1 M et (b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M en absence et en présence des différentes concentrations des AERMS.....59	59
<b>Figure 6</b> : Diagramme de Nyquist de l'acier C38 dans les solutions (a) HCl 1 M et (b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M contenant différentes concentrations des AERMS. ....59	59
<b>Figure 7</b> : Courbes de polarisation linéaire de l'acier C38 obtenues dans (a) HCl 1 M et (b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M en absence et en présence des AERMS à différentes concentrations. ....62	62
<b>Figure 8</b> : Résistance de polarisation de l'acier C38 dans les solutions de HCl et de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en présence des AERMS : 5 mg/L ; 10 mg/L ; 25 mg/L ; 50 mg/L ; 100 mg/L et 200 mg/L. ....64	64
<b>Figure 9</b> : Vitesses de corrosion de l'acier C38 en absence et en présence des AERMS : 5 mg/L ; 10 mg/L ; 25 mg/L ; 50 mg/L ; 100 mg/L et 200 mg/L. ....66	66
<b>Figure 10</b> : Comparaison des efficacités inhibitrices obtenues à partir des courbes de polarisation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Concentrations des AERMS : 5 mg/L ; 10 mg/L ; 25 mg/L ; 50 mg/L ; 100 mg/L et 200 mg/L. ....67	67
<b>Figure 11</b> : Spectre IR de (a) Poudre d'alcaloïdes totaux de RMS et du Film de la surface de l'acier C38 après 03 heures d'immersion à 30 °C dans (b) HCl 1M + AERMS; (c) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + AERMS ; (d) HCl 1 M et (e) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M. ....68	68
<b>Figure 12</b> : Micrographies à 100 µm d'agrandissement de la surface de l'acier C38 associées aux spectres EDX correspondants effectuées dans différents milieux: (a) juste après polissage et après 3 h d'immersion dans (b) HCl 1 M ; (c) HCl 1 M + 100 mg/L AERMS; (d) H ..... 70	70
<b>Figure 13</b> : Diagramme de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1 M sans et avec 100 mg/L AERMS à différentes températures : (a) HCl 1 M ; (b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M; (c) HCl 1 M + 100 mg/l AERMS et (d) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + 100 AERMS..... 76	76
<b>Figure 14</b> : Influence de la température dans (a) HCl 1 M (b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M; (c) HCl 1 M + 100 mg/L AERMS et (d) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + 100 mg/L AERMS..... 78	78

<b>Figure 15 :</b> Droites d'Arrhenius permettant le calcul des énergies d'activation en absence et en présence des AERMS. Température : 30 °C ; 40 °C ; 50 °C et 60 °C. Concentration AERMS : 100 mg/L. ....	81
<b>Figure 16 :</b> Droites d'Arrhenius permettant le calcul de $\Delta H_a$ et $\Delta S_a$ en absence et en présence des AERMS. Température : 30 °C ; 40 °C ; 50 °C et 60 °C. Concentration AERMS : 100 mg/L. ....	82
<b>Figure 17 :</b> Diagrammes d'impédance de l'effet synergique des AERMS et des ions iodure en milieu $H_2SO_4$ 0,5 M (a) Nyquist ; (b) et (c) Bode. ....	85
<b>Figure 18 :</b> Courbe de polarisation de l'effet synergique des AERMS et des ions iodure en milieu $H_2SO_4$ 0,5 M. ....	87
<b>Figure 19 :</b> Désorption des inhibiteurs en milieu acide sulfurique lors de l'étude de l'effet synergique de l'extrait d'alcaloïdes totaux et des ions iodure. ....	88
<b>Figure 20 :</b> Effet de la température sur les diagrammes de Nyquist en milieux (a) $H_2SO_4$ 0,5 M et (b) $H_2SO_4$ 0,5 M + 1 mM KI + 100 mg/L AERMS. ....	89
<b>Figure 21 :</b> Courbes de polarisation de l'acier C38 obtenues à différentes températures : dans $H_2SO_4$ 0,5 M et $H_2SO_4$ 0,5 M + 1mM KI + 100 mg/L AERMS. ....	91
<b>Figure 22 :</b> Droite d'Arrhénius permettant la détermination (a) de l'énergie d'activation et (b) de la variation de l'enthalpie et de l'entropie d'activation en milieux $H_2SO_4$ 0,5 M et $H_2SO_4$ 0,5 M + 1 mM KI + 100mg/L AERMS. ....	93
<b>Figure 23 :</b> Structure chimique de la Tétrahydroalastonine. ....	97
<b>Figure 24 :</b> Structure chimique de PER. ....	98
<b>Figure 25 :</b> Comparaison des courbes de Nyquist pour l'acier C38 dans (a) HCl et (b) $H_2SO_4$ en présence de 10 mg/L des différents inhibiteurs. ....	99
<b>Figure 26 :</b> Comparaison des courbes de polarisation pour l'acier C38 dans (a) HCl et (b) $H_2SO_4$ en présence de 10 mg/L des différents inhibiteurs. ....	100
<b>Figure 27 :</b> Structure chimique de la Voacangine. ....	103
<b>Figure 28 :</b> Tracés de Nyquist (a), Bode (b) et (c) pour l'acier C38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de Voacangine. ....	104
<b>Figure 29 :</b> Courbes de polarisation pour l'acier C38 obtenues dans HCl 1 M à différentes concentrations de la Voacangine. ....	106
<b>Figure 30 :</b> Spectres UV-visibles (a) et taux de corrosion (b) de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans du HCl 1 M en l'absence puis en présence d'inhibiteur. ....	108
<b>Figure 31:</b> Efficacités inhibitrices obtenues suivant les différentes techniques d'analyse. ..	109

# *LISTE DES TABLEAUX*

<b>Tableau I :</b> Domaine d'existence des biofilms [64].	7
<b>Tableau II :</b> Composition chimique de l'acier C38 [29].	37
<b>Tableau III :</b> Réactifs chimiques utilisés.	39
<b>Tableau IV :</b> Paramètres d'impédance électrochimique pour l'acier C38 dans HCl 1 M et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M en l'absence et en présence des AERMS.	61
<b>Tableau V :</b> Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier C38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M et HCl 1 M avec addition des AERMS à différentes concentrations.	63
<b>Tableau VI :</b> Attribution des bandes de vibrations présentes sur le spectre IR [126].	68
<b>Tableau VII :</b> Paramètres d'impédance électrochimiques de l'acier C38 dans HCl 1 M sans et avec 100 mg/L AERMS à différentes températures.	76
<b>Tableau VIII :</b> Paramètres d'impédance électrochimiques de l'acier C38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M sans et avec 100 mg/L AERMS à différentes températures.	77
<b>Tableau IX :</b> Paramètres électrochimiques de l'acier C38 dans HCl 1 M sans et avec 100 mg/L AERMS à différentes températures.	79
<b>Tableau X :</b> Paramètres électrochimiques de l'acier C38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M sans et avec 100 mg/L AERMS à différentes températures.	80
<b>Tableau XI :</b> Paramètres thermodynamiques de l'acier C38 dans HCl 1 M et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M en absence et en présence de 100 mg/L AERMS.	82
<b>Tableau XII :</b> Paramètres d'impédance électrochimiques de l'effet synergique de l'extrait d'alcaloïdes totaux et de l'ion iodure en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M.	86
<b>Tableau XIII :</b> Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice associée aux différentes courbes.	87
<b>Tableau XIV :</b> Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier C38 en fonction de la température dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + 1mM KI + 100 mg/L AERMS obtenus suivant les diagrammes de Nyquist.	90
<b>Tableau XV :</b> Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier C38 en fonction de la température dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M en absence puis en présence de KI 1 mM + AERMS 100 mg/L.	92
<b>Tableau XVI :</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'extrait d'alcaloïdes sur l'acier C38 en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + 1 mM KI + 100 mg/L AERMS.	93
<b>Tableau XVII :</b> Paramètres SIE de l'acier C38 dans des solutions de HCl 1 M et de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M en l'absence et en présence des AERMS, THA et PER.	99

<b>Tableau XVIII</b> : Paramètres de polarisation de l'acier C38 dans HCl 1 M et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M en absence et en présence des AERMS, THA et PER.....	100
<b>Tableau XIX</b> : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier C38 dans HCl 1 M en l'absence puis en présence de la Voacangine.....	105
<b>Tableau XX</b> : Paramètres potentiodynamiques pour l'acier C38 dans HCl 1 M à différentes concentrations de la Voacangine. ....	107

# *LISTE DES SCHEMAS*

<b>Schéma 1</b> : Interactions entre le matériau, le milieu et les micro-organismes dans les phénomènes de biocorrosion.....	7
<b>Schéma 2</b> : Diagramme potentiel pH du Fer et de l'eau. ....	9
<b>Schéma 3</b> : Mécanisme de la corrosion électrochimique du fer en milieu acide [64]. ....	10
<b>Schéma 4</b> : Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion. ....	15
<b>Schéma 5</b> : Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique (a), anodique (b) et mixte (c) [110]. ....	19
<b>Schéma 6</b> : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique : (a) adsorption simple par l'extrémité hydrophile, (b) chélation de surface, (c) pontage de surface et (d) adsorption en multicouche [11] .....	21
<b>Schéma 7</b> : Structure chimique d'un alcaloïde vrai : la Tryptamine.....	30
<b>Schéma 8</b> : Structure chimique d'un proto-alcaloïde: E - Phédrine.....	31
<b>Schéma 9</b> : Structure chimique d'un pseudo-alcaloïde: la Capsaïcine (extrait du piment). ...	31
<b>Schéma 10</b> : Dispositif électrochimique à trois électrodes plongées dans une solution électrolytique.....	36
<b>Schéma 11</b> : Comportement du potentiel de corrosion d'un acier en milieu agressif. ....	40
<b>Schéma 12</b> : Détermination des paramètres électrochimiques de corrosion suivant la méthode de Tafel. ....	42
<b>Schéma 13</b> : Circuit électrique équivalent à l'interface métal-solution d'une réaction redox en absence de gradient de concentration. ....	44
<b>Schéma 14</b> : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Bode. ....	45
<b>Schéma 15</b> : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist d'un circuit RC parallèle. La flèche indique le sens des fréquences croissantes. ....	46
<b>Schéma 16</b> : Procédure d'extraction des alcaloïdes totaux. ....	52
<b>Schéma 17</b> : Circuits électriques utilisés pour simuler les courbes d'impédances électrochimiques dans les solutions de (a) HCl et de (b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . ....	60
<b>Schéma 18</b> : Processus interfacial électrode-solution. ....	72
<b>Schéma 19</b> : Illustration du mécanisme d'adsorption des AERMS à la surface de l'acier en milieu H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M en présence des ions iodure. ....	94
<b>Schéma 20</b> : Protocole de fractionnement des alcaloïdes totaux de RMS. ....	96
<b>Schéma 21</b> : Circuit équivalent utilisé pour ajuster les données SIE de l'acier C38 dans HCl 1 M en absence puis en présence de la Voacangine. ....	104

## *LISTE DES IMAGES*

<b>Image 1</b> : Morphologie de la corrosion du fer par piqûre suivant un microscope électronique à transmission [69].....	12
<b>Image 2</b> : Morphologie de la corrosion caverneuse du fer suivant un microscope électronique à transmission [71].....	13
<b>Image 3</b> : Morphologie de la corrosion intergranulaire du fer suivant un microscope électronique à transmission [72]. .....	13
<b>Image 4</b> : Morphologie de la corrosion galvanique d'un acier suivant un microscope électronique à transmission [75]. .....	14
<b>Image 5</b> : Photographie de la surface de l'acier C38 après le prétraitement.....	37
<b>Image 6</b> : Photographie de l'évaporateur rotatif utilisé pour l'extraction des alcaloïdes. ....	51



## RESUME

Ce travail porte dans un premier temps sur l'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans des solutions de HCl 1 M et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M par des extraits d'alcaloïdes suivant les techniques électrochimiques, analyse de surface et dans un second temps à la mise en pratique de la technique spectroscopique pour l'étude de la corrosion en milieu HCl 1 M. Pour y parvenir, les alcaloïdes ont été extraits puis caractérisés suivant les techniques chimiques appropriées. Il ressort des résultats obtenus que l'inhibition de la corrosion de l'acier s'est faite par adsorption des alcaloïdes extraits de *Rauvolfia macrophylla* STAPF (AERMS) sur la surface de l'acier en raison des groupes fonctionnels actifs présents sur les molécules. Les AERMS agissent comme un inhibiteur de corrosion mixte dans la solution de HCl et comme un inhibiteur cathodique dans celle de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. L'ajout des ions iodure en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> améliore l'adsorption des molécules d'alcaloïdes en réduisant la surface active de l'électrode et en diminuant la vitesse de corrosion. L'efficacité inhibitrice est passée de 90 % à 96 % à température ambiante pour une concentration 100 mg/L des AERMS + 1 mM de KI. Cette efficacité est restée élevée lorsque la température a été portée à 40 °C; 50 °C et 60 °C. Pour la détermination du mécanisme d'inhibition, deux alcaloïdes purs (Tétrahydroalastonine (THA) et Perakine (PER)) ont été quantitativement isolés des AERMS, et leurs propriétés anticorrosives pour l'acier C38 dans les solutions de HCl 1 M et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M ont été évaluées. THA a montré la plus grande efficacité tandis que la performance de PER était moins importante par rapport à l'extrait. Cela confirme que l'efficacité des AERMS est le résultat de l'action complémentaire des composés chimiques présents dans l'extrait. Pour terminer, la Voacangine, un alcaloïde comportant un atome d'azote basique encombré a été étudié comme inhibiteur de la corrosion de l'acier dans la solution de HCl 1 M. L'étude a été réalisée selon une approche comparative impliquant plusieurs méthodes indépendantes (analyse spectroscopique, impédance électrochimique, polarisation potentiodynamique et mesures de perte de masse) afin de renforcer la validité des résultats. Tous les résultats obtenus se sont révélés être en accord étroit les uns avec les autres. L'analyse spectroscopique peut donc permettre d'évaluer la corrosion d'un acier en solution acide. Les résultats intéressants obtenus sont la preuve que les alcaloïdes sont de bons inhibiteurs de corrosion de l'acier C38 dans les solutions acides contenant des halogénures.

**Mots clés :** Acier C38, corrosion, alcaloïdes, adsorption, synergie, analyse spectroscopique.

# *ABSTRACT*

In this work, alkaloids extract was studied as the corrosion inhibitor for C38 steel in 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using electrochemical and surface analysis and the application of spectroscopic technique for study corrosion in 1 M HCl medium. To achieve this study, the alkaloids were extracted and characterized using appropriate chemical techniques. The corrosion inhibition was efficient and proceeds via adsorption of AERMS on the steel surface due to the active functional groups present in the molecules. AERMS acts as a mixed inhibitor in HCl and as a cathodic inhibitor in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> corrosive medium, the presence of iodides improves the adsorption of the alkaloid molecules by reducing the surface charge of the electrode and thus substantially decreases the corrosion rate. The inhibition efficiency increased from 90 % to 96 % at room temperature for AERMS 100 mg/L + 1 mM KI. This efficiency remained high for temperatures 40 °C; 50 °C and 60 °C. For the determination of the inhibition mechanism, two pure alkaloids (Tetrahydroalstonine (THA) and Perakine (PER)) were quantitatively isolated from AERMS, and their anticorrosive properties for C38 steel in 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> were evaluated. THA showed the highest efficiency while the performance of PER was less important compared to the extract. This confirms that the efficiency of AERMS was the result of the complementary action of the chemical compounds present in the extract. Finally, the plant alkaloid Voacangine with a hindered basic nitrogen atom was examined as an inhibitor of corrosion of steel in 1 M HCl. The study was carried out using a comparative approach where several independent methods (spectroscopic solution analysis, electrochemical impedance, potentiodynamic polarisation and mass loss measurements) were performed in order to strengthen the validity of the results. All the findings revealed to be in close agreement with each other. The spectroscopic solution analysis can be used to evaluate the corrosion of the steel in acid solution. The obtained interesting results confirmed that the alkaloids are good corrosion inhibitors for C38 steel in acid solutions when these contain halides ions.

**Keywords:** C38 steel, corrosion, alkaloids, adsorption, synergy, spectroscopic analysis.

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

Parmi les matériaux utilisés par l'homme, les alliages métalliques se distinguent par un ensemble de propriétés avantageuses: bonne ductilité, résistance élevée à la traction, résistance à haute température, forte conductivité électrique et thermique ... [1,2]. Cependant leur instabilité au contact de certains milieux agressifs conduit à la diminution de leur résistance à la corrosion et occasionne dans les industries qui les utilisent, d'importants problèmes techniques, économiques, voire écologiques [3,4]. Il s'agit principalement de l'arrêt de production, du remplacement des pièces corrodées, des accidents et risques de pollution...[5-7]. Les travaux de Ossai, et al en 2015 [8] montrent que les problèmes de corrosion coutent environ 2,2 millions de dollars à l'économie mondiale (3,0 % du produit intérieur brut). Les industries pétrolières, gazières et pétrochimiques, enregistrent à elles seules une perte totale d'un million de dollars, soit 45% de ce montant. La corrosion détruit près d'un quart de la production annuelle d'acier, ce qui représente environ 10 millions de tonnes d'acier par an ou encore 5 tonnes par seconde [2].

Dans le souci de réduire la proportion des métaux détruite par la corrosion, les centres de recherche spécialisés déploient des efforts communs depuis plusieurs années [9]. La protection des métaux, en plus d'intégrer une bonne connaissance des causes de la corrosion et une meilleure application des techniques, doit être envisagée dès la phase de conception du système dans lequel ils seront utilisés [10,11]. A cet égard, les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection des métaux. Ils présentent l'originalité d'être le moyen unique d'intervention à partir du milieu corrosif, et représente une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse [12]. L'intérêt porté sur ces inhibiteurs de corrosion est qu'ils agissent à l'interface créée par les produits de corrosion entre le métal et la solution aqueuse agressive. Leur interaction avec la surface du métal corrodé conduit généralement à une modification du mécanisme électrochimique au niveau de la double couche ou de la surface disponible [13]. Les nombreuses études consacrées depuis une cinquantaine d'années aux inhibiteurs de corrosion ont abouti à proposer des composés ou des mélanges de composés. Aujourd'hui, les inhibiteurs recherchés doivent être compatibles avec les prescriptions liées à la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation [11,14,15]. En milieu humide et plus précisément dans les solutions fortement acides, la mise au point des inhibiteurs de corrosion de l'acier remplissant les conditions suscitées reste un défi majeur à relever, notamment pour les procédés tels que le décapage de ces derniers [10].

Récemment, de nombreux travaux ont été effectués sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux en milieu acide par des extraits de plantes [11,16,17]. Les extraits d'alcaloïdes y sont bien représentés. Leur efficacité est attribuée à la présence d'une part des hétéroatomes (O, N) et d'autre part des cycles benzéniques dans leurs structures [18–21]. Les hétéroatomes peuvent s'associer avec le fer (II) issu de la corrosion de l'acier. En formant des complexes à la surface du métal, ils servent de barrière aux agents agressifs [22–25]. La taille, les fonctionnalités et la géométrie des molécules sont des paramètres déterminants qui influent sur leurs performances en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Enfin, les extraits d'alcaloïdes sont accessibles, renouvelables, hautement biodégradables, disponibles et surtout non toxiques pour l'environnement [11,18,26].

En 2011, Lebreni et al [18] ont rapporté l'effet des alcaloïdes extraits de la plante *Oxandraasbeckii* sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1 M. A la suite de ce travail, plusieurs autres auteurs à l'instar de Raja et al [27], Chevalier et al [28], Faustin et al [29] se sont intéressés à plusieurs autres extraits d'alcaloïdes. Ils avaient pour objectifs de proposer des alcaloïdes présentant une meilleure efficacité inhibitrice vis à vis de la corrosion de l'acier en milieu HCl et de formuler un mécanisme d'inhibition. L'ensemble des résultats obtenus est plein de promesses et constitue une avancée remarquable. Cependant, l'on constate qu'en dépit de tous les progrès effectués dans le domaine de l'inhibition, la corrosion continue malgré tout de causer un grand nombre de dommages dans plusieurs domaines. On reste par exemple confronté aux problèmes tels que:

- la grande concentration des inhibiteurs pour une faible efficacité inhibitrice,
- la diminution de l'efficacité inhibitrice avec la température,
- la complexité du mécanisme d'inhibition, etc.

Ces limitations seraient dues d'une part à l'incompatibilité entre certains inhibiteurs, les métaux et les milieux agressifs et, d'autre part, à la complexité et la spécificité des phénomènes de corrosion rencontrés. A l'état actuel de la recherche, peu de travaux rapportent les applications des extraits d'alcaloïdes avec une bonne efficacité inhibitrice et stable à haute température en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Certains travaux récemment effectués montrent que la stratégie utilisée par certains chercheurs pour améliorer l'adsorption des composés organiques purs à l'interface métal-solution consiste à associer à ceux-ci des ions iodure [30–33]. Toutefois, aucune étude ne présente l'amélioration de l'efficacité inhibitrice des extraits d'alcaloïdes en milieu acide et précisément en milieu acide sulfurique. C'est donc l'un des fondements de ce travail. De plus, il ressort également que la complexité du mécanisme d'oxydation des métaux nécessite l'utilisation de nouvelles techniques pour

décélérer la dégradation de ces métaux. Ainsi, l'analyse par spectroscopie va pour la toute première fois être utilisée pour évaluer la vitesse de corrosion de l'acier.

Le Cameroun de par sa situation géographique et la variété de son climat, possède une diversité de plantes dont plusieurs ont fait l'objet d'une étude remarquable de leurs propriétés curatives ou préventives avec une identification précise des composés actifs [34]. Toutefois leurs propriétés anticorrosives restent mal connues. C'est fort de ces constats que nous nous proposons d'étudier dans ce travail, l'action inhibitrice des alcaloïdes extraits de quelques plantes camerounaises sur la corrosion de l'acier C38 dans des solutions de HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le manuscrit est divisé en trois chapitres:

Le premier chapitre est consacré à une revue de la littérature sur le phénomène de corrosion, les moyens de protection et les inhibiteurs organiques de corrosion, avec un accent particulier sur les alcaloïdes en milieu acide.

Le second chapitre ressort les principales techniques électrochimiques, les méthodes de caractérisation mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées pour évaluer l'inhibition de la corrosion de l'acier C38.

Le troisième chapitre présente et discute les résultats obtenus lors de l'étude des alcaloïdes comme inhibiteurs de corrosion de l'acier C38 dans les solutions de HCl 1 M et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M au travers de diverses techniques électrochimiques et des analyses de surface. Il est subdivisé en trois parties : l'investigation du comportement de l'acier C38 en absence et en présence des alcaloïdes extraits de *Rauvolfia macrophylla* STAPF (AERMS), l'effet synergique des ions iodure et des AERMS en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, et enfin l'essai de l'inhibition de l'acier par quelques alcaloïdes isolés.

*CHAPITRE 1/ SYNTHÈSE*  
*BIBLIOGRAPHIQUE*

## **INTRODUCTION**

Les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers sont très sollicités dans divers domaines d'activité. Malheureusement, ils sont exposés à la corrosion lorsqu'ils sont mis en contact avec des atmosphères humides, des sols ou des solutions plus ou moins agressives [2,4,35]. A ce jour, les mécanismes de corrosion restent très complexes et les méthodes de traitement utilisées n'apportent toujours pas des résultats définitifs. Cette étude bibliographique présente l'état actuel des connaissances disponibles sur les facteurs influençant la corrosion, les mécanismes connus et les différentes méthodes de contrôle et de protection exploitées.

### **1.1-CORROSION DES ACIERS**

L'acier est un alliage métallique constitué principalement de fer et de carbone (dans des proportions comprises entre 0,02 % et 2 % en masse de carbone) qui, suite à des traitements mécaniques ou thermiques, peut présenter des propriétés extrêmement variées [36,37]. De nos jours, concevoir un acier revient non seulement à s'assurer qu'il présentera des propriétés d'usage, mais également une durée d'utilisation satisfaisante. Cette durée de vie est souvent limitée par les interactions avec l'environnement pouvant déboucher sur sa corrosion [3].

#### **1.1.1-Définition**

La corrosion est un phénomène d'oxydation interfaciale irréversible entre un métal et les agents agressifs du milieu environnant, entraînant des modifications des propriétés du métal et susceptible de conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant et du système technique dont l'ensemble métal - environnement font partie [2,38]. C'est en fait, le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate etc, plus stable dans le milieu corrosif [2].

Le phénomène de corrosion naît avec la découverte des matériaux métalliques et se développe à cause de différents facteurs.

#### **1.1.2-Facteurs influençant la corrosion**

La perception de la corrosion dépend d'un grand nombre de facteurs en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres [39–41]. On distingue :

- les facteurs liés aux milieux corrosifs : il s'agit principalement de la nature des agents agressifs, de la concentration des réactifs, de la teneur en dioxygène, du pH du milieu, de la température et de la pression ;



- les facteurs métallurgiques : la composition de l'alliage, les procédés d'élaboration, les impuretés, les traitements thermiques et mécaniques ;
- les facteurs définissant les conditions d'emploi : l'état de surface, la forme des pièces, l'emploi des inhibiteurs et les procédés d'assemblage ;
- les facteurs dépendant du temps : le vieillissement, les tensions mécaniques, la modification des revêtements protecteurs [10].

Sous l'influence de l'ensemble de ces facteurs, la corrosion peut se manifester de deux façons très différentes en fonction de la matérialité du phénomène.

La perception courante, est l'apparition de la rouille sur des objets métalliques divers qui ont séjourné longtemps dans l'atmosphère agressive. On peut citer certains milieux industriels, les milieux marins, etc [42,43]. En présence de fer ou d'un alliage métallique à base de fer, les produits de la corrosion encore appelés rouilles ont une couleur rougeâtre d'oxyde de fer. Cette rouille ne peut cependant pas provoquer un ralentissement de la réaction de corrosion [44–46]. La seconde perception est celle obtenue lorsqu'un échantillon de métal est immergé dans une solution aqueuse très agressive comme un acide concentré. Si le récipient est assez grand et la quantité d'acide suffisante par rapport à celle de l'échantillon, le métal va totalement s'oxyder car les produits de corrosion ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2$  et le dépôt d'autres composés) influencent peu la vitesse de corrosion [29,47,48]. Les facteurs suscités définissent chacun un type de corrosion.

### **1.1.3-Différents types de corrosion**

Le milieu et la nature des agents corrosifs (réactifs mis en jeu) permettent de distinguer trois types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion biochimique et la corrosion électrochimique [49].

#### **1.1.3.1-Corrosion chimique**

La corrosion chimique est la dégradation lente des métaux par des agents oxydants de l'air en phase gazeuse. Elle se produit en absence d'eau et sous l'effet de contraintes mécaniques, aussi bien à température ambiante qu'à haute température [50,51]. Au cours de la réaction, les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques. Il s'ensuit un transfert de charge électronique qui s'accompagne de la formation d'une couche d'oxyde superficielle [10]. Pour qu'un métal s'oxyde entièrement, il faudrait que la diffusion de l'oxygène se fasse dans la couche d'oxyde. Ceci n'est pas toujours le cas pour certains métaux tels que le chrome et

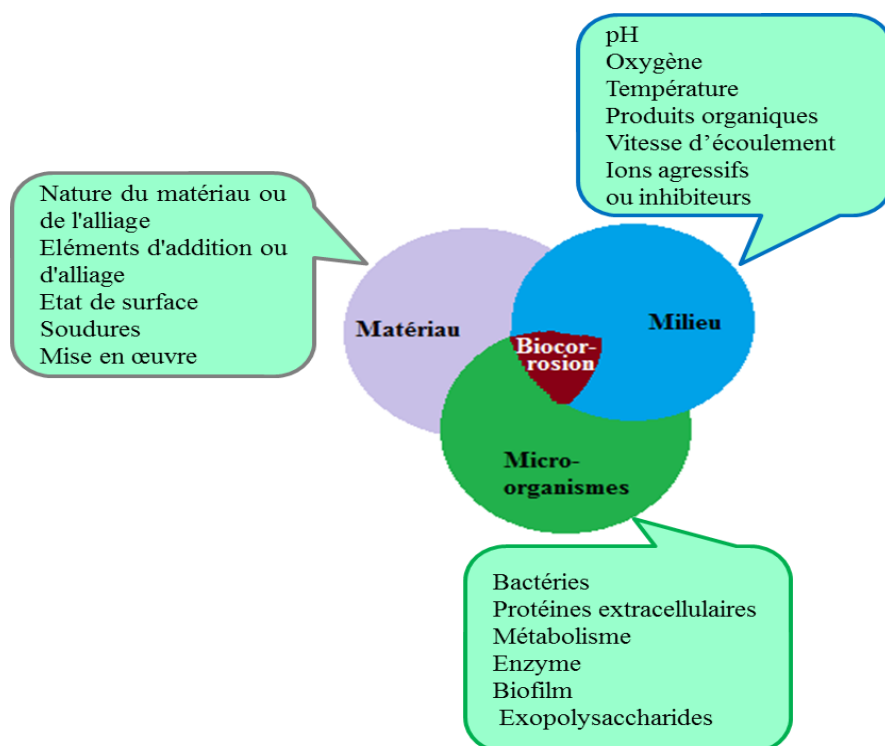
l'aluminium car les couches d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [52,53] et d'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [54,55] qui se forment de façon naturelle sont imperméables et donc fortement protectrices.

Les couches de rouilles formées lors du processus de corrosion sèche contiennent une partie intérieure (adjacente du métal) relativement dense, formée de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et de phases amorphes du  $\text{FeOOH}$ , ainsi qu'une partie extérieure poreuse, principalement constituée de lépidocrocite ( $\gamma\text{FeOOH}$ ) et de goethite ( $\alpha\text{FeOOH}$ ). Toutes les couches protectrices ne sont cependant pas efficaces : des fissurations, des déformations et des décollements peuvent entraîner l'oxydation du métal et la formation d'une nouvelle couche ou la progression de la couche d'oxyde préalablement formée [56].

### **1.1.3.2-Corrosion biochimique**

La corrosion biochimique encore appelée biocorrosion, corrosion microbienne ou corrosion bactérienne est un phénomène induit par les micro-organismes [57,58]. Elle rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme [59,60]. La spécificité de cette forme de corrosion est principalement liée au biofilm. En effet, tout matériau métallique immergé en milieu non stérile se recouvre d'un film biologique constitué de substances organiques et de micro-organismes : c'est le biofilm qui modifie fortement les caractéristiques de l'interface métal/solution. Les bactéries jouent un rôle primordial car ils créent des conditions favorables à l'établissement du phénomène de corrosion ou encore accélèrent le processus déjà établi [61,62]. Parmi les actions possibles des microorganismes, on distingue : la production de composé corrosifs (métabolites), la modification d'inhibiteurs ou de revêtements protecteurs, la formation de dépôts à la surface des matériaux, la formation de cellules de concentration à la surface des matériaux [63].

La biocorrosion résulte le plus souvent de la conjonction défavorable de trois facteurs illustrés sur le schéma 1.



**Schéma 1 :** Interactions entre le matériau, le milieu et les micro-organismes dans les phénomènes de biocorrosion.

Le Tableau I présente une classification des paramètres de la corrosion biochimique en considérant les valeurs extrêmes conformément aux milieux d'action.

**Tableau I :** Domaine d'existence des biofilms [64].

Paramètre	Valeurs extrêmes	Exemples
<b>Température</b>	De -12°C à + 115°C	Eaux froides salées, Sources chaudes sous-marines.
<b>pH</b>	Très acide ( $\approx 0$ ) Très basique ( $\geq 13$ )	<i>Thiobacillus ferrooxi</i> dans, <i>Plectonema nostocorum</i> . Bactéries dans les eaux, Déminéralisées.
<b>Salinité</b>	Eau pure Solutions saturées	Bactéries dans la mer morte et les marais salants.
<b>Potentiel redox</b>	Tout le domaine de stabilité de l'eau	Croissance de bactéries sur des électrodes polarisées, Bactéries dans les systèmes sous vide.
<b>Pression hydrostatique</b>	De 0,01 bar à 1,400 bar	Bactéries " barophiles " des grandes fosses marines.
<b>Surface</b>	Toutes les surfaces et interfaces	Métaux, verres, plastiques, . . . Hydrocarbure/eau, . . .

La biodétérioration des matériaux métalliques a un poids économique considérable, estimé entre 5 et 10% de l'ensemble des dégâts causés par la corrosion en général [64].

### **1.1.3.3-Corrosion électrochimique**

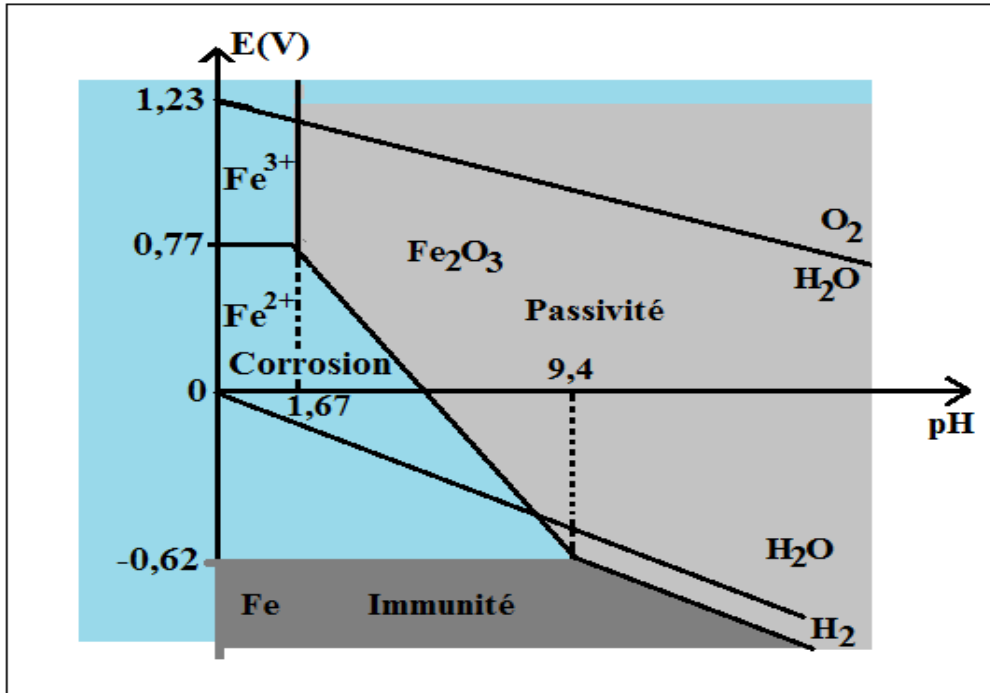
#### **a) Définition et manifestation**

La corrosion électrochimique est due à une transformation chimique impliquant un transfert de charges (électrons, ions ou tout simplement des espèces chargées) à l'interface d'un conducteur électronique appelé électrode et d'un conducteur ionique appelé électrolyte [11]. Le métal cède des électrons au milieu ambiant avec production d'un courant qualifié de courant de corrosion. La surface de nombreux métaux qui subissent la corrosion électrochimique est le plus souvent exempte de toute couche protectrice. Ce qui amène incontestablement la corrosion à se développer indéfiniment tant qu'elle n'est pas limitée par l'appauvrissement en électrons au niveau de la surface du métal [9]. De plus, en présence des ions chlorure, il peut se développer des piqûres qui dégradent de façon continue les propriétés mécaniques du métal. La corrosion électrochimique est une corrosion humide dont l'étude thermodynamique est rendue possible suite à l'établissement des diagrammes potentiel-pH (E-pH) ou diagrammes de Pourbaix.

#### **b) Diagramme potentiel pH**

Les diagrammes potentiel pH permettent de prévoir les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques résultant des réactions de corrosion, mais n'apportent aucune information sur la vitesse de ces réactions. Les diagrammes E-pH furent initialement développés par Marcel Pourbaix en 1938. Ils indiquent dans un plan E-pH les domaines d'existence ou de prédominance des espèces d'un élément. Les diagrammes E-pH peuvent être tracés d'une part avec les concentrations des espèces solubles prises à  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  (concentration faible pour traduire l'apparition de la corrosion) et d'autre part avec des phases condensées (hydroxydes, oxydes...) supposés plus stables et assurant une protection du métal contre l'agression de la solution aqueuse [65].

Le schéma 2 présente le diagramme E-pH du fer. Elle met en évidence les domaines et les formes prédominantes des produits de la réaction du fer en solution aqueuse.



**Schéma 2 :** Diagramme potentiel pH du Fer et de l'eau.

Les diagrammes E-pH comportent généralement trois domaines comme le montre celui du fer (schéma 2) [2]:

- le domaine d'immunité : c'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. Il est impossible d'observer la corrosion dans ce domaine.
- le domaine de la corrosion : c'est la région E-pH où le métal se trouve sous forme ionique (à une concentration minimale de  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ). On assiste à une oxydation du métal pour donner une espèce soluble.
- le domaine de passivité : c'est celui où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes issus de l'oxydation du métal en surface) qui recouvrent le métal. Cette pellicule (couche) est inhomogène et poreuse à cause de sa formation rapide. En conséquence, elle ne protège pas efficacement contre la corrosion [51].

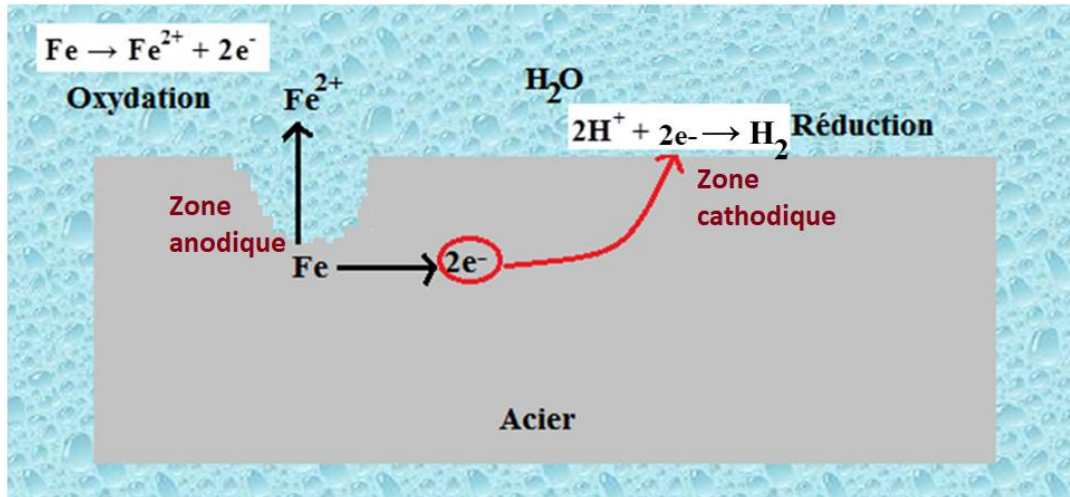
Plusieurs éléments entrent en jeu et définissent en particulier le mécanisme de corrosion électrochimique.

### c) Manifestation de corrosion électrochimique dans un milieu acide

Les éléments qui interviennent dans un processus de corrosion électrochimique sont multiples et variés : le matériau métallique, la présence d'un électrolyte conducteur, la zone anodique siège de la corrosion et la zone cathodique siège de la réduction de l'espèce

contenu dans le milieu, la différence de potentiel (ddp) entre la zone anodique et la zone cathodique et enfin la circulation d'un courant électrique entre l'anode et la cathode [9].

La schéma 3 illustre le mécanisme de la corrosion électrochimique de l'acier en milieu acide [66].



**Schéma 3** : Mécanisme de la corrosion électrochimique du fer en milieu acide [64].

Lorsqu'un échantillon de métal est immergé dans une solution aqueuse très agressive, par exemple de l'acide sulfurique 0,5 M ou de l'acide chlorhydrique 1 M, plusieurs réactions sont perceptibles. Dans le cas d'un acier, le fer s'oxyde suivant l'équation 1:



Chimiquement, il s'agit d'une perte d'électrons encore appelé oxydation. Compte tenu du fait qu'elle se produit à l'anode, elle porte le nom d'oxydation anodique. Il se produit simultanément un dégagement continu de bulles de gaz (dihydrogène) qui viennent s'échapper à la surface du liquide suite à la recombinaison des électrons avec les protons contenus dans l'acide. Il s'agit d'une réaction de réduction (gain d'électrons) des protons que l'on désigne sous le nom de réduction cathodique (équation 2).



L'oxydation du métal et simultanément la réduction des protons présents en solution illustrent ainsi le phénomène de corrosion électrochimique en milieu acide [67] (équation 3).



Une diminution de la concentration des agents agressifs ou la protection du métal peut permettre de ralentir voire stopper (dans certains contextes) la corrosion. Le processus de corrosion peut également être ralenti en agissant sur la réaction chimique en elle-même. Cependant avant de s'engager, il faut connaître les manifestations de la corrosion et les différents dégâts engendrés sur les surfaces métalliques.

#### **1.1.4-Morphologie de la corrosion**

Il existe une relation indéniable entre le type de corrosion et la morphologie de la surface corrodée. De ce point de vue morphologique, on distingue la corrosion uniforme et la corrosion localisée ou zonale [68,69].

##### **1.1.4.1-Corrosion uniforme**

La corrosion uniforme ou généralisée est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Elle survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène [70]. Sa vitesse de progression est approximativement la même sur la totalité de la surface d'un métal donné en contact avec un milieu environnant corrosif. Ainsi la diminution de l'épaisseur du métal est régulière et uniforme. Toutefois, on ne peut distinguer à l'échelle macroscopique les lieux cathodiques des lieux anodiques. La surface du métal est simultanément cathodique et anodique. Elle prend un aspect lisse plus ou moins brillant. L'intensité d'une corrosion uniforme peut s'exprimer soit par la perte de poids (mg/an, par exemple), soit par la diminution d'épaisseur (mm/an) [2].

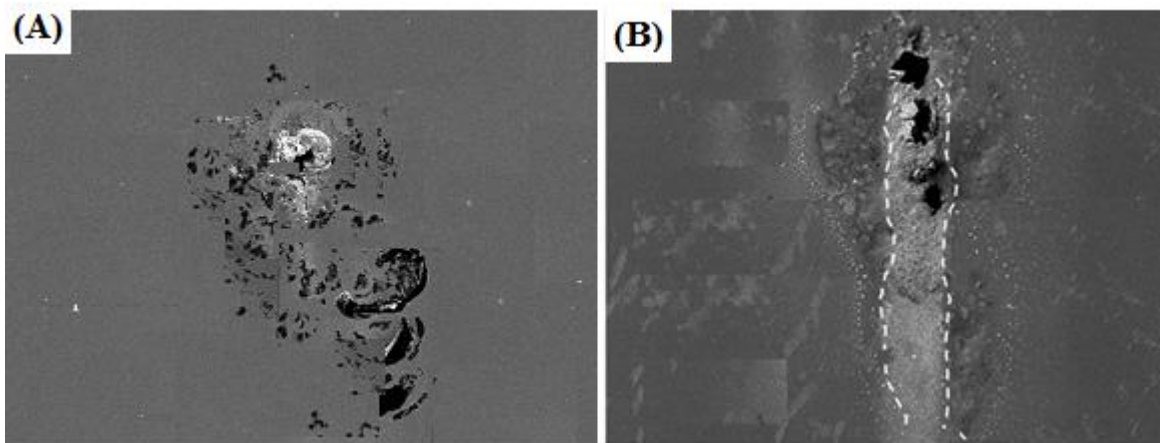
##### **1.1.4.2-Corrosion localisée ou zonale**

Ce mode de corrosion est le plus fréquent et le plus contraignant car il vise uniquement certaines zones bien précises du matériau. Certains secteurs de la surface du métal se corrodent à des taux plus élevés que d'autres à cause de l'hétérogénéité de la surface du métal, l'environnement ou la géométrie de la structure dans l'ensemble [71]. La corrosion localisée survient lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliage hétérophase, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation de la composition, de pH ou de température). Les études axées sur la forme et les structures

externes et internes des métaux permettent de distinguer plusieurs formes de corrosion zonales : la corrosion par piqûre, la corrosion intergranulaire, la corrosion galvanique (bimétallique), la corrosion caverneuse (par crevasse), la corrosion par érosion [4].

#### a) Corrosion par piqûres

Lors de la corrosion par piqûres, l'attaque est fortement localisée aux secteurs spécifiques avec la formation des petits puits qui pénètrent en profondeur (Image 1) [71].



**Image 1 :** Morphologie de la corrosion du fer par piqûre suivant un microscope électronique à transmission [69].

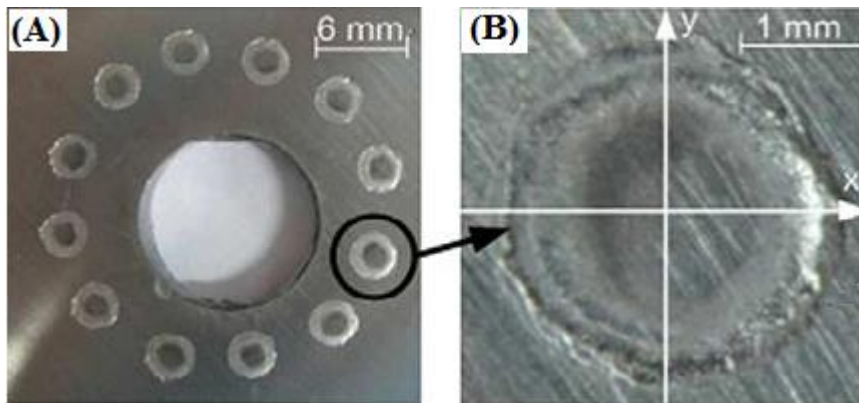
Bien que la quantité de métal attaqué soit faible (Image 1 (A)), cette forme de corrosion est très dangereuse car elle peut aboutir à la formation de trous profonds et même à la perforation du matériau (Image 1 (B)). L'intensité de corrosion est exprimée par la densité, la profondeur et le diamètre moyens des piqûres. Il est important de souligner que la perte de masse et la diminution d'épaisseur n'ont aucune signification pour mesurer une telle corrosion. Les ions chlorure en milieu alcalin sont le plus souvent responsable de cette forme de corrosion [68].

#### b) Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres. elle concerne avant tout les alliages susceptibles d'être passivés (aciers inoxydables, alliages de titane, d'aluminium...) utilisés dans des milieux aérés ou contenant un oxydant et le plus souvent en présence d'halogénures (chlorures par exemple) [72]. Elle se rencontre dans des zones confinées ou fermés (d'où son nom de corrosion par effet de crevasse) de faibles



volumes et stagnants, telles que les interstices entre deux plaques rivées et les zones sous dépôts ou les joints (Image 2) [73].

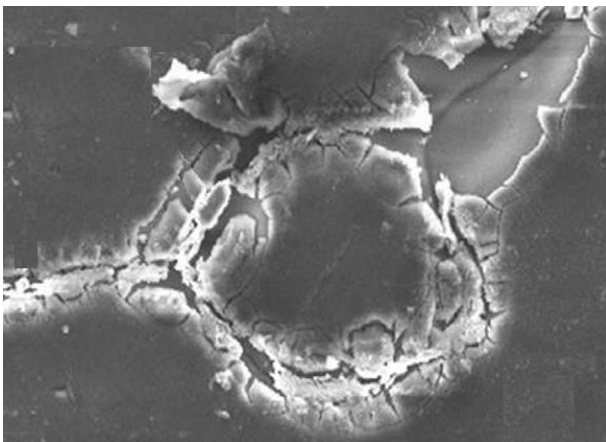


**Image 2 :** Morphologie de la corrosion caverneuse du fer suivant un microscope électronique à transmission [71].

A l'observation de l'image 2, on remarque la présence des crevasses à la surface du métal et dans les domaines où le fer est en activité. La composition du milieu à l'intérieur de la caverne (Image 2 (B)) évolue et devient agressive alors que le milieu extérieure (Image 2 (A)) à cette zone ne l'est pas. Le processus de corrosion caverneuse est communément décomposé en trois phases: l'incubation, l'amorçage et la propagation [73].

### c) Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire se manifeste aux niveaux des joints intergranulaires. Ce sont des zones de transition raccordant des cristaux d'orientations différentes. Elle provoque une véritable désagrégation du métal. Elle est liée à des modifications de la composition chimique des joints de grains ou des régions (Image 3) [74].

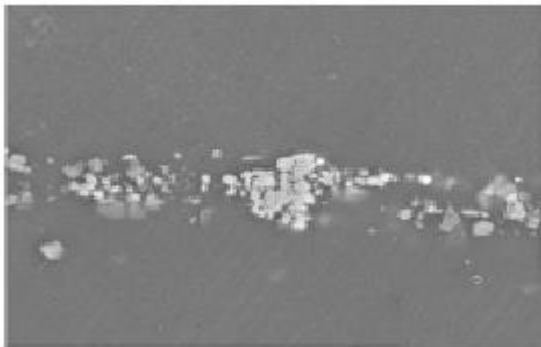


**Image 3 :** Morphologie de la corrosion intergranulaire du fer suivant un microscope électronique à transmission [72].

L'image 3 présente une attaque sélective caractérisée par une oxydation préférentielle des joints de grains à la surface d'un métal dans un milieu agressif. Dans certains cas, l'attaque peut se développer à l'intérieur des métaux et s'accroître par la dissolution préférentielle des précipités ou des zones voisines [74].

#### **d) Corrosion galvanique**

Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile (Image 4) et l'attaque se fait de façon hétérogène.

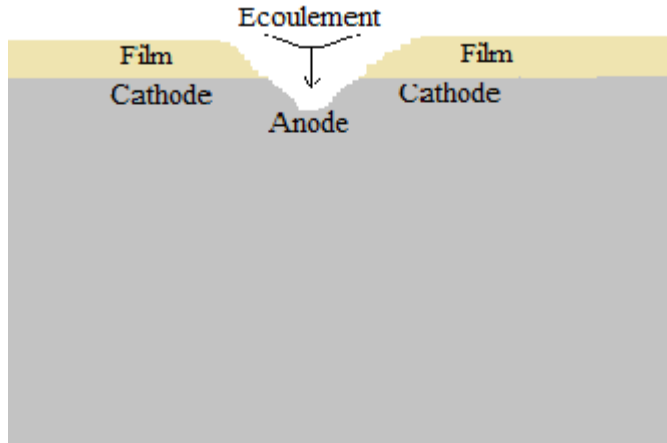


**Image 4 :** Morphologie de la corrosion galvanique d'un acier suivie au microscope électronique à transmission [75].

Les zones où se produisent les réactions anodiques (corrosion du métal) et cathodiques (réduction de l'oxydant) sont distinctes [75,76]. Cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou des conditions physicochimiques à l'interface. Cette forme de corrosion est régulièrement rencontrée pour les métaux présentant une protection galvanique [77].

#### **e) Corrosion-érosion et corrosion-cavitation**

La corrosion-érosion correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface. Elle conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée (Schéma 4) [78].



**Schéma 4** : Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion.

La turbulence ainsi créée contribue à éroder le film protecteur jusqu'à le faire disparaître tout en formant simultanément une pile de corrosion [68,78].

En raison de l'importance des dommages causés par la corrosion, de nouveaux défis se présentent aujourd'hui, à savoir le développement d'une technologie de protection plus sûre non nuisible à l'environnement et économiquement rentable.

## **1.2-PROTECTION CONTRE LA CORROSION : APPLICATION DES INHIBITEURS ORGANIQUES**

La lutte contre la corrosion est un domaine de recherche regroupant une gamme variée de disciplines scientifiques et de techniques en perpétuelle évolution. Elle représente l'ensemble des mesures à prendre pour mettre à l'abri les matériaux métalliques [2]. La mise en pratique des techniques de protection doit tenir compte de toutes les interactions chimiques, biochimiques, électrochimiques, mécaniques et physiques prévisibles qui sont susceptibles d'influencer le comportement de l'interface métal / milieu [79]. En milieu humide et plus précisément dans les solutions acides, l'emploi des composés chimiques susceptibles de réduire la vitesse de corrosion est une pratique incontournable. Ces composés encore appelés inhibiteurs agissent à l'interface créée par les produits de corrosion entre le métal et la solution aqueuse agressive [17,80,81]. Leur rétention (adsorption) à l'interface du métal corrodé conduit souvent à une modification du mécanisme électrochimique au niveau de la double couche ou de la surface disponible pour le processus [82–85]. Selon leur nature, les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés en deux grands groupes : les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs inorganiques.

Les inhibiteurs inorganiques sont encore appelés inhibiteurs minéraux. Ils sont principalement constitués des cations et des anions. Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $XO_4^{n-}$  (où X est le métal central) tels que les chromates, les molybdates, les phosphates, les silicates. Les cations sont généralement des complexes organiques de chrome III et d'autres cations ( $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ...). En solution, les produits se dissocient et c'est le plus souvent leurs produits de dissociation (ions métalliques) qui assurent les phénomènes d'inhibition. Les inhibiteurs inorganiques sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin et plus rarement en milieu acide. Les composés inorganiques en usage à l'heure actuelle vont en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement [11-12,86,87]. Les ions  $Pb^{2+}$  par exemple sont de nos jours interdits comme additifs de peinture pour problème de toxicité.

Les inhibiteurs organiques quant à eux ont généralement une action assez spécifique et leur efficacité dépend des caractéristiques mécaniques, structurelles et chimiques des couches absorbantes formées dans des conditions particulières [1,29,88]. Pour augmenter la capacité inhibitrice de certains composés, la combinaison à d'autres composés facilement accessibles est souvent nécessaire. Les motivations pour le développement des additifs peu coûteux mais efficaces tirent leur source des coûts élevés des inhibiteurs de corrosion les plus courants et des préoccupations environnementales récentes [36,89]. Toutefois, quels que soient les composés retenus, ils doivent impérativement répondre aux besoins futurs en matière d'environnement et de sécurité. A ce titre, quelques caractéristiques permettent de mettre en lumière les qualités d'un bon inhibiteur.

### **1.2.1-Critère de choix d'un bon inhibiteur de corrosion**

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, présente à une concentration appropriée dans un système de corrosion, diminue la vitesse de corrosion sans changer notablement la concentration en agent corrosif [87,90]. Il est à relever que les produits chimiques ajoutés pour modifier le milieu et le rendre moins corrosif ne sont pas à proprement parler des inhibiteurs de corrosion au sens de la définition donnée suivant l'*International Organization for Standardization* 8044 (ISO 8044). Par exemple, les ions  $HO^-$  ajoutés dans un milieu acide ne peuvent pas être considérés comme des inhibiteurs car ils contribuent à la modification du pH. Les inhibiteurs de corrosion en milieu acide ralentissent les processus de corrosion des métaux en augmentant la polarisation anodique ou cathodique (pentes de Tafel), en réduisant la diffusion des ions vers la surface métallique et en

augmentant la résistance électrique de la surface métallique [84]. Un bon inhibiteur de corrosion doit remplir un certain nombre de critères énumérés ci-dessous [11,79,91].

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico-chimiques, notamment sa résistance mécanique ;
- être stable en présence des autres constituants du milieu, à l'instar des oxydants ;
- être stable aux températures d'utilisation ;
- Etre efficace même à de faibles concentrations ;
- Etre compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Etre facilement accessible.

Les composés remplissant les critères ci-dessus cités sont très sollicités selon leur nature dans divers domaines d'activités.

### **1.2.2-Domains d'utilisation des inhibiteurs organiques de corrosion**

Les inhibiteurs organiques de corrosion sont utilisés dans plusieurs domaines.

- Dans les espaces de vapeur fermés tels que les conteneurs d'expédition, pour protéger temporairement les différents objets emballés pendant le transport et le stockage, on utilise des composés organiques volatils [92,93]. Ceux couramment utilisés sont soit des sels de bases organiques volatiles modérément fortes, des acides volatils faibles et des complexes de composés organiques azotés à l'exemples des tolyltriazoles et des bis-piperidiniummethyl-uré et mono-piperidiniummethyl-urée [91,94]. Au contact de la surface métallique, la vapeur de ces sels se condense et est hydrolysée par l'humidité pour libérer les ions protecteurs [91,94].
- Dans l'industrie des peintures, les inhibiteurs sont des additifs incontournables qui assurent la protection anticorrosion des métaux : exemples, les acryliques (polymères synthétisés à partir de l'acide acrylique), les polyépoxydes, les alkyluréthanes, ... [95,96].
- De grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion (*glyscorr*) sont ajoutés à l'eau de refroidissement des moteurs, dans les lubrifiants et dans l'essence pour empêcher les traces d'eau et les espèces ioniques de provoquer la corrosion [4].
- Dans les industries pétrolières, les inhibiteurs permettent également de faire face à la corrosion des équipements pendant la production du pétrole, ainsi que dans les processus ultérieurs de raffinage, de transport (pipeline) et de stockage [97].

- Dans les solutions neutres, les inhibiteurs organiques ajoutés assurent la protection des circuits de refroidissement contre d'éventuelles attaques par des agents agressifs [98,99].
- En milieu aqueux concentré en acide, les inhibiteurs limitent les attaques électrochimiques de l'acier lors des procédés de décapage, de nettoyage des installations [29,100,101]. Ce dernier cas est examiné dans le cadre de ce travail.

Le mécanisme d'action des inhibiteurs dépend entre autres de leur nature, de leur taille, de la nature du milieu agressif, du métal et de la température du milieu réactionnel [31,102].

### **1.2.3-Mécanisme d'action des inhibiteurs organiques de corrosion**

Lorsqu'une électrode est mise en solution, chaque constituant (le solvant et le soluté éventuellement l'inhibiteur) manifeste une tendance à s'adsorber sur sa surface. Dès lors, il naît une compétition en surface entre deux adsorptions. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté (inhibiteur) est de loin plus importante que celle du solvant. La quantité adsorbée dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : la température, la nature de l'électrode, la nature de l'inhibiteur et l'orientation des molécules inhibitrices et la surface spécifique [31]. L'ensemble de ces facteurs est responsable des différents modes d'action des inhibiteurs de corrosion. Toutefois, un même composé peut avoir un mécanisme d'action différent suivant le système de corrosion (métal + solution) en présence duquel il se trouve. A cet effet, le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions de l'environnement où il est placé permet d'envisager un certain nombre de considérations pour tous les inhibiteurs en solution [27,101,103–105].

#### **1.2.3.1-Mécanisme d'action électrochimique**

La corrosion humide est un processus principalement électrochimique. L'inhibiteur peut agir à chaque étape des réactions élémentaires (transport d'espèces à la surface des phases solides, formation d'intermédiaires superficiels, adsorption des espèces à la surface des phases solides, transfert de charge électronique) [2,4,106]. La classification relative au mécanisme d'action électrochimique fait distinguer trois types d'inhibiteurs que sont les inhibiteurs anodiques, cathodiques et mixtes. Ainsi, les molécules organiques assimilables aux inhibiteurs modifient les réactions en bloquant soit les sites anodiques (siège des réactions d'oxydation), soit les sites cathodiques (siège des réactions de réduction des protons), voir les deux [107].

### a) Inhibiteurs cathodiques

Ils forment une couche protectrice sur les surfaces cathodiques en produisant un composé insoluble et électriquement non conducteur [108]. Ce processus participe au ralentissement de la réaction cathodique avec augmentation de l'impédance de surface et limitation de la diffusion des espèces réductibles dans ces zones. Sur les courbes de polarisation linéaire, les inhibiteurs cathodiques diminuent les densités de courant cathodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif (Schéma 5 (a)) [109,110].

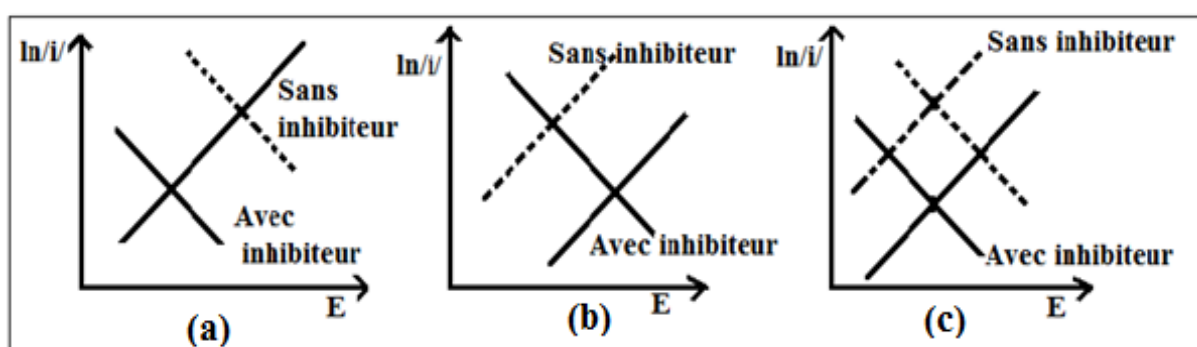
### b) Inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques forment préférentiellement un film protecteur sur les surfaces anodiques en bloquant la réaction électrochimique d'oxydation du métal. Leur action sur les courbes de polarisation linéaire consiste à diminuer les densités de courant anodique et à déplacer le potentiel de corrosion vers les valeurs plus grandes (Schéma 5 (b)) [87,111].

### c) Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent simultanément sur les sites anodiques et cathodiques. Ils réduisent le taux de corrosion sans changer de manière significative le potentiel de corrosion (Schéma 5 (c)) [112].

Le schéma 5 illustre les déplacements des potentiels et des densités de courant suivant la nature des inhibiteurs.



**Schéma 5** : Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur cathodique (a), anodique (b) et mixte (c) [110].

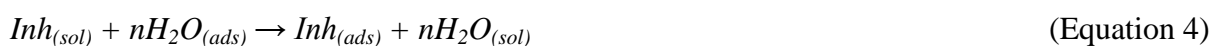
Malgré cette classification, il est tout de même important de noter qu'un même inhibiteur, selon la nature du milieu agressif ou de la température environnante, peut changer de mécanisme d'action électrochimique [51,79,113].

### 1.2.3.2- Mécanisme d'action interfaciale

L'intervention des inhibiteurs dans le processus de transport des espèces électroactives (oxygène, protons, produits de réaction) au sein de la solution est peu probable car le mécanisme d'action d'un inhibiteur est le plus souvent à rechercher au voisinage immédiat de la surface (au contact du métal). A ce titre, On peut donc concevoir l'action de l'inhibiteur comme [86]:

- **l'établissement d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif** : ce cas est rencontré dans les milieux acides. Le rôle de l'adsorption du composé inhibiteur à la surface du métal est primordial;
- **le renforcement d'une barrière préexistante** : la barrière préexistante représente la couche d'oxyde ou d'hydroxyde formée naturellement en milieu neutre ou alcalin. Le renforcement consiste en une extension de l'oxyde à la surface ou à la précipitation de sels aux endroits faibles de l'oxyde, ces sels étant des produits de corrosion ;
- **la formation d'une barrière par interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu corrosif** : ce type de mécanisme est également spécifique des milieux neutres et alcalins [12,86].

Dans les solutions aqueuses, en raison de leur caractère polaire, les molécules d'eau s'adsorbent à la surface du métal. L'adsorption des molécules inhibitrices va donc s'effectuer par substitution des molécules d'eau préalablement adsorbées suivant l'équation 4 [16,23].



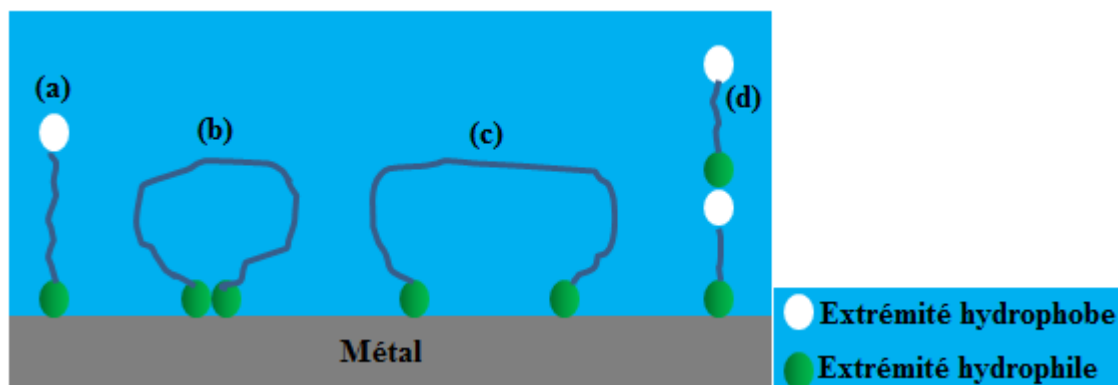
$Inh_{(sol)}$  est l'inhibiteur en solution ;  $nH_2O_{(ads)}$  est le nombre de molécule d'eau adsorbées à la surface ;  $Inh_{(ads)}$  est l'inhibiteur adsorbé à la surface et  $nH_2O_{(sol)}$  est le nombre de molécules d'eau relâchées en solution.

En solution, il naît une compétition entre les molécules d'eau faiblement adsorbées à la surface du matériau et les molécules inhibitrices qui sont capables de former des liaisons bien plus fortes avec le métal. Les molécules d'eau sont donc simplement relarguées et remplacées par les molécules inhibitrices. D'après le concept développé par Pearson [114] pour les interactions entre molécules, le métal, suivant son degré d'oxydation, se comporterait comme l'un des réactifs et de ce fait favoriserait des interactions plus fortes avec des espèces conjuguées [115].

Une autre analyse montre que les molécules ont également la possibilité de former les liaisons par l'intermédiaire d'électrons de la molécule inhibitrice et également par la



formation des complexes organométalliques de surface [11]. Le schéma 6 est un exemple illustratif.



**Schéma 6** : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique : (a) adsorption simple par l'extrémité hydrophile, (b) chélation de surface, (c) pontage de surface et (d) adsorption en multicouche [11]

Certains de ces complexes de surface se forment à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels. Les différents centres actifs (atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène...) s'adsorbent avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface qualifiée de chélation ou pontage (Schéma 6 (b) et (c)). La force d'interaction entre le centre actif de la molécule inhibitrice et l'atome (ou ion) métallique de surface peut amener la molécule à une adsorption simple verticale (a) ou encore à une adsorption multicouche (d) [106]. La surface métallique couverte est toujours proportionnelle à la concentration d'inhibiteur.

### 1.2.3.3-Blocage de la surface

Le blocage de la surface est réalisé sans modification des réactions élémentaires anodiques et cathodiques sur les parties non recouvertes. Il n'y a en outre pas de modification au niveau de l'énergie d'activation. Un recouvrement neutre de la surface traduit une action purement géométrique, sans préférence de l'adsorbant pour des sites particuliers de la surface. Dans ce cas, le taux de recouvrement  $\theta$  est formulé par l'équation 5 [11]:

$$\theta = \gamma/\gamma_s \quad (\text{Equation 5})$$

Où  $\gamma$  est le nombre de sites bloqués par l'espèce inhibitrice ;  $\gamma_s$  le nombre total de sites de surface disponibles (recouvrement à saturation).

Dans d'autres cas, l'effet de blocage peut être limité aux seuls sites actifs anodiques ou cathodiques [2]. Pour la détermination du taux de recouvrement  $\theta$ , on utilise les efficacités

inhibitrices calculées à partir des courbes de polarisations ou des diagrammes de Nyquist. Toutefois, l'identité des pentes de Tafel pour un système non inhibé et pour un système en présence d'inhibiteur est une indication du blocage non réactif de la surface [86].

Une fois les valeurs de  $\theta$  trouvées, on peut accéder aux isothermes d'adsorption de l'espèce inhibitrice sur la surface et calculer certaines données thermodynamiques caractérisant l'interaction métal-inhibiteur.

#### **a) Adsorption physique**

L'adsorption physique est due aux interactions faibles telles que [2,11]:

- les forces de dispersion comme celles de Van der Waal et de London ;
- les forces polaires résultant de la présence d'un champ électrique telles que les interactions électrostatiques de polarisation dans le cas des espèces ioniques et des complexes ;
- et les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyle et amine présents entre les espèces adsorbées et la surface du métal.

Les liaisons hydrogènes, particulièrement, contribuent à la faible adsorption d'une molécule inhibitrice sur une surface métallique recouverte d'une couche d'oxyde. Ce mécanisme est envisagé dans des milieux pas trop acides. Les caractéristiques d'une telle liaison vont dépendre de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur [116].

Pour une physisorption, l'inhibiteur peut exister sous deux formes en milieu corrosif : la forme moléculaire et la forme ionique. La forme ionique résulte de la dissociation ou de la protonation de la molécule. L'adsorption électrostatique des molécules non dissociées dépend de leur polarisabilité (moment dipolaire). En effet, une molécule non polaire ne peut pas subir une adsorption électrostatique. L'adsorption des ions (en général des anions) sur une surface métallique modifie la charge de celle-ci et peut faciliter l'adsorption des ions de l'inhibiteur (en général des cations). Ce mécanisme explique certains phénomènes de synergie observés lorsque plusieurs inhibiteurs sont utilisés conjointement. L'adsorption des ions  $\text{Cl}^-$  par exemple facilite celle des cations à l'exemple des ammoniums quaternaires [31,32,117].

L'adsorption physique est caractérisée par une chaleur d'adsorption inférieure à 50 kJ/mol. Plusieurs couches d'atomes peuvent être adsorbées à la surface du métal. On note également une absence de modification de la structure chimique de l'inhibiteur et le processus est parfaitement réversible. Les molécules peuvent se désorber suite à la variation de la température, de la pression ou de la force ionique du milieu, mais aussi par

vieillissement ou tout simplement par immersion dans une solution ne contenant pas d'inhibiteur [2,4].

## **b) Adsorption chimique**

Elle consiste en la mise en commun d'électrons entre la partie polaire de la molécule et la surface métallique pour former des liaisons plus stables. Les énergies des liaisons formées sont plus élevées comparativement aux énergies des interactions établies lors du processus de physisorption. Les liaisons chimiques s'effectuent par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule inhibitrice qui se comporte par exemple comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface (doublet électronique libre sur l'atome d'azote) [50,51]. Le paramètre le plus important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons, c'est-à-dire renforcer la liaison de covalence entre l'atome donneur et l'atome métallique. Les principaux centres actifs dont proviennent les électrons sont des doublets non appariés des atomes O, N, S, P... Ces atomes se distinguent des autres par leur grande électronégativité [25,31,103,119,120]. Les composés organiques insaturés (à double ou triple liaison) sont également porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec les atomes métalliques. Ces liaisons se font préférentiellement avec une surface métallique chargée positivement. La présence d'une liaison insaturée peut donc être très favorable à l'efficacité inhibitrice d'une molécule organique en milieu acide, puisque celle-ci peut alors s'adsorber indifféremment sur une surface chargée positivement (électron  $\pi$ ) ou négativement (cation) [29].

L'adsorption chimique est caractérisée par une chaleur d'adsorption plus élevée (de 100 à 500 kJ/mol). Elle forme en général une seule couche d'espèces et s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées à la surface du métal. L'adsorption chimique est irréversible raison pour laquelle certaines liaisons et couches formées restent stables avec l'élévation de la température [121]. Les facteurs favorisant une adsorption chimique sont la structure de la molécule et la charge de la surface. Lorsque la double couche ionique existe, les molécules organiques inhibitrices se trouvent déplacées par les molécules d'eau du solvant [23]. L'adsorption chimique est spécifique à certains métaux. C'est le cas le plus favorable pour une bonne inhibition [4].

Le phénomène d'adsorption peut être mis en évidence par l'étude des isothermes d'adsorption et par l'examen de la surface au moyen des techniques spécifiques.

### c) Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une courbe reliant la concentration de la molécule adsorbée (adsorbat) contenue dans un milieu donné à la quantité adsorbée sur un solide en équilibre avec ce milieu. Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par des isothermes d'adsorption classiques telles que décrites à la suite [122].

#### ➤ Isotherme de Frumkin

L'isotherme de Frumkin dépend d'un paramètre  $a$  décrivant les interactions répulsives ( $a > 0$ ) ou attractives ( $a < 0$ ) des espèces de la phase adsorbée. La constante de vitesse de l'étape se déroulant dans le sens de l'adsorption est alors fonction du taux de recouvrement en inhibiteur. Elle diminue lorsque le taux de recouvrement augmente pour des interactions répulsives. Elle augmente au contraire pour des interactions attractives. L'inverse vaut pour l'étape qui se déroule dans le sens de la désorption. Si  $a$  tend vers 0, l'isotherme de Frumkin se rapproche de l'isotherme de Langmuir.

La formulation de l'isotherme de Frumkin est donnée par l'équation 6:

$$\ln\left[\frac{\theta}{C_{inh}}(\theta - 1)\right] = \ln K + 2a\theta \quad (\text{Equation 6})$$

(Où  $\theta$  est le taux de recouvrement,  $K$  le coefficient d'adsorption et  $C_{inh}$  la concentration de l'inhibiteur.

La validité du modèle de Frumkin suggère que la valeur absolue de l'enthalpie d'adsorption, augmente avec la couverture de surface en raison de l'interaction attractive entre les molécules adsorbées [123].

#### ➤ Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin est un modèle semi-empirique qui est plus utilisé dans le cas de l'adsorption chimique. Dans ce modèle, on considère que la chaleur d'adsorption décroît de manière linéaire avec le degré de recouvrement. Temkin se base sur le fait que l'énergie libre d'adsorption de l'inhibiteur est une fonction linéaire du taux de recouvrement  $\theta$ . Cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface ou à des interactions latérales attractives ou répulsives entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est formulée comme suit [11]:

$$\exp(-2a\theta) = KC_{inh} \quad (\text{Equation 7})$$

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

Contrairement à l'isotherme de Frumkin précédemment présentée, la validité du modèle de Temkin entraînerait une diminution de l'enthalpie avec l'augmentation de la couverture de surface. En effet, selon ce modèle, les molécules s'adsorbent sur des niveaux d'énergie de plus en plus bas au fur et à mesure que l'adsorption s'effectue. L'origine des forces d'attraction est probablement due à l'interaction dipôle – dipôle qui se produit entre les molécules voisines adsorbées. La couche adsorbée est liée à la surface du métal au moyen des liaisons de coordinance fer – oxygène et / ou par l'interaction des électrons avec le substrat de fer [124].

### ➤ Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose une adsorption par blocage géométrique des sites actifs. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes [125]:

- l'absence d'interaction entre les espèces adsorbées à la surface de l'électrode,
- l'équivalence entre les sites d'adsorption d'où l'obtention d'une surface homogène,
- chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat,
- les sites d'adsorption sont en nombre défini par unité de surface,
- Le nombre des molécules inhibitrices qui arrive à la surface est égal au nombre de molécules d'eau qui quitte la surface.

L'équation de l'isotherme est :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = BC_i \quad (8)$$

Avec  $B$  constante d'équilibre d'adsorption,  $\theta$  taux de recouvrement de la surface par l'inhibiteur ( $0 < \theta < 1$ ) ;  $C_i$  la concentration de l'inhibiteur.

Le mécanisme d'action des inhibiteurs ayant le même groupe fonctionnel peut en outre varier avec des facteurs tels que l'effet de la structure moléculaire sur la densité électronique du groupe fonctionnel et la taille de la partie hydrophobe de la molécule [2].

### 1.2.4-Différents types d'inhibiteurs organiques

Les études menées sur la substitution des inhibiteurs inorganiques par les inhibiteurs organiques se sont révélées très fructueuses et encourageantes car participent à la protection de l'environnement. Les composés organiques les plus en vus contiennent dans leur

structure des hétéroatomes, riches en électrons  $\pi$  et avec lesquels ils sont adsorbés sur les surfaces métalliques et forment un film compact [1,21,101,119]. Ces différents composés organiques peuvent être soit des composés synthétisés ou des extraits de plantes.

#### **1.2.4.1-Composés synthétisés**

Les composés synthétisés, utilisés comme inhibiteurs de corrosion sont très nombreux et variés. De la molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but d'améliorer certaines propriétés physiques (solubilité en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...) [106].

##### **a) Composés oxygénés**

Les familles de composés oxygénés remarquées pour leur importance sont notamment les alcools, les acides carboxyliques, les carboxylates et les tannins.

- Les alcools, parmi lesquels le butyne-1,4-diol et le 1- octyne-3-ol sont très utilisés pour la protection du fer en milieu acide. Ils sont plus efficaces en milieu HCl qu'en milieu  $H_2SO_4$  [86]. Ces inhibiteurs restent efficaces à haute température grâce à la formation d'un film de polymères, catalysée par le fer. Les halogénures ( $Cl^-$ ,  $F^-$ ) peuvent jouer un rôle favorable dans l'efficacité des alcools acétyléniques, surtout en milieu sulfurique.
- Les acides carboxyliques et carboxylates comptent dans leur rang le benzoate de sodium qui est le plus simple et le plus connu de cette famille d'inhibiteurs. Les carboxylates à longue chaîne, dérivés d'acides dicarboxyliques, sont également de bons inhibiteurs de corrosion des aciers à condition que leur pKa soit supérieur à 4. Les acides carboxyliques et les carboxylates ont l'avantage d'être efficaces pour l'inhibition d'une corrosion localisée. Ils ne présentent pas de toxicité apparente quand ils sont utilisés à faible concentration [87].
- Les tannins, dérivés de l'acide tannique, un composé polyphénolique, possèdent des propriétés inhibitrices des métaux ferreux et autres. Ils agissent en absorbant le dioxygène et en formant des complexes à la surface des métaux. Toutefois, l'utilisation des tannins comme inhibiteurs de corrosion ne doit pas être confondue à l'utilisation de l'acide tannique comme stabilisateur de la rouille [86].

## **b) Composés azotés (N)**

Les inhibiteurs azotés sont constitués essentiellement des amines, des pyridines et des sels quaternaires basiques (dérivés des bases comme l'ammoniac, la pyridine...). En plus de leur adsorption à la surface métallique, les composés azotés peuvent avoir des effets spécifiques : l'effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif, l'action filmante à la surface des métaux et l'hydrophobisation de la surface du métal [87]. Les composés contenant les atomes d'azote sont plus efficaces en milieu acide chlorhydrique qu'en milieu acide sulfurique [121,126]. L'augmentation de la densité électronique sur les atomes d'azote est responsable de cette efficacité [1].

## **c) Composés soufrés (S)**

Les produits les plus connus sont des dérivés de la thiourée ( $\text{H}_2\text{N} - \text{CS} - \text{NH}_2$ ). Les mercaptans ( $\text{RSR}'$ ), les composés sulfonium ( $\text{RR}'\text{R}''\text{S}$ ), les sulfoxydes ( $\text{RR}'\text{SO}$ ), les thiocyanates ( $\text{RSCN}$ ) et les thiazoles ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$ ) sont également utilisés [11]. L'utilisation des composés soufrés dans l'inhibition de la corrosion en milieu acide sulfurique a montré une meilleure efficacité inhibitrice comparée aux autres milieux [12]. Ces composés sont d'utilisations moins courantes que les composés oxygénés et azotés bien qu'ils soient aussi efficaces, notamment à température élevée. La quasi-totalité des molécules inhibitrices contenant du soufre s'adsorbent chimiquement plutôt que physiquement. L'inconvénient majeur en milieu acide est le risque de décomposition avec formation de sulfure d'hydrogène favorisant la pénétration et la fragilisation des aciers en particulier.

L'emploi des inhibiteurs organiques est l'une des stratégies les plus importantes pour protéger l'acier contre la corrosion. Bien que de nombreux composés synthétisés présentent une bonne activité anticorrosive, la plupart de ces composés sont onéreux et certains sont aussi toxiques pour l'homme et l'environnement. La toxicité de ces composés se manifeste durant la synthèse ou durant leurs applications. Ces inhibiteurs peuvent notamment causer des problèmes de pollutions et provoquer des dommages temporaires ou permanents du système nerveux. Ils sont aussi à l'origine des perturbations du processus biochimique et du système enzymatique de l'organisme humain [11,66,127]. L'ensemble de ces inconvénients a conduit à se tourner vers des alternatives écologiques. Aujourd'hui, l'utilisation des produits naturels en tant qu'inhibiteurs de corrosion est devenue une perspective des plus prometteuses dans ce domaine clé de la recherche. En effet, les extraits végétaux sont considérés comme

des sources incroyablement riches en composés chimiques potentiellement utilisables pour l'inhibition de la corrosion. Ils sont en outre biodégradables et peuvent être obtenus par des procédures simples et bon marché. Les extraits de feuilles, des écorces, des graines, des fruits et même des racines [11] ont été signalés comme inhibiteurs de corrosion efficaces dans différents environnements agressifs.

#### **1.2.4.2-Composés extraits des plantes**

Les extraits de plantes encore appelés extraits végétaux sont une forme facilement utilisable des actifs des plantes, fleurs, écorces, racines, etc. Elles se présentent sous deux formes, liquides pour les huiles et solides pour les autres. L'intérêt de plus en plus grandissant accordé à l'étude des extraits de plantes est dû à leur biodégradabilité, à leur comptabilité avec l'environnement et surtout à leurs importantes propriétés chimiques, biologiques, physiques et parfois électrochimiques qui ouvrent la voie à de vastes domaines d'application [101,128,129]. Les plantes sont reconnues comme sources de plusieurs composés organiques dont certains ont des structures complexes. L'homme a toujours consommé certaines de ces plantes pour leurs propriétés particulières [130].

##### **a) Historique de l'utilisation des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion**

La découverte de nombreux groupes de produits végétaux antioxydants et faisant l'objet d'applications comme inhibiteurs de corrosion pour les alliages métalliques a été un fait saillant. L'année 1930 marque le début effectif de l'utilisation des substances naturelles comme inhibiteurs de corrosion. Au départ, les produits employés étaient extraits des tiges séchées, des feuilles, des graines de Chélidoine (*Chelidoniummajus*) et d'autres plantes. Plus tard, en 1964, des composés tels que les tanins et leurs dérivés entrent en jeu. L'ensemble de ces substances est utilisé dans un bain de décapage en milieu acide sulfurique. En 1972, Marangoni et Stephanelli rapportent l'utilisation des extraits de la colle, de la gélatine et du son de blé pour inhiber la corrosion du fer dans les solutions acides [39]. Par la suite, la plupart des recherches sur l'étude de l'inhibition de la corrosion des métaux et des alliages en milieu aqueux ont favorisé l'émergence d'un grand nombre de composés organiques. Aujourd'hui, des milliers d'articles traitent des extraits de plantes comme inhibiteurs de corrosion mais des améliorations sont sans cesse recherchées.

##### **b) Propriétés d'extraits de plantes et efficacité inhibitrice.**



Le caractère antioxydant des extraits de plantes semble être le critère le plus important et le plus recherché par les corrosionnistes. De manière générale, les antioxydants sont des composés qui peuvent inhiber ou retarder les dommages oxydatifs et protéger son environnement contre de nombreux désagréments. Ce sont des molécules capables d'interagir avec les radicaux libres en empêchant la propagation des réactions d'oxydation en chaînes [131]. Lors du processus d'inhibition, ils mettent à profit le caractère antioxydant soit par adsorption à la surface des métaux via les doublets des hétéroatomes ou du cycle aromatique dans le cas échéant, soit par chélation des ions fer (II) et formation d'une couche de protection.

Le taux d'inhibition de la corrosion rencontré dans presque tous les extraits de plantes est dû à la présence de constituants actifs qui améliorent la formation d'un film sur la surface métallique, réduisant ainsi la corrosion. L'analyse de la structure chimique de certains des constituants extraits des plantes révèle que ces molécules sont des hydrocarbures à longue chaîne portant un groupe polaire et renfermant les atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre à l'une ou l'autre extrémité. Les précédentes études montrent que les paramètres structuraux pouvant influencer significativement l'efficacité des inhibiteurs sont : la structure géométrique de la molécule, la longueur de la chaîne carbonée, les caractéristiques des groupes fonctionnels présents au sein la molécule, la force de liaison formée sur la surface métallique ainsi que la capacité à réagir et à former un complexe avec des atomes, des ions métalliques ou des produits de corrosion [29].

En somme, l'ensemble des extraits utilisés comme inhibiteur de corrosion contiennent plusieurs composés organiques dont l'efficacité d'inhibition est liée à leur capacité à pouvoir s'adsorbée à la surface des métaux. Des études ont montré que l'adsorption des constituants d'extraits de plantes dépend principalement de certaines propriétés physiochimiques de la molécule, liées à ses groupes fonctionnels, aux effets stériques possibles et à la densité électronique des atomes donneurs. Plusieurs familles de composés organiques à l'exemple des flavonoïdes et particulièrement des alcaloïdes sont de plus en plus utilisés [26,27,132].

### **1.3- GENERALITE SUR LES ALCALOÏDES**

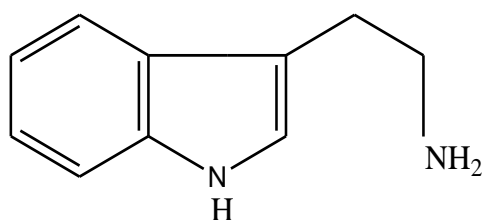
Les alcaloïdes sont des composés organiques qui peuvent avoir dans leur structure des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote et éventuellement des cycles benzéniques [11]. Synthétisés ou extraits des plantes, les alcaloïdes se comptent en très grand nombre.

### 1.3.1-Définition, origine et classification

Le terme alcaloïde dérive de « alcali » qui signifie « base » et du suffixe « oïde » qui veut dire « comme » ou encore « semblable à ». Il a été décrit en 1819 par le pharmacien W. Meissner (1792-1853) [133]. A l'origine, le terme a été employé pour décrire n'importe quelle base de Lewis contenant un hétérocycle azoté (ou improprement une amine). Les alcaloïdes sont considérés comme des bases de Lewis à cause du doublet électronique non liant de l'azote [134]. Bruneton définit un alcaloïde comme « un composé organique hétérocyclique d'origine naturelle (le plus souvent végétale), azoté, plus ou moins basique, de distribution restreinte et douée, à faible dose, de propriétés pharmacologiques». [133]

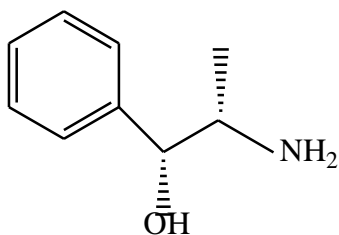
On trouve les alcaloïdes principalement chez les végétaux, les champignons et quelques groupes d'animaux. Chez les végétaux, les alcaloïdes sont un groupe diversifié de substances organiques azotées à caractère alcalin, de faibles poids moléculaires et présentant des structures plus ou moins complexes. Les alcaloïdes sont pour la plupart issus des acides aminés et se trouvent dans environ 20 % des espèces végétales. Du point de vue de la structure, les alcaloïdes peuvent être classés en fonction du précurseur par lequel ils passent lors de leur synthèse dans une voie biologique. On distingue trois grandes classes d'alcaloïdes suivant qu'ils possèdent ou non un acide aminé comme précurseur direct et qu'ils comportent ou non un atome d'azote dans un cycle [135]:

Les alcaloïdes « vrais » dérivent des acides aminés et comportent un atome d'azote dans un système hétérocyclique. Ce sont des substances douées d'une grande activité biologique même à faibles doses. Le schéma 7 donne un exemple d'alcaloïde vrai [134].



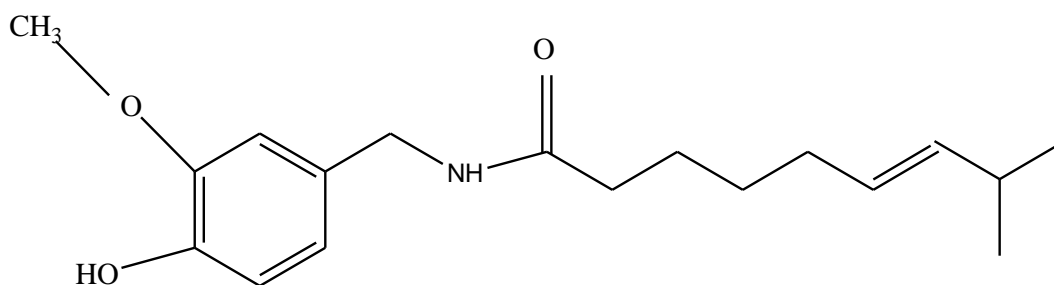
**Schéma 7 :** Structure chimique d'un alcaloïde vrai : la Tryptamine.

Les proto-alcaloïdes sont des amines simples dont l'azote n'est pas inclus dans un cycle. Ils dérivent aussi d'acides aminés. L'éphédrine représenté à le schéma 8 est un exemple de proto-alcaloïdes [136].



**Schéma 8 :** Structure chimique d'un proto-alcaloïde: E - Phédrine.

Les pseudo-alcaloïdes ne sont pas dérivés d'acides aminés. Ils peuvent cependant être indirectement liés à la voie des acides aminés par l'intermédiaire de l'un de leurs précurseurs ou d'un de leurs postcurseurs (dérivés) (Schéma 9) [135].



**Schéma 9 :** Structure chimique d'un pseudo-alcaloïde: la Capsaïcine (extrait du piment).

Les techniques d'obtention des alcaloïdes sont différentes selon la matière première, la qualité souhaitée et l'emploi destiné. Les produits obtenus après extraction ont une appellation et composition dépendante du procédé utilisé.

### 1.3.2-Méthode d'extraction et de purification des alcaloïdes

#### 1.3.2.1-Extraction des alcaloïdes totaux

La méthode d'extraction des principes actifs peut avoir un effet sur la quantité des produits chimiques obtenus. Les modes de préparation les plus courants sont : l'infusion, la décoction et la macération.

- Une infusion est préparée en versant de l'eau bouillante sur une quantité spécifique de matière végétale et en laissant reposer la mixture pendant 10 à 15 minutes.
- La décoction consiste à immerger la plante dans de l'eau froide et à la porter à ébullition pendant un certain temps. La durée d'ébullition peut dépendre de la

partie (racine, feuille ou tige) de la plante, de la nature et de la quantité du produit à extraire.

- Durant la macération, les plantes sont trempées dans un liquide froid ou tiède pendant quelques heures. Le solvant utilisé peut être de l'eau, de l'alcool ou du vinaigre [137].

Lors du processus d'extraction, les propriétés basiques et la solubilité différentielle sont des paramètres primordiaux qui facilitent l'obtention des alcaloïdes. Ainsi, deux cas principaux se présentent:

- Les alcaloïdes volatils entraînés par la vapeur d'eau sont déplacés de leur combinaison naturelle par une base fixe (chaux, soude, magnésie), directement à partir de la plante, puis entraînés par la vapeur d'eau. Après condensation, ils se séparent de la partie aqueuse du distillat à laquelle ils ne sont pas miscibles. A titre d'exemple, la nicotine (provenant du tabac) et la spartéine (provenant du genêt) sont obtenues à partir de cette méthode.
- Dans le cas des alcaloïdes fixes, la plante est traitée par de l'eau ou un alcool en présence d'un acide qui entraîne les alcaloïdes sous forme de sels solubles. La solution extractive est séparée, éventuellement concentrée et alcalinisée par la soude ou l'ammoniaque qui libère les alcaloïdes. Ceux-ci sont alors repris par un solvant organique non miscible à l'eau. Un second procédé pour déplacer ce type d'alcaloïdes consiste à ajouter un agent alcalin directement à la plante, et les alcaloïdes libérés sont récupérés en traitant le tout par un solvant organique [138].

### **1.3.2.2- Purification des alcaloïdes**

Les produits obtenus lors des extractions sont des mélanges qu'il faut fractionner pour obtenir les alcaloïdes à l'état pur. Pour y arriver, on opère habituellement par cristallisation progressive dans des solvants adéquats, par extractions successives en milieu acide à l'aide de solutions de pH décroissant, par séparation par contre-courant d'un solvant non miscible, et surtout par chromatographie sur colonne [138]. Les techniques de purification reposent essentiellement sur la différence de poids moléculaire et de solubilité effectuée pour isoler les principes actifs.

La chromatographie sur colonne est une technique très utilisée pour la purification des composés en chimie organique. La séparation des constituants est provoquée par l'écoulement continu d'un éluant passant sous l'effet de la gravité ou d'une faible pression dans la colonne

remplie par une phase stationnaire solide. Les composés sont entraînés par l'éluant à des vitesses différentes en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire et avec l'éluant. A l'issue de la séparation, les fractions obtenues sont séchées à température ambiante pendant 7 jours en moyenne pour permettre la formation des cristaux. Ces derniers sont par la suite lavés et caractérisés. Ce procédé permet de séparer les différents composants d'un produit mais aussi de purifier le produit d'une réaction.

### 1.3.3-Rôles et applications des alcaloïdes

Comme cela a pu être constaté, les alcaloïdes constituent une grande famille de composés. L'intérêt pour cette classe est associé à leurs applications multiples et variées.

Les alcaloïdes peuvent être utilisés lors du métabolisme secondaire des plantes. Ils sont supposés jouer un rôle défensif dans la plante contre les prédateurs (herbivores et carnivores) et à un degré moindre contre les bactéries, les champignons et les virus [136].

Les alcaloïdes entrent dans la composition de produits pharmaceutiques : En raison de leurs activités physiologiques et pharmaceutiques remarquables, bons nombres des 12000 alcaloïdes connus, ont été exploités en tant que produits pharmaceutiques, stimulants, narcotiques ou poisons. Si la morphine et la codéine sont actuellement utilisées comme analgésiques par exemple, la vinblastine est un agent anti néoplasique. Parmi les alcaloïdes d'origine végétale largement connus, on peut noter la caféine, la nicotine et la cocaïne ainsi que l'héroïne dérivée de la morphine [139].

Les alcaloïdes comme inhibiteurs de corrosion : dans la littérature, les extraits de *Neolamarckia Cadamba* [27], *Geissospermine* [29] et les extraits d'alcaloïdes des plantes *Aniba rosaeodora* [20], *Geissospermum leave* [29] *Retama monosperma* [21], *Oxandra asbeckii* [18] ainsi que beaucoup d'autres ont fait l'objet d'une recherche minutieuse comme inhibiteurs de corrosion des alliages métalliques en milieu acide chlorhydrique. Il ressort de ces travaux que les alcaloïdes sont de bons inhibiteurs avec parfois une efficacité inhibitrice moyenne de 90 % correspondant à une concentration de 100 mg/L. Cependant, derrière cette bonne efficacité, se cachent plusieurs manquements à savoir : la baisse de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température, l'utilisation d'une grande concentration d'inhibiteur, l'absence d'étude de l'activité inhibitrice des alcaloïdes en milieu acide sulfurique, etc. Toutefois, l'on reste persuadé qu'il est possible d'élaborer des alcaloïdes susceptibles d'inhiber la corrosion en milieu acide avec une efficacité inhibitrice supérieure à 90 % pour une concentration inférieure ou égale à 100 mg/L. Aussi, des recherches sont menées dans le but d'améliorer dans le cas échéant l'adsorption des alcaloïdes à l'interface

métal/solution dans une solution d'acide sulfurique. C'est dans ce contexte que s'inscrit un axe majeur de ce travail : l'investigation des propriétés inhibitrices des extraits d'alcaloïdes issus des espèces d'arbres de bois de la forêt camerounaise comme inhibiteurs de corrosion des alliages métalliques en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## **CONCLUSION**

Cette synthèse bibliographique a permis de mettre en lumière quelques concepts de la corrosion des métaux et alliages. Il en ressort que la multiplicité et l'interdépendance de plusieurs paramètres de la corrosion rendent compte de la complexité du phénomène. La résistance à la corrosion n'est pas une de leurs propriétés intrinsèques mais plutôt une propriété de l'interface métal/milieu, d'où la nécessité d'apporter des solutions pour limiter les réactions interfaciales. Afin de protéger les métaux et de leur offrir une durée de vie plus longue, plusieurs procédés parmi lesquelles l'utilisation des inhibiteurs sont employés. Les extraits de plantes en général et les extraits d'alcaloïdes en particulier se présentent comme une solution alternative, alliant une bonne adhésion et un bon effet de barrière en milieu acide. Le chapitre 2 qui va suivre fait une mise au point des techniques spectroscopiques et électrochimiques de détection, d'observation et d'évaluation du niveau de corrosion et de protection d'un acier.

*CHAPITRE 2 / MATÉRIEL ET  
MÉTHODOLOGIE*

## **INTRODUCTION**

Ce chapitre rend compte de façon succincte des techniques d'études chimiques permettant l'extraction et l'identification des alcaloïdes totaux. Les méthodes électrochimiques usuelles d'étude de la corrosion que sont la chronopotentiométrie, la polarisation linéaire et la spectroscopie d'impédance électrochimique y sont également décrites. Afin de déceler la présence et déterminer la nature des produits solides qui permettront par la suite d'apporter des informations complémentaires à l'interprétation des résultats issus des caractérisations électrochimiques, la spectroscopie IRTF et la MEB sont présentées. Dans une autre approche, la spectrophotométrie et la gravimétrie ont été mentionnées de façon concise afin de confronter les résultats obtenus à partir des différentes techniques usuelles d'étude de la corrosion à ceux de l'analyse spectroscopique.

### **2.1- APPAREILLAGE ET REACTIFS CHIMIQUES**

#### **2.1.1- Equipements utilisés**

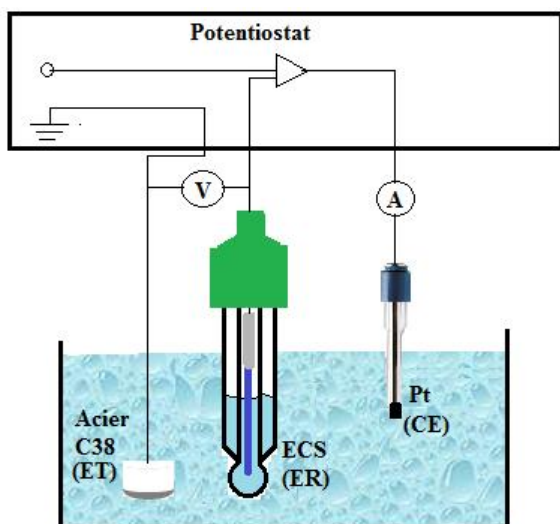
Plusieurs équipements ont été utilisés pour la réalisation de ce travail de recherche :

- un bain thermostaté pour les études à différentes températures;
- un spectrophotomètre UV de marque HACH 2500 Odissey utilisé pour le dosage des ions fer(II) ;
- un spectrophotomètre IR de marque Alpha de la firme Brüker utilisé pour la caractérisation du matériau ;
- deux étuves des marques Binder et Prolabo permettant de sécher les flacons et de conserver l'acier après manipulation ;
- un pH-mètre de marque Weight Watchers International 340i/SET muni d'une sonde de température ;
- un évaporateur rotatif permettant d'éliminer rapidement les solvants volatils ;
- une ampoule à décanter utilisée pour séparer deux liquides non-miscibles;
- une balance analytique sensible au 1/10 mg Genius de marque Sartorius pour les pesées;
- un dispositif électrochimique permettant de mener les études électrochimiques de corrosion.



### 2.1.2-Dispositif électrochimique

Le dispositif électrochimique exploité dans ce travail est constitué d'un potentiostat/galvanostat de marque  $\mu$ -Autolab PGSTAT 12 (EcoChemie) piloté par les logiciels FRA (Frequency Response Analysis) et GPES (General Purpose Electrochemical System). Il est relié à trois électrodes plongeant dans la solution agressive (Schéma 10).



**Schéma 10** : Dispositif électrochimique à trois électrodes plongées dans une solution électrolytique.

En chimie analytique, les trois électrodes qui plongent dans une solution électrolytique sont de trois types selon leur rôle: l'électrode de référence (ER), l'électrode auxiliaire ou contre électrode (CE) et l'électrode de travail (ET).

#### 2.1.2.1-Electrode de travail

L'électrode de travail couramment utilisée en électrochimie analytique est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons. Cette surface constitue le cœur de tout système voltammétrique. Elle est chimiquement inerte et ne réagit ni avec la solution, ni par application d'un potentiel [51]. Ceci est la raison pour laquelle, les électrodes de travail solides les plus utilisées en voltammétrie sont formées pour la plupart de métaux nobles tels que l'or, le platine ou le carbone vitreux.

Cependant, dans le cadre de cette étude, l'électrode de travail utilisée présente les caractéristiques contraires à celles précédemment citées. L'acier C38 est susceptible de s'oxyder en présence des agents agressifs présents dans le milieu. C'est d'ailleurs ce qui fait la particularité des études électrochimiques de corrosion. L'acier C38 est un métal très fragile

comparé aux aciers inoxydables dont la haute résistance à la corrosion est attribuée à un pourcentage de chrome particulièrement élevé (jusqu'à 12 %) [11]. Celui exploité pour les analyses présentées dans ce document est un matériau commercial fourni par la société Tacinas de France. Sa composition chimique et massique théorique selon la norme française AFNOR XC38 est donnée dans le Tableau II.

**Tableau II** : Composition chimique de l'acier C38 [29].

Element	C	Si	Mn	S	Cr	Ti	Ni	Co	Cu	Fe
%	0,360	0,230	0,680	0,016	0,077	0,011	0,059	0,009	0,160	98,388

L'échantillon utilisé pour effectuer les mesures électrochimiques a la forme d'un cylindre enrobé d'un ruban en polytétrafluoroéthylène (PTFE) laissant une surface réactionnelle de 0,785 cm<sup>2</sup> libre. Pour obtenir des résultats reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque manipulation un polissage de sa surface sur du papier abrasif à base de carbure de silicium. Le polissage se fait de la granulométrie la plus élevée à celle la plus fine soit 100, 1200, 2500 et 4000. Il est suivi d'un nettoyage sur tapis. L'image 5 présente la surface de l'acier obtenu après le prétraitement et prête à l'emploi.



**Image 5** : Photographie de la surface de l'acier C38 après le prétraitement.

A la fin des manipulations l'électrode est correctement nettoyée puis conservée dans une étuve pour prévenir son oxydation naturelle.

### 2.1.2.2- Electrode auxiliaire

La contre électrode ou électrode auxiliaire utilisée ici est un fil de platine. Son choix est basé sur le fait qu'il ne réagit pas avec la solution expérimentale (solution acide ou solution inhibitrice) utilisée. Le potentiel de l'électrode auxiliaire n'est généralement pas mesuré et est ajusté de manière à équilibrer la réaction qui se produit au niveau de l'électrode de travail. Elle permet d'obtenir un circuit dans lequel le courant est appliqué ou mesuré.

Cette configuration permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence connue sans compromettre la stabilité de cette électrode de référence en y faisant passer un courant [51].

### **2.1.2.3- Electrodes de référence**

Les électrodes de référence ayant un potentiel fixe nul (électrode au calomel saturé) permettent de mesurer directement le potentiel de l'électrode de travail. Celles (électrodes de référence) dont le potentiel fixe est non nul mesure plutôt la différence de potentiel. On distingue plusieurs types d'électrodes de référence : celle utilisée dans le cadre de ce travail est une électrode au calomel ( $\text{Cl}^- / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$ ) dont l'électrolyte est une solution saturée de potassium chlorure. Sa tension relative par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) est égale à 0,245 V à 25 °C lorsque la solution est saturée en KCl [2,11]. La tension mesurée par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS) est exprimée en V/ECS. L'intérêt des électrochimistes pour cette électrode tient à la bonne reproductibilité des résultats, la facilité d'utilisation et de maintenance. Notons que l'électrode au sulfate de mercure et l'électrode au chlorure d'argent présentent les mêmes avantages que l'ECS.

Au cours des manipulations électrochimiques, les électrodes précédemment citées ont été plongées dans une cellule électrochimique. Celle utilisée pour les essais électrochimiques est cylindrique, en verre pyrex et d'une contenance de 200 mL. Elle est munie d'une double couche-enveloppante et surmontée d'un couvercle qui permet de positionner les trois électrodes. La double paroi est munie d'un vide à travers lequel passe l'eau qui va permettre la régulation de la température de la solution agressive dans le cas échéant.

### **2.1.3- Réactifs chimiques**

L'ensemble des réactifs chimiques utilisés pour l'extraction et la caractérisation des alcaloïdes totaux sont regroupés dans le Tableau III. Ce tableau indique également les acides utilisés pour préparer les solutions agressives.

**Tableau III** : Réactifs chimiques utilisés.

Réactif	Pureté	Origine
Solution de chlorure d'hydrogène (HCl)	37,0 %	Scharlau
Solution d'acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	98,0 %	Scharlau
Potassium iodure (KI)	99,8 %	Prolabo
Méthanol (CH <sub>3</sub> OH)	99,9 %	Merck
Solution d'ammoniaque (NH <sub>3</sub> ,H <sub>2</sub> O)	33,0 %	Merck
Dichlorométhane (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	99,5 %	Merck
Bismuth Nitrate ( Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O)	100,0 %	Riedel - Hannover
Acide tartrique (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> )	100,0 %	Prolabo

## 2.2- ETUDE DE QUELQUES PARAMETRES

Deux paramètres susceptibles d'affecter le comportement de l'inhibiteur en milieu acide ont fait l'objet d'une investigation. Il s'agit des influences respectives de la concentration et de la température.

### 2.2.1– Influence de la concentration de l'inhibiteur

L'étude de ce paramètre est associée à la logique selon laquelle un bon inhibiteur de corrosion doit être efficace à de faibles concentrations. Les concentrations des alcaloïdes extraits de *Rauvolfia macrophylla* STAPF (AERMS) retenues pour les différents tests électrochimiques sont 5 mg/L; 10 mg/L; 25 mg/L; 50 mg/L; 100 mg/L et 200 mg/L.

### 2.2.2-Influence de la température

L'élévation de la température peut provoquer une décomposition ou un réarrangement de l'inhibiteur [140]. Pour cette étude, les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule électrochimique thermostatée en verre pyrex. En récipient clos, les températures ont été portées à 30 °C; 40 °C ; 50 °C et 60 °C. A l'issue de ces essais, les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie d'activation, l'entropie d'activation et l'enthalpie d'activation ont été déterminés et un mécanisme d'adsorption a été proposé.

## 2.3- TECHNIQUES D'ETUDE DE LA CORROSION

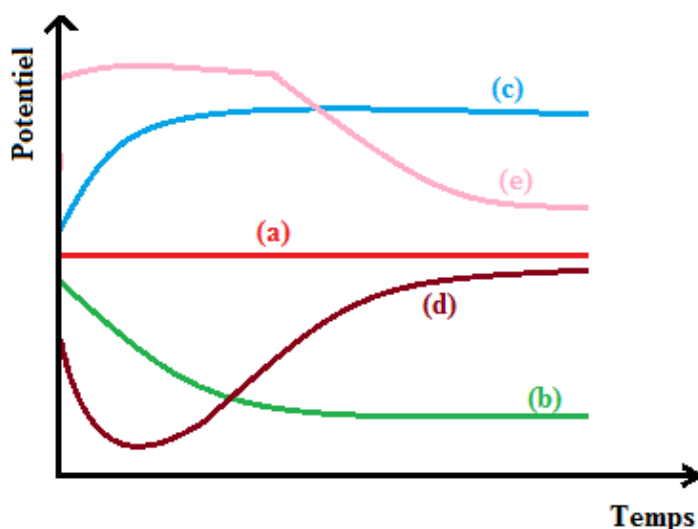
Les techniques électrochimiques et les techniques d'analyse de surface comptent parmi les moyens les plus appropriés pour l'étude de la corrosion.

### 2.3.1- Techniques électrochimiques

Trois techniques électrochimiques ont été utilisées dans ce travail pour l'étude de l'activité inhibitrice des composés. Il s'agit de la chronopotentiométrie, de la voltammétrie linéaire et de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

#### 2.3.1.1- Chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie a été utilisée afin de déterminer la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire. Ce régime trouve son importance lors de l'exploration des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et spectroscopie d'impédance électrochimique). La chronopotentiométrie consiste à suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps, de l'électrode de travail immergée dans la solution agressive en circuit ouvert. Le potentiel mesuré peut être qualifié de potentiel spontané, potentiel de dissolution, potentiel d'abandon, potentiel libre, potentiel en circuit ouvert ou tout simplement potentiel de corrosion. Le potentiel de corrosion est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné. Il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature, de la concentration, de la température, de l'agitation du réactif et également de l'état de surface du métal. Le potentiel de corrosion tend généralement vers une valeur stationnaire dépendant du métal et de la solution. Il indique la tendance du métal à passer en solution. Les courbes potentiel-temps peuvent présenter différents aspects visibles sur le schéma 11.



**Schéma 11** : Comportement du potentiel de corrosion d'un acier en milieu agressif.

- (a) Le potentiel est constant, l'interface métal solution n'est pas modifiée au cours du temps. C'est le comportement typique des métaux nobles.

- (b) Le potentiel décroît, le matériau devient de moins en moins noble, suite à une attaque continue du métal par les agents agressifs présents dans l'environnement.
- (c) Le potentiel croît, on assiste à une abondante activité corrosive en début de réaction suivie de la passivation du métal avec formation à sa surface d'un film protecteur
- (d) La passivation du métal intervient après une attaque continue.
- (e) C'est le cas d'un film protecteur préexistant avant l'immersion et qui disparaît suite à l'attaque du métal par les agents agressifs.

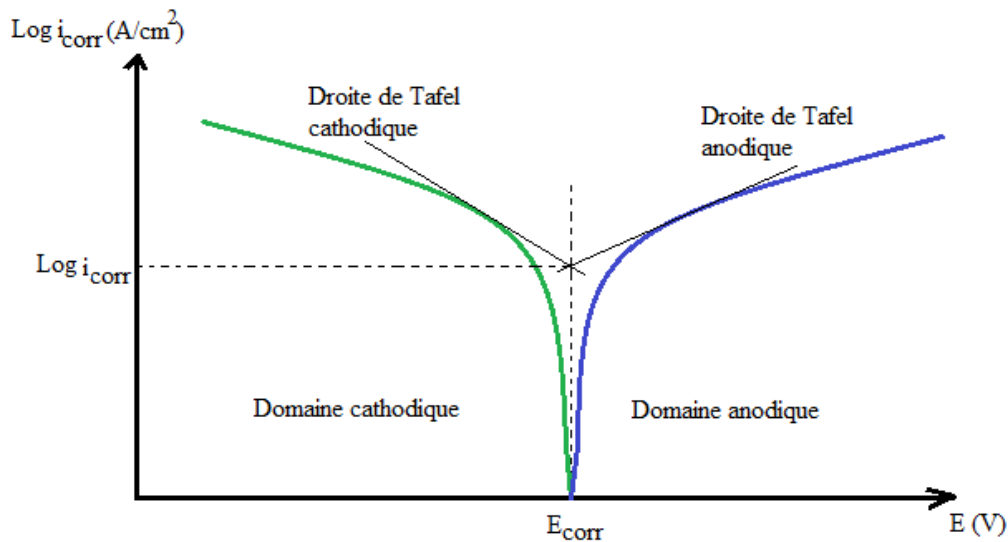
Les comportements du métal observés peuvent se succéder simultanément suivant la nature du métal et des conditions expérimentales. L'équilibre électrochimique est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps. Toutefois cette technique ne renseigne pas sur les cinétiques électrochimiques et le calcul de l'efficacité inhibitrice. Ainsi, le recours aux techniques pouvant fournir ces informations capitales s'impose.

### **2.3.1.2- Voltamétrie linéaire**

La polarisation linéaire ou voltammétrie linéaire est l'une des méthodes couramment utilisées pour caractériser les phénomènes de corrosion d'un métal. Elle fournit les informations précieuses concernant le comportement électrochimique de l'échantillon dans le milieu d'essai. Elle permet d'appréhender une éventuelle formation du film protecteur, de déterminer le taux de corrosion, la nature de l'inhibiteur, etc. Les courbes de polarisation permettent aussi de mettre en évidence la sensibilité du métal à la corrosion localisée. Les mesures voltammétriques y sont rapides et la mise en œuvre de la technique est relativement simple. Son principe consiste à faire un balayage à vitesse constante du potentiel de l'électrode de travail et à mesurer la densité de courant qui en résulte. Les courbes expérimentales obtenues sont qualifiées de courbes voltampérométriques, de tracés potentiodynamiques, ou encore de courbes de polarisation. Ces courbes de polarisation coupent l'axe des courants nuls au potentiel de corrosion. L'allure des courbes de polarisation dépend des différents processus physicochimiques responsables des phénomènes de corrosion. La présence d'un film d'inhibiteur ou d'une couche protectrice à la surface de l'électrode se caractérise sur ces courbes par l'invariance du courant sur un grand domaine de surtensions appliquées. L'apparition des piqûres sur l'échantillon par exemple se traduit lors du tracé par une augmentation brusque de courant [2].

L'exploitation des courbes voltammétriques tient compte de leur forme et de l'échelle choisie pour les tracés : linéaire pour  $i = f(E)$  et logarithmique pour  $\log i = f(E)$ . Dans le second cas, la mise en valeur des courbes de polarisation (représentation des pentes sur les

courbes de polarisation) permet de déterminer les paramètres électrochimiques d'un métal comme présenté sur le schéma 12.



**Schéma 12** : Détermination des paramètres électrochimiques de corrosion suivant la méthode de Tafel.

L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique donne le courant de corrosion ( $I_{corr}$ ) et le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ). La droite de Tafel permet de déterminer de façon précise les pentes de Tafel anodique ( $\beta_a$ ) cathodique ( $\beta_c$ ) et la résistance de polarisation ( $R_p$ ).

L'efficacité inhibitrice de corrosion EI (%) qui est définie par l'équation 9:

$$EI (\%) = \frac{J_{corr} - J_{corr}^{inh}}{J_{corr}} \times 100 \quad (\text{Equation 9})$$

Où  $J_{corr}$  et  $J_{corr}^{inh}$  correspondent respectivement aux densités de courant de corrosion enregistrées en absence et à une concentration donnée.

Suivant la méthode de Tafel, des grandeurs comme la résistance de polarisation et la vitesse de corrosion peuvent être également déterminées.

### ➤ Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion représente la vitesse à laquelle un matériau se dissout par suite d'une ou plusieurs actions chimiques ou électrochimiques. Elle renvoie à la perte de masse d'un matériau par unité de temps et de surface. La vitesse de corrosion d'un acier en milieu agressif dépend de la cinétique des réactions anodique (oxydation) et cathodique (réduction). Sa formule est [51]:

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{A t} = \frac{M j_{corr}}{n F} \quad (10)$$

Avec  $\Delta m$  (g) masse du métal perdue;  $M$  (g/mol) masse molaire du métal;  $A$  ( $\text{cm}^2$ ); surface de l'électrode et  $t$  (h) le temps d'exposition,  $j_{corr}$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) la densité de courant ;  $F$  le Faraday ( $F = 96500 \text{ C/mol}$ ),  $n$  le nombre d'électrons libérés par atome ou valence du métal.  $V_{corr}$  en ( $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ).

La polarisation linéaire est incontournable mais insuffisante pour caractériser tous les mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques différentes (cas des processus d'inhibition). Ces insuffisances ouvrent la voie aux techniques transitoires et donc la spectroscopie d'impédance électrochimique.

### **2.3.1.3-Spectroscopie d'impédance électrochimique**

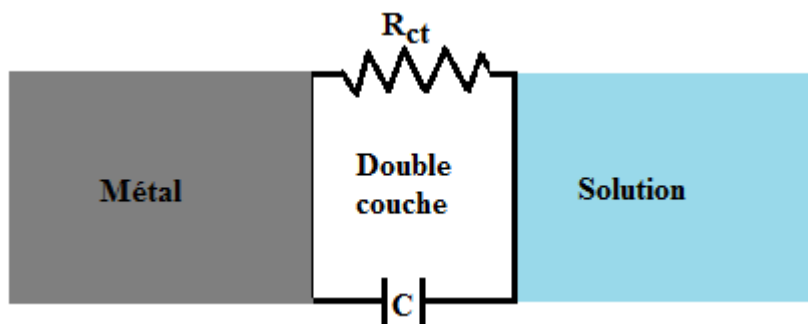
La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est un outil puissant pour étudier les mécanismes des réactions électrochimiques, mesurer les propriétés diélectriques et de transport des matériaux, explorer les propriétés des électrodes poreuses et étudier la surface passive [141–143]. Sa performance est justifiée par le fait que c'est une technique linéaire dont les résultats peuvent être facilement interprétés en termes de théorie des systèmes linéaires. L'impédance (ou admittance) donne en plus toutes les informations qui peuvent être recueillies à partir du système par des techniques linéaires de perturbation / réponse électrique [141]. Appliquée avec succès à l'étude de la corrosion des systèmes, la SIE mesure la réponse à l'application d'une tension alternative en fonction de la fréquence. Un avantage important de cette technique par rapport aux autres techniques électrochimiques est la possibilité d'utiliser de petites amplitudes de tension alternative exerçant une très faible perturbation sur les propriétés du système étudié [143].

Le principe de cette technique consiste à mesurer les valeurs de l'impédance entre la réponse en courant alternatif et le potentiel fixé en effectuant un balayage en fréquence du potentiel alternatif d'amplitude fixe relativement faible. Les valeurs physiques recherchées sont, pour chaque fréquence, le déphasage  $\phi$  et le module  $Z$ . Des fréquences élevées aux basses fréquences, la polarisation AC de l'interface est si brève que le courant observé n'est dû qu'à la résistance de la cellule électrolytique. L'adsorption des espèces électroactives à l'interface crée une double couche. Tout espèce électroactive qui s'adsorbe réagit avant de se désorber. La cinétique est contrôlée par la diffusion des espèces électroactives qui migrent du sein de la solution vers l'interface.



### a) Capacité de double couche

La double couche correspond par définition à l'interface électrolyte-électrode où se produit une séparation des charges. Elle décrit la variation du potentiel électrique aux abords d'une surface. Elle intervient principalement lors de l'étude du comportement des colloïdes et des surfaces en contact avec des solutions. Son comportement électrique peut être assimilé à celui d'une capacité appelée capacité de double couche et noté ( $C_{dc}$ ) en parallèle avec une résistance (résistance de transfert de charge noté  $R_{ct}$ ) selon le schéma 13.



**Schéma 13** : Circuit électrique équivalent à l'interface métal-solution d'une réaction redox en absence de gradient de concentration.

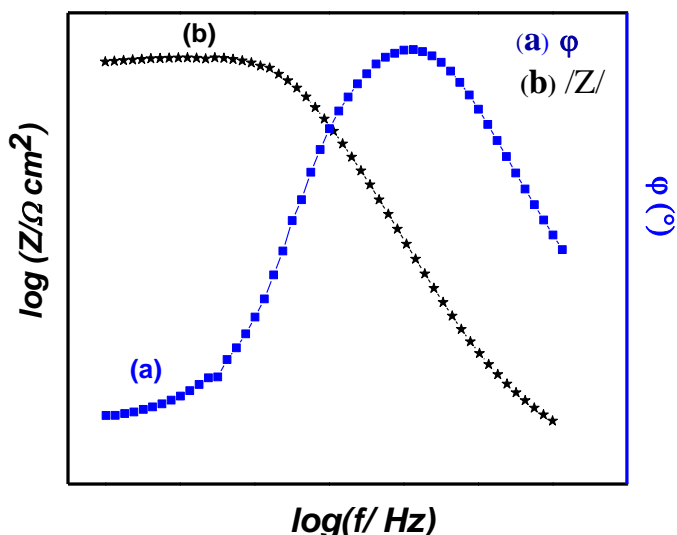
Selon Stern [143], dans un système constitué d'un conducteur électronique (métal) immergé dans un conducteur ionique (solution), la double couche apparaît à l'interface, même en absence du courant.

### b) Représentation des données

Le tracé des graphes d'impédance d'une réaction de corrosion à l'aide d'un potentiostat et d'un analyseur d'impédance, inclus dans la plupart des potentiostats modernes peut s'opérer suivant plusieurs modes. Toutefois, dans le cadre de cette étude et pour des raisons de comparaison aux travaux de la littérature, nous nous limiterons aux modes de représentation complémentaires à savoir : la représentation dans le plan complexe Nyquist et la représentation de Bode.

#### ➤ Représentation de Bode

La représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquences (hautes fréquences notées HF et basses fréquences notées BF). Elle est constituée de deux ordonnées (le logarithme décimal du module de l'impédance  $|Z|$  et le déphasage  $\varphi$ ) et d'une abscisse (logarithme de la fréquence) (Schéma 14).

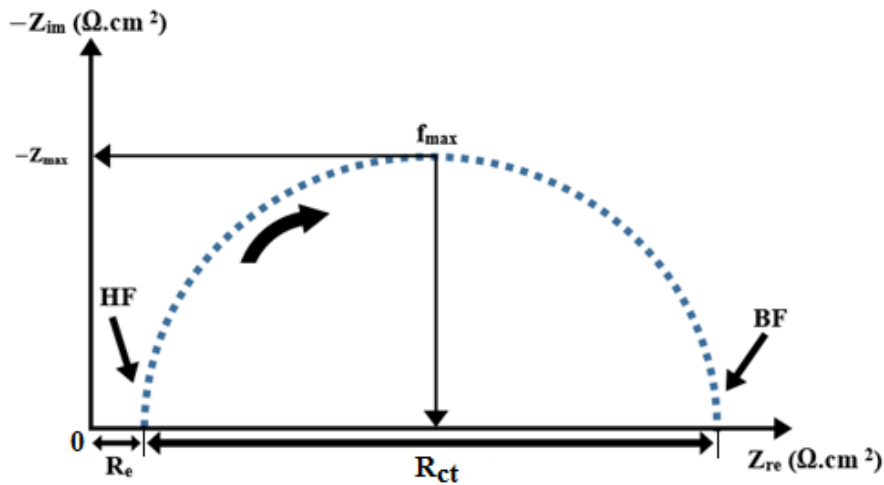


**Schéma 14** : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Bode.

Pour les études de corrosion, l'addition d'inhibiteur entraîne une augmentation de  $\log|Z|$  et de  $\varphi$ . L'apparition d'un seul pic indique qu'on a une seule constante de temps détectée à l'interface métal-solution. Pour plusieurs concentrations effectuées, un accroissement des pics indique une grande réponse capacitive de l'interface due à la présence des molécules d'inhibiteur à cette interface [3, 35]. Toutefois, le diagramme de Bode ne renseigne pas sur les paramètres électrochimiques.

#### ➤ Représentation de Nyquist

La représentation de Nyquist présente des données en coordonnées cartésiennes ; soit  $Z_{Re}(\omega)$  en abscisse et  $-Z_{Im}(\omega)$  en ordonnée. Cette représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles de droites » du diagramme mais masque souvent les résultats à haute fréquence. Elle permet également de déterminer les paramètres tels que la résistance de l'électrolyte ( $R_e$ ), la résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ), la capacité de double couche ( $C_{dc}$ ), etc [144]. Le schéma 15 donne la représentation de Nyquist pour un circuit électrique équivalent d'une réaction redox en absence de gradient de concentration.



**Schéma 15 :** Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist d'un circuit RC parallèle. La flèche indique le sens des fréquences croissantes.

L'efficacité inhibitrice de corrosion est calculée à partir des valeurs de résistance de transfert de charge selon la relation suivante.

$$EI (\%) = \frac{R_{ct}^{inh} - R_{ct}}{R_{ct}^{inh}} \times 100 \quad (\text{Equation 11})$$

Où  $R_{ct}^{inh}$  et  $R_{ct}$  sont respectivement les valeurs de résistances de transfert de charges de l'acier après immersion en absence et en présence d'inhibiteur.

### 2.3.2- Etude suivant la perte de masse

L'étude suivant la perte de masse a été effectuée dans le but de déterminer les différentes pertes de masse engendrée par l'acide en absence et en présence d'inhibiteur. La procédure consiste à polir finement les échantillons d'acier puis les nettoyer à l'éthanol et à l'eau distillée, sécher à l'air puis peser avant immersion dans la solution d'essai. Après 24 h, l'électrode est sortie de la solution d'essai, rincée, séchée puis pesée à nouveau. La différence de ces deux masses représente la perte de masse. Les résultats retenus des expériences de perte de masse sont la moyenne de trois essais. L'efficacité inhibitrice EI a été déterminée comme suit [12]:

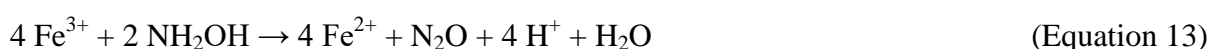
$$EI (\%) = \left( \frac{m_o - m}{m_o} \right) \times 100 \quad (\text{Equation 12})$$

Où  $m_o$  et  $m$  sont respectivement les pertes de masse des échantillons en l'absence et en présence d'inhibiteur, respectivement.

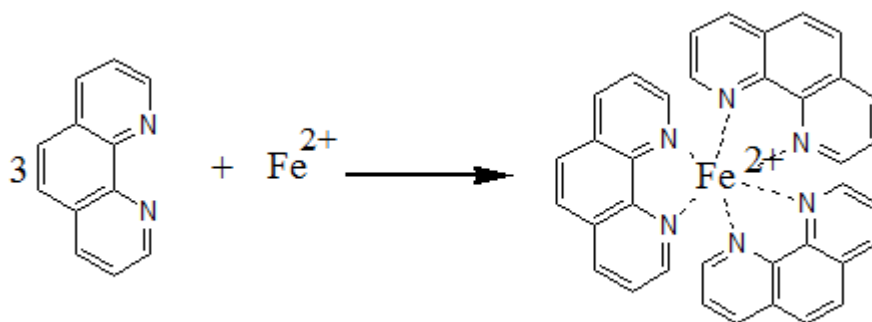
### 2.3.3- Analyse spectroscopique

Le but ultime de cette analyse est de fournir des conseils pour surveiller la durabilité de l'acier en solution acide sans détruire le revêtement de surface. L'analyse spectrophotométrique a été effectuée pour déterminer la quantité d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans la solution résiduelle. Cette étude a été entreprise à l'aide du spectrophotomètre UV-vis Genesys 10S.

Dans la pratique, une électrode préalablement polie a été utilisée à cet effet. Le temps d'immersion étant fixé à 2 h et la température à  $30^\circ \text{C}$ . Avant toute analyse de solution d'ion fer prélevée, les traces d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  ont été réduites en  $\text{Fe}^{2+}$  en ajoutant de l'hydroxylamine. L'hydroxylamine peut réagir avec les ions  $\text{Fe}^{3+}$  selon l'équation 13 [145]:



Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en solution réagissent ensuite avec l'Orthophénantroline (O-Phen) pour former un ion complexe orange-rouge suivant le schéma réactionnel ci-dessous.

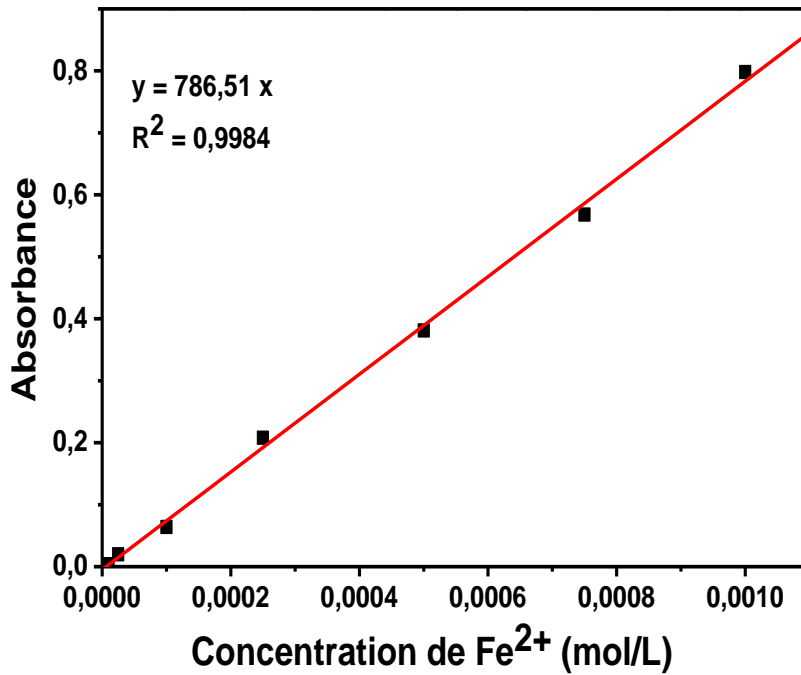


(Equation 14)

L'absorbance (A) du complexe  $[\text{Fe}(\text{o-phén})_3]^{2+}$  obtenu obéit à la loi de Beer-Lambert donnée par:

$$A = \log(I/I_0) = \epsilon C l \quad (\text{Equation 15})$$

où C est la concentration de  $[\text{Fe}(\text{O-phén})_3]^{2+}$ ; l l'épaisseur de la solution (c'est la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution) et  $\epsilon$  le coefficient molaire d'extinction. L'absorbance de la solution est mesurée à 510 nm représentant la longueur d'onde d'adsorption maximale du complexe Fer-Ortho ( $[\text{Fe}(\text{O-phén})_3]^{2+}$ ). Pour le faire, nous avons ajouté successivement: 0,5 mL de la solution de  $\text{Fe}^{2+}$ ; 0,5 mL d'hydroxylamine  $10^{-2}$  M et enfin 1 mL de solution O-Phen  $10^{-2}$  M. Les solutions préparées à partir du sel de Morh ont permis de tracer la droite d'étalonnage  $A = f(C)$  présentée à la Figure 1.



**Figure 1:** Droite d'étalonnage pour la détermination de la concentration des ions fer (II).

La validité de la loi de Beer-Lambert a été confirmée sur la base de la linéarité de l'absorbance en fonction du tracé de concentration (Figure 1) qui a fourni une corrélation (0,9984) proche de l'unité. La droite d'étalonnage  $A = f(C)$  permet de mesurer l'absorbance des solutions inconnues, d'en déduire leur concentration et de calculer la masse correspondante. Le taux de corrosion ( $C_R$ ) en  $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  a été calculé en utilisant l'équation 16 [33,146]:

$$C_R = \frac{\Delta m}{s \times t} \quad (\text{Equation 16})$$

où  $\Delta m$  est la perte de masse moyenne (mg),  $s$  est la surface des échantillons ( $\text{cm}^2$ ) et  $t$  le temps d'exposition (h). Les EI sont calculées selon l'équation 17 [103]:

$$\text{EI} (\%) = (1 - C_{R_{\text{inh}}}/C_o) \times 100 \quad (\text{Equation 17})$$

$C_o$  et  $C_{R_{\text{inh}}}$  sont respectivement le taux de corrosion sans et avec inhibiteur.

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

#### 2.3.4-Analyse de surface

Les méthodes d'analyse physico-chimiques et topographiques de surface permettent d'apporter des informations souvent complémentaires aux résultats issus des techniques

électrochimiques. Pour donc enrichir les précédentes études, la spectroscopie IRTF et la MEB ont été utilisées.

#### **2.3.4.1-Spectroscopie IR à Transformée de Fourier**

La spectroscopie IRTF est une technique analytique rapide permettant de déterminer la nature des groupes fonctionnels présents au sein d'un matériau. Elle est basée sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes [147]. Elle peut être mise en œuvre via deux méthodes: la méthode par réflexion totale atténuée (ATR) et la méthode par transmission/absorption.

Les spectres IRTF des dépôts sur la surface de l'électrode ont été obtenus en suivant méthodiquement quelques étapes. L'électrode préalablement nettoyée est immergée pendant 3 heures dans la solution acide en absence ou en présence d'inhibiteur de corrosion. Elle est par la suite retirée et séchée pendant 1 heure à l'air libre. La surface réactionnelle est polie dans la poudre de KBr modelée pour obtenir des pastilles qui sont par la suite exploitées pour les analyses IR. L'enregistrement des spectres IRTF a été effectué sur un spectrophotomètre IR de marque Alpha-P de la firme Brücker. Le balayage est effectué au moyen IR pour des longueurs d'onde comprises entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  [148].

#### **2.3.4.2-Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage fait partie des techniques les plus appropriées pour examiner la morphologie et la microstructure des surfaces solides. Son principe repose sur les interactions électrons-matière qui se produisent après bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électron. En effet, suite à ces bombardements, la surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons qui vont interagir avec la matière. Les échantillons vont alors émettre des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des rayons X et des rayonnements visibles. Seuls les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires sont exploités en microscopie électronique à balayage de champ [149]. L'intensité des électrons rétrodiffusés est quasiment proportionnelle à la moyenne des numéros atomiques des atomes de l'échantillon les ayant produits. Conséquemment, lorsque la surface de l'échantillon est plate, le contraste de l'image obtenue à partir des électrons rétrodiffusés est une bonne indication de la composition atomique de l'échantillon. Les électrons secondaires résultent généralement des électrons libres et des électrons de valence des atomes situés à la surface de l'échantillon. Leur intensité est intimement liée à l'angle séparant la normale à la surface de l'échantillon et la direction du faisceau incident. Sur la base des modifications des images,

résultant des particularités de chaque point de la surface de l'échantillon, on obtient une composition chimique de la surface et une représentation tridimensionnelle du relief ou de la morphologie de l'échantillon du matériau soumis à l'analyse [150]. Il apparaît cependant que pour obtenir des images bien résolues en microscopie électronique à balayage de champ, l'échantillon doit être conducteur afin de pouvoir évacuer les électrons émis. Ceci explique le fait que les échantillons isolants (polymères, matériaux composites, échantillons biologiques, ...) sont recouverts d'une fine couche métallique avant leur analyse par microscopie électronique à balayage [149]. Pour certains échantillons faiblement conducteurs, le problème peut être résolu en utilisant une tension accélératrice relativement faible, pouvant conduire à un faisceau incident d'énergie relativement faible. Cette précaution permet d'atténuer les problèmes liés à l'évacuation des électrons émis par l'échantillon.

La chambre dans laquelle se trouve l'échantillon est équipée de détecteurs qui captent les signaux émis et les retransmettent sur un écran. La détection étant synchronisée avec les faisceaux incidents, l'écran génère, à très haute résolution, des images qui traduisent la morphologie de la surface de l'échantillon soumis à l'analyse. .

Les images de la surface des électrodes de l'acier C38 immergées pendant 3 heures dans les solutions acides en absence et en présence d'inhibiteur ont été prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage de champ Sopra 55 VP. Ce microscope permet de réaliser des images de la surface avec une résolution nanométrique et d'effectuer des microanalyses chimiques sur tous types d'échantillon.

## **2.4-EXTRACTION ET CARACTERISATION DES EXTRAITS D'ALCALOÏDES**

L'importance des composés organiques dans différents domaines, et en particulier, en chimie, en biologie et en pharmacologie, a incité les chercheurs à développer de nombreuses méthodes d'extraction, et à trouver de nouveaux domaines d'application. Ainsi on distingue de nos jours l'extraction suivant la technique de Soxhlet, l'extraction sur microonde et l'extraction après macération à température ambiante pendant un temps bien défini [151]. Cette dernière, pour des raisons de simplicité de la technique et de la disponibilité des équipements, a été utilisée pour l'extraction des alcaloïdes contenus dans les écorces du tronc de la plante RMS récoltée.

### **2.4.1-Extraction des alcaloïdes totaux de *Rauvolfia macrophylla* STAPF**

Le choix de RMS est motivé d'une part, par ses multiples usages dans la pharmacopée traditionnelle, notamment dans le traitement de diverses maladies à l'instar du paludisme, de l'hépatite et d'autre part, par des travaux répertoriés dans la littérature. C'est une plante de la

famille des *Apocinaceae*, genre *Rauvolfia* et de l'espèce *Rauvolfia macrophylla*. Elle se retrouve dans les régions : Centre, Littoral, Sud, Sud-ouest, Nord-Ouest, Est et Ouest du Cameroun. Celle utilisée dans le cadre de travail a été récoltée dans la région du centre et plus précisément dans la localité de So'o où elle porte le nom d' « *Essombi* ».

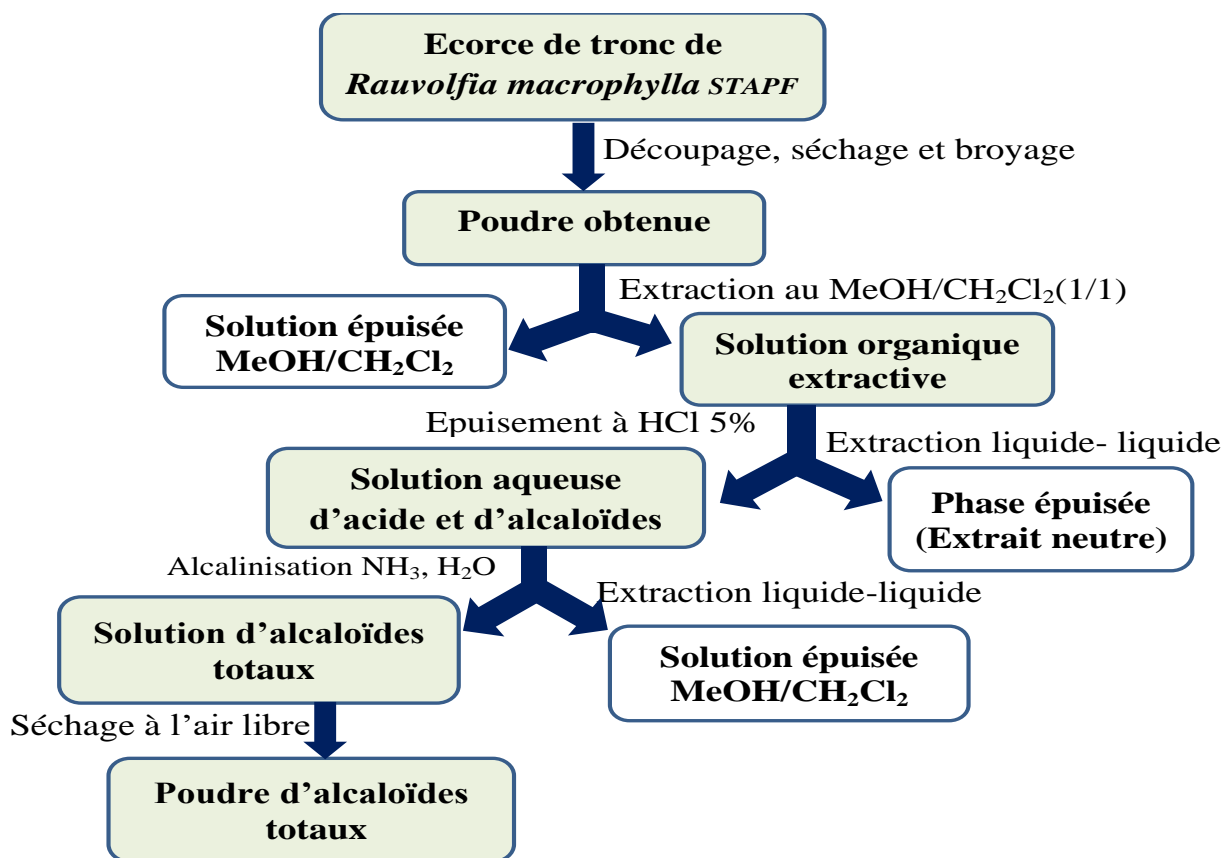
Les écorces de tronc de RMS récoltées sont découpées et séchées à l'air libre à une température comprise entre 30 et 35°C pendant 15 jours puis broyées. La poudre obtenue est macérée à froid pendant 72 heures dans un mélange dichlorométhane/méthanol de rapport volumique (1/1) puis l'extraction solide-liquide est ensuite effectuée à l'aide d'un évaporateur rotatif (Image 6) [152].



**Image 6 :** Photographie de l'évaporateur rotatif utilisé pour l'extraction des alcaloïdes.

L'évaporateur rotatif est un dispositif chimique utilisé afin de concentrer partiellement une solution ou une suspension. Le principe est basé sur la distillation de solvants sous vide. La solution est mise en rotation dans un ballon adapté afin d'augmenter la surface en contact avec l'air, d'éviter des bulles trop grosses ou mousseuses lors de l'ébullition, ainsi que l'aspiration de la solution lors de la baisse de pression (grâce à la force centrifuge qui la plaque contre les parois du ballon). Ensuite, la pression est diminuée grâce à une trompe à eau ou à une pompe à vide (pour des solvants à haut point d'ébullition comme le DMF et le DMSO). La solution est par la suite chauffée à une température adaptée au solvant à éliminer pour compenser le caractère endothermique de la réaction. A la fin de l'évaporation, l'extrait brut obtenu est séché à l'air libre. L'organigramme de le schéma 16 illustre le canevas utilisé pour extraire les alcaloïdes totaux de l'extrait brut obtenu de la plante *RMS* [138].





**Schéma 16** : Procédure d'extraction des alcaloïdes totaux.

Le principe consiste à une extraction liquide/liquide de la solution organique obtenue après acidification par l'acide chlorhydrique. Les phases aqueuses acides obtenues successivement, sont alcalinisées par une solution d'ammoniaque ( $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ ) à 25%, puis extraites de nouveau par le dichlorométhane. Les phases organiques sont par la suite séchées à l'air libre [11]. L'extrait obtenu est un mélange de composés dont la famille peut être déterminée à partir d'un test de réactivité.

#### 2.4.2- Révélation des alcaloïdes

Il existe plusieurs substances chimiques permettant de faire réagir les alcaloïdes. Du fait de la disponibilité des réactifs et de sa mise en œuvre facile, le réactif de Dragendorff a été choisi pour mettre en évidence la réactivité des alcaloïdes précédemment extraits.

Le réactif de Dragendorff a été préparé en mélangeant deux solutions A et B. La solution A est composée de 0,25 g de bismuth nitrate, 5 mL d'eau et de 5 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 2% ; la solution B est préparée par dissolution de 2 g de potassium iodure dans 5 mL d'eau. Le mode opératoire consiste à dissoudre une très faible quantité de la poudre d'alcaloïdes dans une solution légèrement acide, déposer une goutte sur une plaque chromatographique et pulvériser le réactif de Dragendorff dessus. Après séchage à l'étuve

pendant quelques minutes à température d'environ 40 °C, les alcaloïdes apparaissent sous forme de tâches orangées [11].

## **2.5- PREPARATION DES SOLUTIONS INHIBITRICES ET PROTOCOLE DES MESURES ELECTROCHIMIQUES**

### **2.5.1- Préparation des solutions**

Les solutions corrosives sont les solutions d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique de concentration respectives 0,5 M et 1 M. le choix de ces solutions en tant que milieux corrosifs est dû à leurs emplois fréquent dans différents secteurs industriels [100,153,154]. Les solutions expérimentales sont obtenues par dilution des solutions commerciales concentrées à 98% d'acide sulfurique et à 37% d'acide chlorhydrique. Les extraits d'alcaloïdes de *Rauvaolfia macrophylla STAPP* et les composés purs isolés que sont la Tétrahydroalastonine et la Perakine sont les trois inhibiteurs qui ont fait l'objet d'investigation. Les solutions inhibitrices dans le cas présent sont obtenues par dissolution simple d'une masse appropriée d'alcaloïdes dans une solution d'acide de concentration 1 M pour l'acide chlorhydrique et 0,5 M pour le cas de l'acide sulfurique. Du fait de leur insolubilité dans le milieu agressif, les composés purs sont préalablement solubilisés dans une très faible quantité (environ 50 µL) de Diméthylsulfoxyde (DMSO) avant d'être introduites dans la solution acide.

### **2.5.2-Chaîne des mesures électrochimiques**

Le tout premier test à effectuer est la mesure du potentiel d'électrode de travail en circuit ouvert par rapport à l'électrode au calomel saturé Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl. Deux électrodes sont suffisantes pour mener à bien ce test : l'électrode de travail et l'électrode de référence. L'évaluation du potentiel en circuit ouvert est suivie de la représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ceux-ci sont relevés au potentiel de corrosion après 3 heures d'immersion dans la solution acide à différentes concentrations d'inhibiteur et pour différentes températures dans le cas échéant. Toutes les mesures sont effectuées dans la gamme de fréquences comprises entre 10 kHz et 10 mHz et une amplitude de 10 mV. Le choix de ces valeurs constitue un bon compromis pour obtenir à la fois une bonne sensibilité et une sélectivité satisfaisante. Cette technique présente l'avantage qu'elle est peu destructive, raison pour laquelle juste après l'essai, l'électrode est réutilisée pour la voltammétrie linéaire. Les courbes de polarisation sont obtenues pour différentes concentrations, à différentes températures. Les branches anodiques et cathodiques sont représentées consécutivement de

-0,8 V à -0,2 V avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s.

## **CONCLUSION**

Les méthodes d'extraction et d'obtention des alcaloïdes purs décrites dans ce chapitre sont parmi les plus courantes. Elles garantissent des résultats satisfaisants lors de la préparation des inhibiteurs de corrosion qui seront testés dans le chapitre suivant. La simplicité des techniques de caractérisation et d'analyse, ainsi que la sensibilité et la précision des mesures électrochimiques sont entre-autres des atouts pour l'obtention des résultats probants.

*CHAPITRE 3 /*  
*RESULTATS ET DISCUSSION*

## **INTRODUCTION**

Ce chapitre est consacré d'une part à la caractérisation des extraits d'alcaloïdes et d'autre part à l'interprétation des résultats obtenus lors des tests électrochimiques et de l'analyse de surface. Il est de ce fait subdivisé en trois parties. La première rend compte de l'évaluation méthodique des propriétés inhibitrices des AERMS en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M et HCl 1 M en fonction de la concentration. Des analyses de surface sont ensuite effectuées afin d'apprécier l'adsorption des molécules inhibitrices. Dans la deuxième partie, l'amélioration de l'efficacité d'adsorption des AERMS en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M par des ions iodure est effectuée. L'effet synergique des AERMS et des ions iodure est également évaluée pour des températures de 30°C, 40°C, 50°C et 60°C. La dernière partie est consacrée à l'inhibition de la corrosion par les composés isolés et l'étude de la corrosion suivant une approche de l'analyse spectroscopiques de la solution.

### **3.1- EVALUATION DE L'ACTIVITE INHIBITRICE DES AERMS**

Le choix de l'extrait comme inhibiteur de corrosion est basé sur le fait que la présence de plusieurs molécules organiques en son sein pourrait augmenter l'efficacité inhibitrice par l'effet synergique [79]. A l'instar de précédentes études de corrosion, quelques techniques d'évaluation de l'activité inhibitrice ont été appliquées pour confirmer l'emploi des AERMS comme inhibiteurs de corrosion de l'acier C38 en milieux HCl 1 M et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Toutefois, avant que cela ne soit fait, les alcaloïdes contenus dans les écorces de RMS ont tout d'abord été extraits puis caractérisés à l'aide des techniques chimiques appropriées.

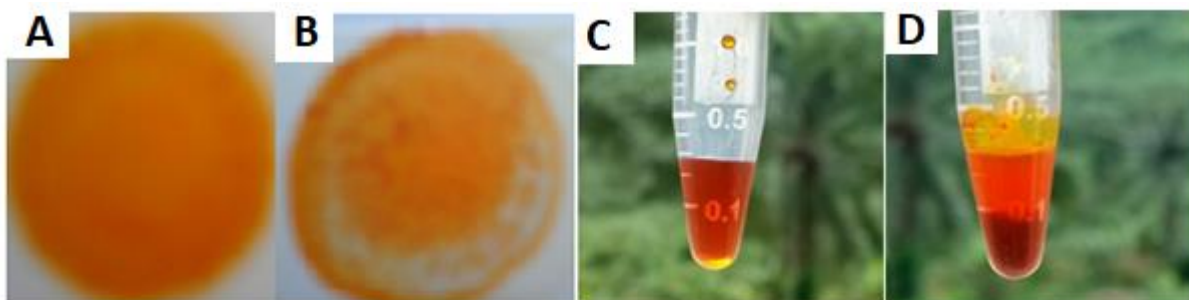
#### **3.1.1-Extraction et caractérisation chimique des alcaloïdes.**

Avant toute analyse portant sur les alcaloïdes totaux, nous avons tenu à priori à présenter les écorces de la plante RMS fraîchement récoltées (Figure 2 (A)) puis broyées (Figure 2 (B)) après 15 jours de séchage à l'air libre.



**Figure 2 :** Aspect physique des écorces de tronc de RMS (A) et de la poudre d’alcaloïdes totaux (B).

Le matériau obtenu après extraction (Figure 2 B) est une poudre orangée (cette couleur est liée à l’écorce Figure 2 A) renfermant des cristaux épais. Cet aspect physique facilite son utilisation notamment pour les manipulations électrochimiques car il facilite les pesées lors de la préparation des solutions inhibitrices. La poudre d’alcaloïdes totaux est parfaitement soluble dans une solution légèrement acide et sa réactivité a été mise en évidence grâce au test de Dragendorff. Les résultats obtenus sont illustrés à la Figure 3.



**Figure 3 :** Réactivité des alcaloïdes (A juste après dépôt et B après séchage à l’étuve) sur une plaque chromatographique et dans une solution (C réactif de Dragendorff, D réactif de Dragendorff et alcaloïdes).

Sur la plaque chromatographique, les alcaloïdes devraient apparaître sous forme de tâches orangées. Malheureusement, sur la Figure 3 (B), il n’est pas évident d’apercevoir la démarcation de ces tâches orangées; c’est la raison pour laquelle nous avons fait recours à un test de précipité. Ainsi, une très faible quantité de poudre a été dissoute dans le tube et le réactif de Dragendorff (C) ajouté. Instantanément, il s’est formé par floculation un précipité

orange (Figure 3 (D)) révélant la présence d'un azote basique. Ces observations ont permis de confirmer la présence des molécules d'alcaloïdes dans l'extrait [139].

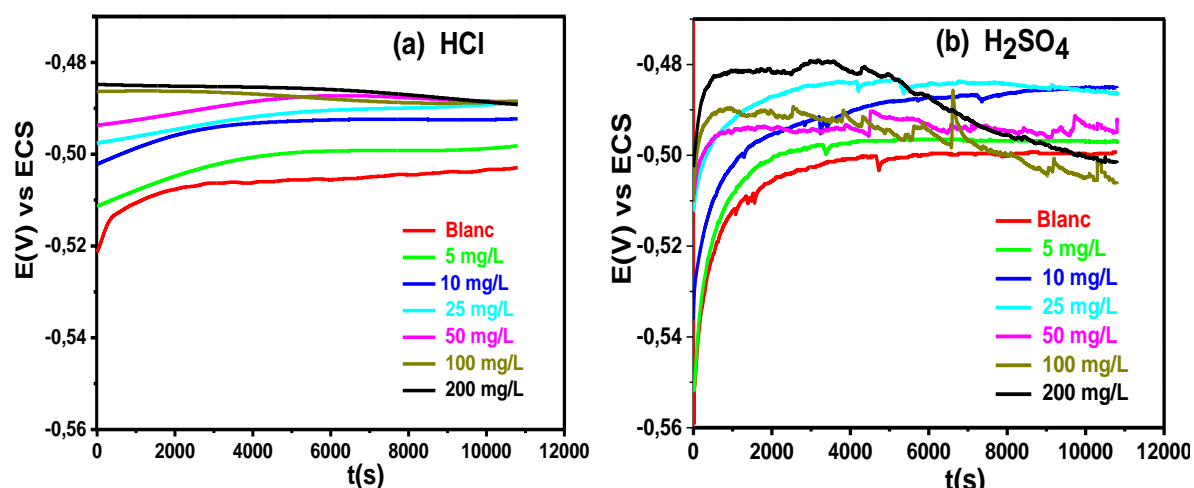
### 3.1.2- Inhibition de la corrosion de l'acier C38 par les AERMS

L'influence de la concentration de l'inhibiteur et l'influence de la température sont les deux paramètres retenus pour l'évaluation de l'activité inhibitrice des AERMS.

#### 3.1.2.1- Influence de la concentration

##### a) Evolution du potentiel de corrosion en circuit ouvert en fonction du temps d'immersion

La façon la plus simple d'évaluer le degré de corrosion de l'acier est de mesurer son potentiel de corrosion. La Figure 4 présente l'évolution du potentiel de corrosion en circuit ouvert en fonction du temps d'immersion pour différentes concentrations des AERMS. Les courbes obtenues sont comparées à la courbe de référence obtenue sans inhibiteur (blanc).



**Figure 4:** Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps dans (a) HCl 1 M et (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en absence et en présence des différentes concentrations des AERMS.

En absence d'inhibiteur, on note un déplacement rapide du potentiel vers les valeurs anodiques durant les 2000 premières secondes puis s'ensuit une évolution lente toujours vers les potentiels plus grands. Ce comportement qui a été remarqué par plusieurs auteurs [16,155], peut s'expliquer par des modifications uniformes de la surface de l'acier C38 due à une activité corrosive croissante. Les déplacements moins importants de  $E_{\text{corr}}$  révèlent la passivation de la surface probablement suite à un dépôt des produits de corrosion [79]. Ce phénomène sera d'ailleurs confirmé ou non lors des études de polarisation et d'analyses de surface.

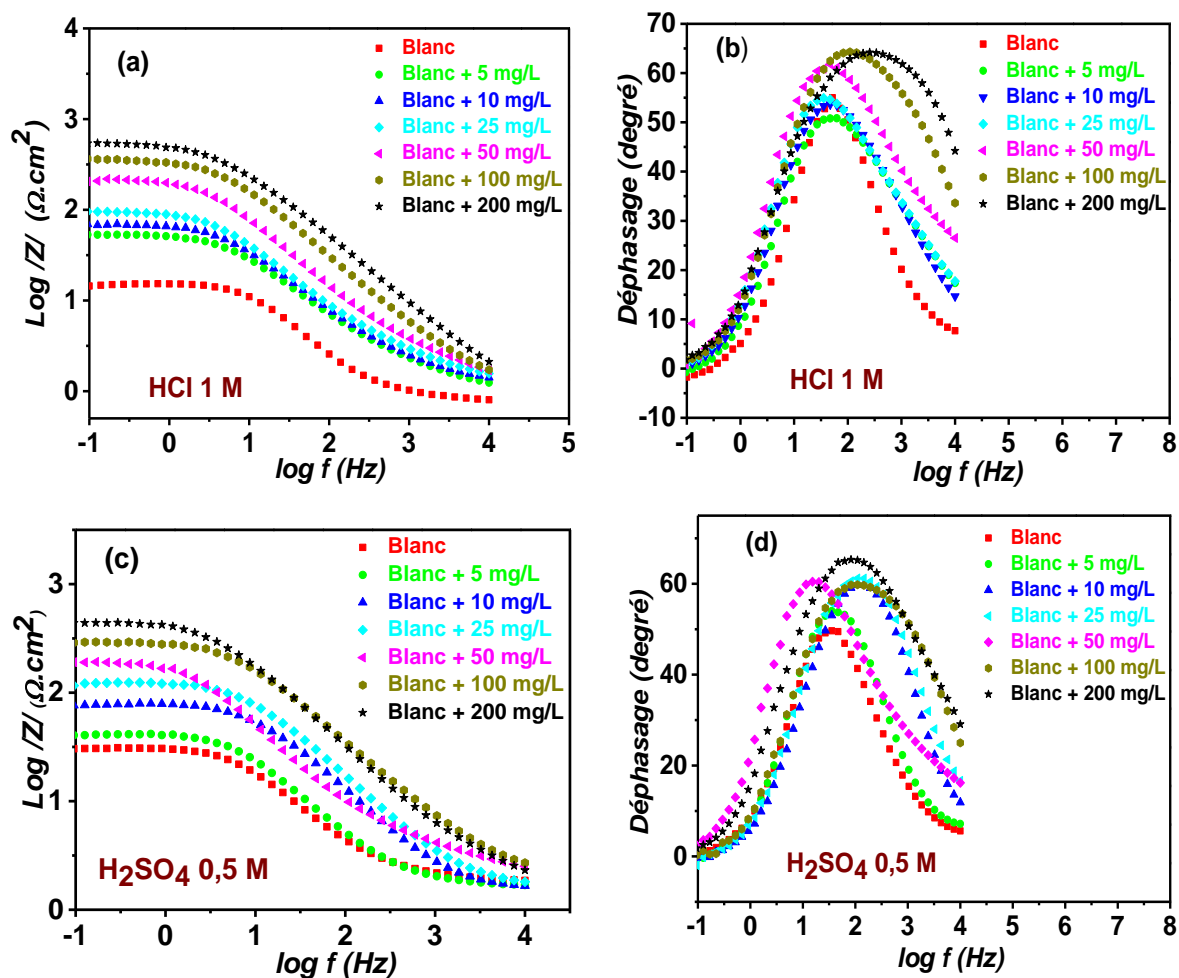
Les essais réalisés en présence d'inhibiteur montrent une évolution importante de  $E_{\text{corr}}$  vers des valeurs anodiques comparées à l'essai réalisé sans inhibiteur. Il convient de noter que l'ajout des molécules inhibitrices augmente la résistance de l'électrode et rend son oxydation de plus en plus difficile [154]. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle le potentiel de corrosion croît avec l'augmentation de la concentration des AERMS. Les AERMS inhiberaient la corrosion de l'acier avec principalement le contrôle de la réaction anodique [156]. La diminution du potentiel de corrosion observée à partir de 5000 s en milieu HCl 1 M et 3600 s en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M pour certaines valeurs de la concentration de l'inhibiteur est attribuée aux phénomènes de piqûration. Le matériau deviendrait de moins en moins noble suite à une désorption des molécules inhibitrices et une attaque continue de l'acide [79]. Ce comportement est la preuve que la surface de l'acier C38 n'est pas idéalement protégée.

#### **b) Analyse des spectres d'impédance pour différentes concentrations des AERMS**

Cette analyse a pour objectifs la détermination des mécanismes de corrosion et d'inhibition de l'acier C38 en milieu HCl 1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M et l'évaluation de l'efficacité inhibitrice des AERMS. Elle passe par la mesure des résistances de transfert de charge, du module d'impédance et du déphasage. La Figure 5 présente les diagrammes de Bode qui représentent soit le logarithme du module de l'impédance (Figures 5 (a) et (c)) ou de déphasage (Figures 5 (b) et (d)) en fonction du logarithme de la fréquence.

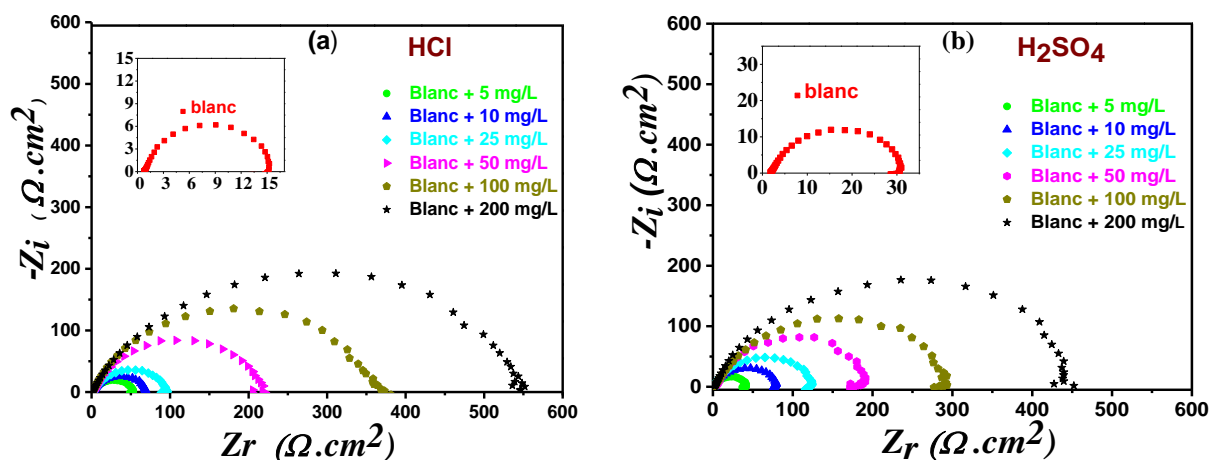
A l'observation de ces courbes, il ressort que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne un accroissement de  $\log|Z|$  et de l'angle de phase. L'apparition d'un seul pic sur les Figures 5 (b) et (d) suggère qu'une seule constante de temps est détectée à l'interface métal-solution [21,157]. Ce comportement est observé pour toutes les concentrations examinées. L'accroissement des pics avec l'ajout de la concentration des AERMS indique une grande réponse capacitive de l'interface due à la présence des molécules inhibitrices. Dans la littérature, les travaux de Mourya et al [103] rendent compte de comportements similaires.





**Figure 5:** Evolution du potentiel à circuit ouvert en fonction du temps dans (a) HCl 1 M et (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en absence et en présence des différentes concentrations des AERMS.

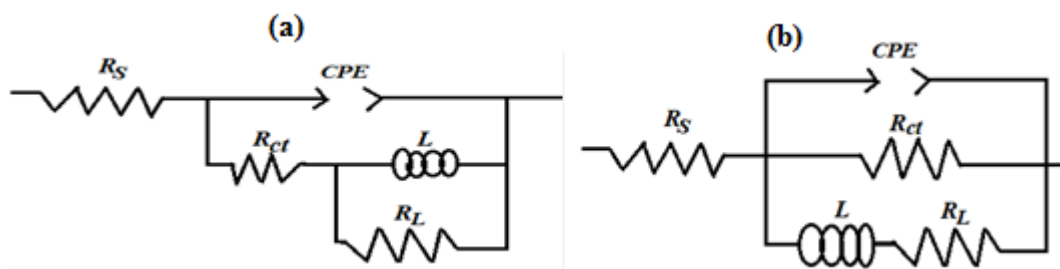
Pour corroborer ces observations et appréhender le mécanisme d'inhibition, nous avons fait recours aux diagrammes de Nyquist souvent considérés comme des graphes utilisés pour évaluer la stabilité d'un système en boucle fermée (Figure 6).



**Figure 6:** Diagramme de Nyquist de l'acier C38 dans les solutions (a) HCl 1 M et (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M contenant différentes concentrations des AERMS.

Les courbes obtenues sont toutes constituées d'une seule boucle capacitive. Cette boucle est caractéristique du processus de corrosion contrôlé par une étape de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière. Les diamètres des demi-boucles capacitifs des courbes de Nyquist augmentent avec la concentration des AERMS. Partant de ce fait, on peut dire que la résistance à l'oxydation de l'électrode est fonction de la concentration de l'inhibiteur. La présence des boucles inductives à de faibles fréquences peut être attribuée à la redissolution de la surface passive. Elle peut aussi être liée au processus de relaxation obtenu après adsorption spécifique des ions tels que  $Cl_{ads}^-$  et  $H_{ads}^+$  en milieu HCl,  $H_{ads}^+$  et  $SO_{4ads}^{2-}$  en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M à la surface de l'électrode [154].

Les diagrammes de Bode (Figure 5) présentent une seule constante de temps tandis que ceux de Nyquist (Figure 6) sont caractérisés par un seul demi-cercle pour toutes les concentrations étudiées. Ceci est la preuve que le mécanisme est peu complexe. Pour donc déterminer le circuit qui épouse mieux les données expérimentales, plusieurs essais de simulation sur les circuits à constante de temps unique ont été effectués. Le schéma 17 illustre ceux qui présentent une meilleure corrélation avec les parcelles expérimentales de Nyquist. Egalement, à l'issue de cette simulation, des données numériques permettant de mieux interpréter les phénomènes qui se déroulent à l'interface métal solution ont été extraites. L'élément de phase constante (CPE) est introduit dans le circuit électrique équivalent pour expliquer la rugosité de la surface, la dispersion en fréquence des constantes de temps résultant d'une inhomogénéité locale du matériau diélectrique, la relaxation et la porosité dans les effets de transport de masse précédemment énumérés [158].



**Schéma 17** : Circuits électriques utilisés pour simuler les courbes d'impédances électrochimiques dans les solutions de (a) HCl et de (b)  $H_2SO_4$ .

$R_s$  sur le diagramme de Nyquist est la première intersection du demi-cercle avec l'axe Zr ; elle représente la résistance de la solution corrosive;  $R_{ct}$  est la deuxième intersection du demi-cercle avec l'axe Zr de Nyquist ; elle correspond à la résistance de transfert de charge,  $L$  est l'inductance, elle est intimement associée à la boucle inductive aux basses fréquences,  $R_L$  est la résistance inductive,  $CPE$  est l'élément de phase constante dont la constante va être notée

A, elle tient compte de l'inhomogénéité de surface. Les paramètres électrochimiques obtenus de la simulation et de l'efficacité inhibitrice sont consignés dans le Tableau IV.

**Tableau IV :** Paramètres d'impédance électrochimique pour l'acier C38 dans HCl 1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en l'absence et en présence des AERMS.

Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	10 <sup>-3</sup> A (Ω <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup> )	n	C <sub>dc</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	L (H cm <sup>2</sup> )	R <sub>L</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	χ <sup>2</sup>	EI (%)
<b>HCl 1 M</b>								
0	14,6	3,048	0,9792	1147	3,49	1,6	0,0050	/
5	53,2	1,413	0,9508	457	1,69	51,1	0,0081	73
10	71,1	1,027	0,9581	453	1,04	10,1	0,0071	80
25	98,0	1,118	0,9330	329	4,56	92,3	0,0090	85
50	226,7	0,394	0,9093	188	2,10	22,6	0,0050	94
100	372,0	0,177	0,9380	87	1,55	367,4	0,0089	96
200	554,0	0,142	0,8589	77	23,04	20,0	0,0054	97
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M</b>								
0	29,6	1,334	0,8425	620	250,10	425,8	0,0081	/
5	40,2	1,014	0,8409	605	364,40	334,2	0,0089	26
10	79,0	0,392	0,8192	175	399,50	1213,0	0,0019	63
25	123,4	0,302	0,8149	149	1088,00	1293,0	0,0058	76
50	189,0	0,323	0,8644	128	2265,00	2048,0	0,0019	84
100	290,0	0,184	0,8779	84	596,00	2900,0	0,0079	90
200	428,0	0,173	0,8537	100	2400,00	6732,0	0,0029	93

Les faibles valeurs du coefficient d'ajustement (χ<sup>2</sup>) indiquent que les données ajustées concordent bien avec les données expérimentales. Les valeurs obtenues de R<sub>ct</sub>, R<sub>L</sub>, L et rapportées dans le Tableau IV augmentent lorsque la concentration en AERMS croît. En effet, les molécules inhibitrices en solution remplacent les molécules d'eau faiblement adsorbées à l'interface métal-solution. Ceci a pour principales conséquences la diminution du nombre de sites actifs de corrosion, la difficulté du transfert d'électrons et l'inhibition de l'activité corrosive [2,11]. La réduction de C<sub>dc</sub> est due à l'épaississement de la double couche formée. Les produits de corrosion et les molécules inhibitrices sont probablement adsorbés à l'interface métal-solution via les électrons π des cycles aromatiques et des paires d'électrons isolées sur les hétéroatomes (atomes d'azote et d'oxygène) présents dans les molécules inhibitrices [148]. Ils développent une barrière pour les transferts de masse et de charge, isolant ainsi le métal des attaques acides. Selon le modèle de Helmholtz, ce comportement est physiquement attribué à la diminution de la constante diélectrique locale et à une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique suivant l'équation 18 [2,159],

$$C_{dc} = \frac{A \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{d} \quad \text{(Equation 18)}$$

Où  $\epsilon_0$  est la constante diélectrique de l'eau adsorbée;  $\epsilon$  est la permittivité constante et  $d$  l'épaisseur de la couche formée. Le coefficient  $n$  représente le déphasage. Il est attribué à une dispersion en fréquence causée par des inhomogénéités de la surface de l'électrode. Lorsqu'il est égal à 1, alors la couche formée est idéale. Cependant, les valeurs de  $n$  contenues dans le Tableau IV diminuent avec l'augmentation de la concentration traduisant ainsi l'augmentation de l'hétérogénéité due à la formation des produits de corrosion et à l'adsorption au niveau de l'interface des molécules inhibitrices [21]. L'efficacité inhibitrice en milieu HCl 1 M (97 %) est plus élevée qu'en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (93 %) : c'est la preuve que les AERMS sont plus efficaces en milieu acide chlorhydrique molaire qu'en milieu acide sulfurique 0,5 M. Cette efficacité est probablement justifiée par une forte adsorption des ions Cl<sup>-</sup> à la surface de l'électrode en milieu HCl 1 M lors du processus anodique. L'ensemble des résultats présentés suivant la SIE sont en accord avec ceux obtenus lors de la mesure du potentiel à circuit ouvert.

### c) Analyse des courbes de polarisation linéaire pour différentes concentrations des AERMS

Cette étude comporte de nombreux objectifs notamment la détermination de l'effet des AERMS sur les réactions anodiques et cathodiques et la nature de l'inhibiteur (anodique, cathodique ou mixte). Elle passe par l'observation des courbes de polarisation (transformation logarithmique des courbes voltammétriques) anodiques et cathodiques pour l'acier C38 enregistrées dans les solutions HCl 1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Afin d'axer la comparaison sur les efficacités d'inhibition, les conditions expérimentales ont été maintenues identiques à celles des études précédentes. Les résultats obtenus en absence et en présence des AERMS à diverses concentrations sont présentés à la Figure 7.

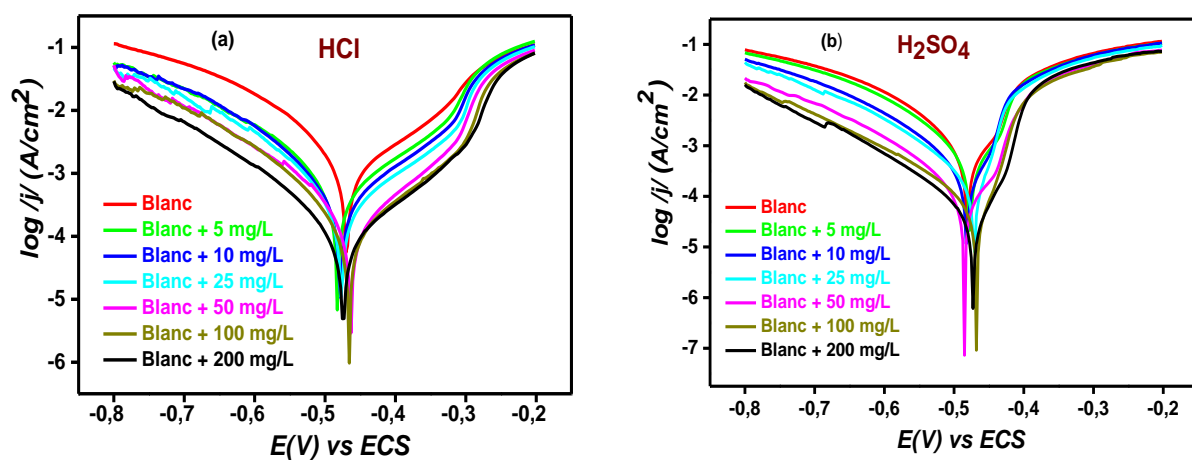


Figure 7: Courbes de polarisation linéaire de l'acier C38 obtenues dans (a) HCl 1 M et (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en absence et en présence des AERMS à différentes concentrations.

Les courbes de polarisation obtenues dans l'intervalle [-800 mV ; -200 mV] comportent toutes deux branches : une branche cathodique attribuable à la réaction de réduction des protons en solution suivant l'équation 2 et une branche anodique correspondant à l'oxydation du fer métallique en fer (II) suivant l'équation 1 [160]. Les paramètres de corrosion que sont: le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les densités de courant de corrosion ( $J_{corr}$ ), les pentes de Tafel cathodiques ( $\beta_c$ ) et anodiques ( $\beta_a$ ) extraits des Figures 7 (a) et (b) suivant le logiciel EC-lab 10.40 demo, sont consignés dans le Tableau V. Ils permettent de mieux expliquer les différents comportements observés sur les courbes de polarisation. Le Tableau V présente également les valeurs des efficacités inhibitrices (EI) calculées à partir des densités de courant de corrosion.

**Tableau V** : Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier C38 dans  $H_2SO_4$  0,5 M et HCl 1 M avec addition des AERMS à différentes concentrations.

Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	$-E_{C_{corr}}$ (mV/SCE)	$J_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$-\beta_c$ (mV/decade)	$\beta_a$ (mV/decade)	EI (%)
<b>HCl 1 M</b>					
0	469	381	134	88	/
5	483	143	129	78	63
10	479	114	126	76	70
25	477	85	119	79	78
50	464	47	112	84	88
100	443	34	118	74	91
200	474	30	119	83	92
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M</b>					
0	481	234	53	44	/
5	477	192	49	49	18
10	482	101	39	45	57
25	471	71	35	48	70
50	485	36	54	47	85
100	468	22	35	46	91
200	473	16	36	59	93

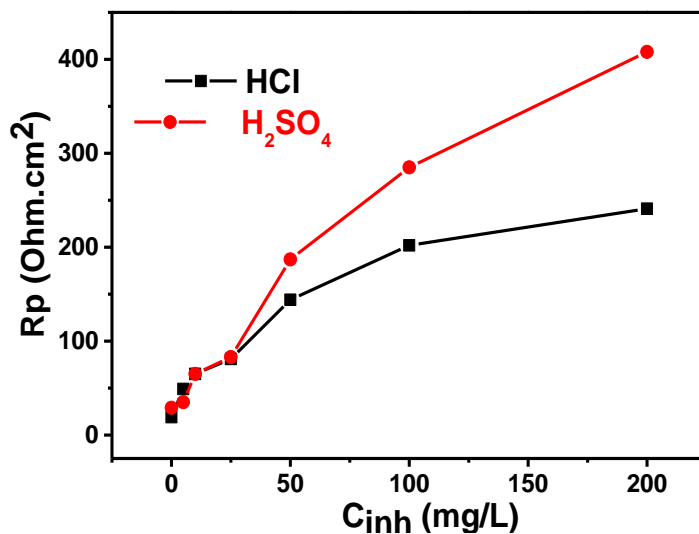
Les densités de courant anodique et cathodique diminuent avec l'augmentation de la concentration des AERMS indiquant que l'inhibiteur agit à la fois sur les réactions de réduction et d'oxydation [19]. Le plus grand déplacement du potentiel de corrosion en absence ou en présence de l'extrait est de 26 mV pour l'acide chlorhydrique et de 13 mV pour l'acide sulfurique (moins de 85 mV). Cette évolution est importante mais pas suffisante pour confirmer l'action des AERMS comme inhibiteurs cathodiques ou anodiques [101]. En milieu HCl 1M (Figure 7 (a)), la diminution des densités de courants anodiques est quasi identique à celles des courants cathodiques, preuve que les AERMS agissent comme des

inhibiteurs mixtes. Par contre en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M (Figure 7 (b)) les densités de courant anodiques présentent un plateau de diffusion très proche du potentiel de corrosion soit -0,4 V. Ce phénomène est attribuable à une désorption rapide des molécules inhibitrices initialement et faiblement adsorbées à la surface. Donc les AERMS agissent comme des inhibiteurs à prédominance cathodique. Les valeurs des pentes des droites de Tafel cathodiques et anodiques ( $\beta_c$  et  $\beta_a$ ) changent avec l'ajout de l'extrait des alcaloïdes. L'inhibition des molécules est contrôlée par deux réactions : l'adsorption à la surface de l'acier C38 qui retarde l'oxydation du fer et le blocage des sites actifs du métal qui empêche la réduction des protons [29]. On peut également remarquer sur la Figure 7 qu'à des potentiels d'oxydation élevés (au-delà de -0,25 mV dans HCl et de -0,35 mV dans  $H_2SO_4$ ), on n'observe pratiquement aucune variation des densités de courant d'oxydation même lorsque l'extrait est présent dans le milieu corrosif [156]. Cette observation suggère que l'inhibiteur n'a pratiquement plus d'effet sur les réactions de polarisation anodiques. La conclusion qu'on peut tirer de cette observation est que les variations des densités de courant en milieu acide sont fonction de la plage de potentiels appliqués.

**d) Evolution de la résistance de polarisation suite à l'ajout des AERMS.**

La résistance de polarisation ( $R_p$ ) est une grandeur qui permet d'évaluer les modifications des propriétés de l'électrode (acier C38) plongée dans les solutions de HCl 1 M et de  $H_2SO_4$  0,5 M en absence et en présence d'inhibiteur.

Les valeurs de  $R_p$  obtenues à différentes concentrations suite aux tracés potentiodynamiques dans l'intervalle  $\pm 20$  mV du potentiel de corrosion sont présentées à la Figure 8.



**Figure 8 :** Résistance de polarisation de l'acier C38 dans les solutions de HCl et de  $H_2SO_4$  en présence des AERMS : 5 mg/L ; 10 mg/L ; 25 mg/L ; 50 mg/L ; 100 mg/L et 200 mg/L.

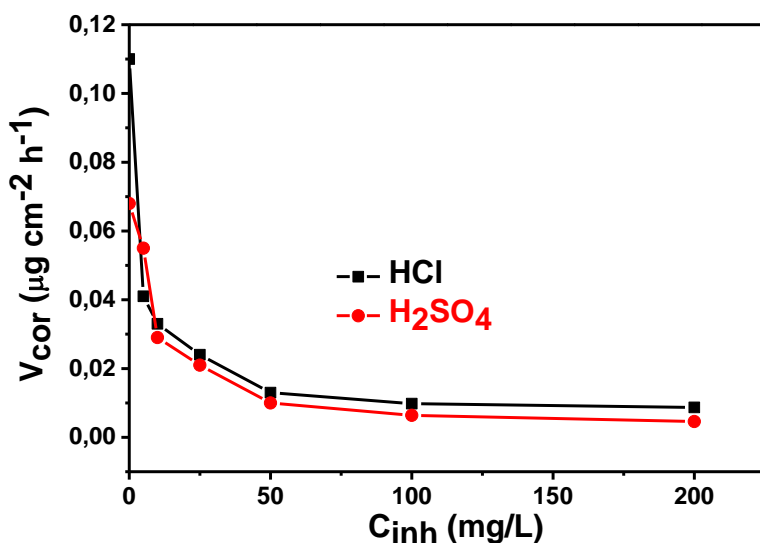
Au regard des résultats obtenus, il ressort que la résistance de polarisation croît avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Ce comportement est dû à la polarisation de l'électrode. En effet, lorsque l'acier C38 est plongé dans un milieu acide, il tend à s'oxyder spontanément et à se charger électriquement tout en formant une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit atteint, l'électrode prend par rapport à la solution un potentiel appelé potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ). Ce potentiel est repéré par rapport à une électrode de référence. Lorsqu'on fait passer un courant à travers l'électrode, son état stationnaire est modifié et sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. En présence d'un inhibiteur, le taux d'oxydation diminue et la résistance de polarisation augmente suite à l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface du métal. La modification de l'état stationnaire de la surface d'électrode est due à la présence de la couche de protection. Et l'augmentation de la résistance de polarisation entraîne l'épaississement de la couche protectrice formée. Lorsqu'on s'intéresse à la perte de matière et au comportement de la couche protectrice, on peut dire, en référence à la présence d'un seul demi-cercle sur les courbes de Nyquist (Figure 6), qu'une seule couche est formée à la surface du métal [161].

#### e) **Vitesse de corrosion électrochimique**

Les densités de courant extraites des courbes de polarisation ont été sollicitées pour le calcul des vitesses de corrosion. Ces calculs ont été réalisés afin d'évaluer le degré de corrosion qui relève de la détérioration de l'acier en présence et en absence de l'inhibiteur. La Figure 9 présente la vitesse de corrosion électrochimique de l'acier C38 en milieux HCl et  $H_2SO_4$  en absence et en présence de l'inhibiteur.

On constate que les courbes ont la même allure aussi bien en milieu acide sulfurique qu'en milieu acide chlorhydrique. Ceci suggère que l'évolution de la vitesse de corrosion est identique dans les deux solutions. On note une diminution importante de la vitesse de corrosion au fur et à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente. Elle est suivie de la formation progressive du palier et enfin, de l'établissement de l'équilibre. En effet, lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente, le nombre de sites actifs de corrosion à la surface du métal diminuent sous l'effet d'une adsorption croissante des molécules inhibitrices. Cette adsorption entraîne la formation d'un film constitué de molécules d'alcaloïdes, empêchant ainsi la diffusion des protons vers la surface et protégeant cette dernière d'une éventuelle

oxydation ou corrosion [162]. L'établissement de l'équilibre aux environs de 100 mg/L peut être attribué à la saturation des sites actifs.



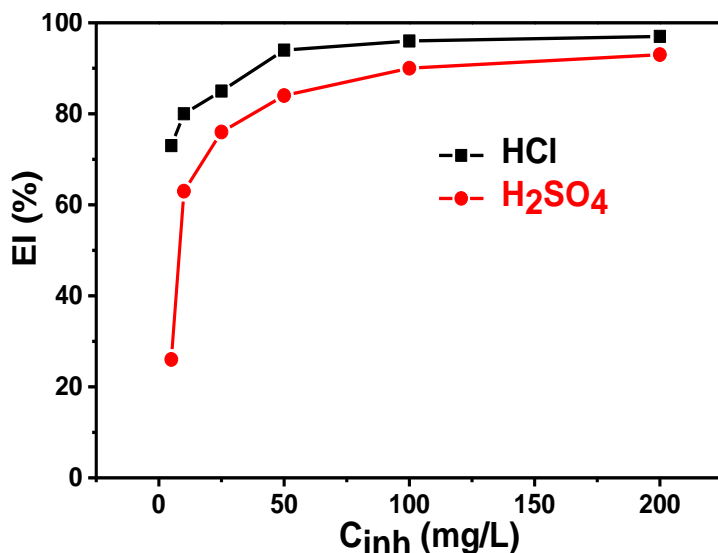
**Figure 9** : Vitesses de corrosion de l'acier C38 en absence et en présence des AERMS : 5 mg/L ; 10 mg/L ; 25 mg/L ; 50 mg/L ; 100 mg/L et 200 mg/L.

#### f) Efficacité inhibitrice et concentration optimale

Il question dans cette partie de déterminer la concentration optimale de l'inhibiteur qui par la suite sera utilisée pour d'autres analyses (analyses de surface et influence de la température). La Figure 10 donne la représentation des valeurs de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des AERMS obtenues de l'acier C38 après 3 h d'immersion dans les solutions d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique.

Les valeurs de EI (%), obtenues des courbes de polarisation augmentent avec la concentration de l'inhibiteur jusqu'à atteindre les valeurs de 96 % et 93 % respectivement en milieu acide chlorhydrique et sulfurique pour une concentration de 100 mg/L. Elles sont en accord avec celles calculées suivant la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour les 6 valeurs de concentrations étudiées, les AERMS sont légèrement plus efficace en milieux HCl que dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Au-delà de 100 mg/L, l'efficacité inhibitrice est presque constante pour toutes les solutions. En tenant compte de cette observation, 100 mg/L a été considérée comme concentration optimale des AERMS lors l'inhibition de l'acier et retenue pour les analyses de surface et les études thermodynamiques. Cette concentration optimale a été obtenue par quelques auteurs uniquement en milieu HCl 1 M, avec des alcaloïdes extraites des feuilles *Geissospermum* (efficacité 90 %) [29] et de *Aniba rosaeodora* (efficacité 94,9 %) [20].





**Figure 10:** Comparaison des efficacités inhibitrices obtenues à partir des courbes de polarisation et de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Concentrations des AERMS : 5 mg/L ; 10 mg/L ; 25 mg/L ; 50 mg/L ; 100 mg/L et 200 mg/L.

L'examen des courbes d'impédance et de polarisation permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement d'un métal plongé dans un milieu donné. Ces informations concernent en particulier son aptitude à la passivation et sa tendance à la corrosion. Cependant les résultats obtenus de ces courbes sont quelque peu insuffisant pour mieux comprendre le phénomène d'inhibition. Ceci est la raison pour laquelle elles doivent toujours être enrichies par d'autres méthodes d'étude reconnues comme l'analyse de surface.

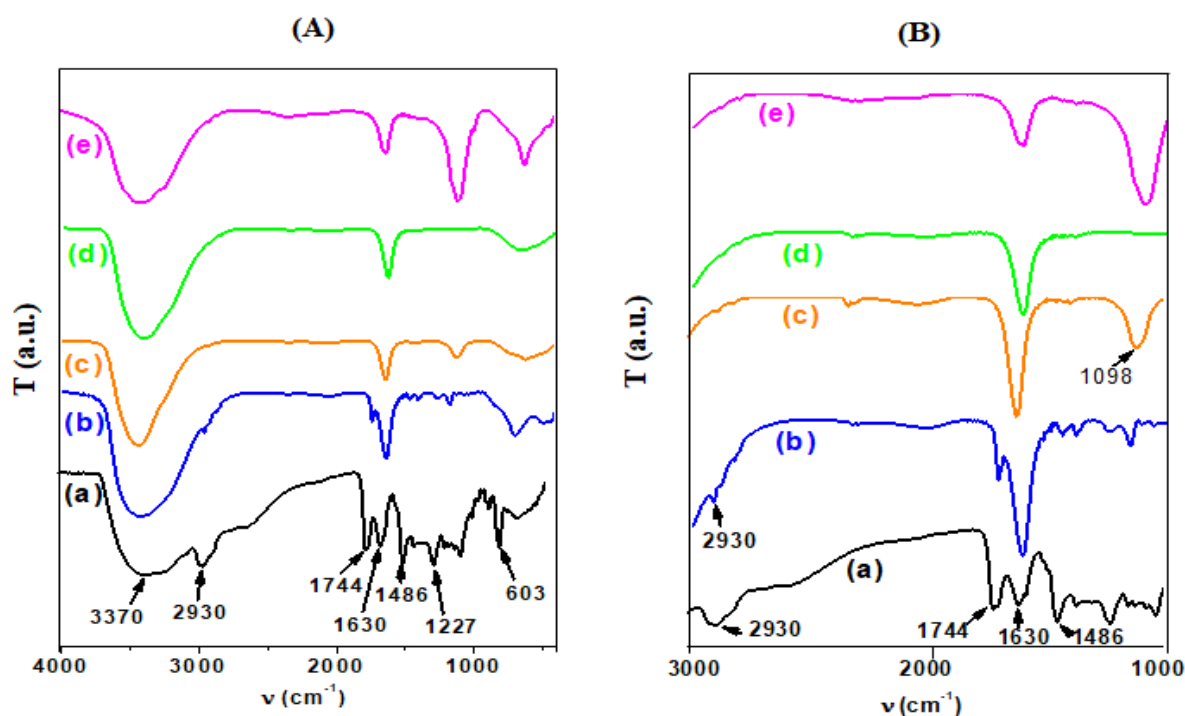
### 3.1.2.2- Analyse de surface

L'état de la surface d'un métal ou d'un alliage métallique peut avoir un lien direct avec les propriétés d'usage demandées. Elle peut être à l'origine de nombreuses défaillances si l'on n'y prête pas une attention particulière. Il convient donc d'examiner régulièrement les surfaces métalliques lorsqu'elles sont exposées à des environnements agressifs. Au cours de ce travail, les analyses qui ont été réalisées sont la spectroscopie IRTF et la MEB.

#### a) Analyse de surface par spectroscopie IRTF

Les différents groupes fonctionnels présents à la surface de l'acier ont été identifiés. La Figure 11 présente les spectres IR de tous les matériaux à savoir : la poudre d'alcaloïde de RMS pur, le film formé à la surface de l'acier C38 en milieu HCl 1 M et  $H_2SO_4$  0,5 M en

absence et en présence des AERMS à la concentration optimale (100 mg/L) après 3 heures d'immersion à 30 °C.



**Figure 11** : Spectre IR de (a) Poudre d'alcaloïdes totaux de RMS et du Film de la surface de l'acier C38 après 03 heures d'immersion à 30 °C dans (b) HCl 1M + AERMS; (c) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M + AERMS ; (d) HCl 1 M et (e) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.

Dans l'optique de mieux ressortir les groupes fonctionnels qui semblent masqués, nous avons délimité le spectre IR dans l'intervalle 3000 cm<sup>-1</sup> – 1000 cm<sup>-1</sup> (Figure 11 (B)). Les fréquences de vibration des principales fonctions rencontrées sont consignées dans le Tableau VI.

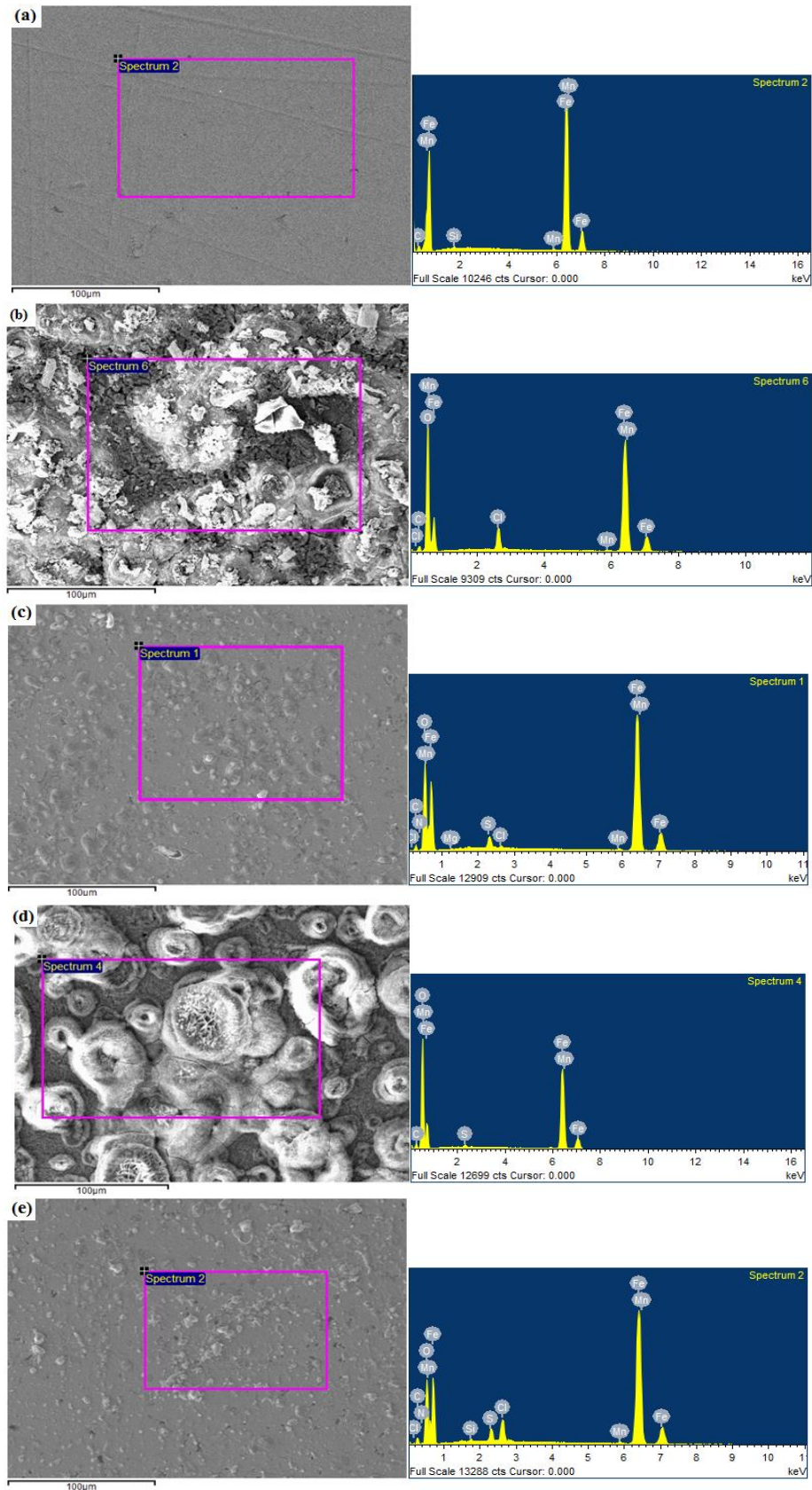
**Tableau VI** : Attribution des bandes de vibrations présentes sur le spectre IR [126].

Groupes possibles	Poudre d'alcaloïdes de RMS	Film de l'acier C38 dans HCl 1 M + 100 mg/L AERMS	Film de l'acier C38 dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + 100 mg/L AERMS
O-H / N-H	3360	3422	3422
CH <sub>2</sub>	2930	2963	/
C=O	1730	1734	/
COO <sup>-</sup>	1628	1629	1639
C-C	1459	1400	1400
C=O (aromatique)	1230	1255	/
-C-N	1035	1064	1096
C = C (aromatique)	750	689	629

Les groupes fonctionnels présents sur le spectre de la poudre d'alcaloïdes attestent de l'existence des atomes d'azote et d'oxygène dans l'extrait. Cette information associée au test de réactivité des alcaloïdes (test de Dragendorff) précédemment effectué permet de confirmer que la poudre obtenue contient des molécules d'alcaloïdes. Ces molécules sont susceptibles de s'adsorber à la surface de l'électrode via les doublets libres d'atomes d'azote et d'oxygène. Les spectres IR à transformée de Fourier des surfaces de l'acier immergées pendant 3 h en présence des AERMS comparés aux spectres des surfaces non inhibées ont montré de nouvelles bandes d'absorption. Toutefois, la présence des pics  $\text{CH}_2$  ;  $\text{C}=\text{O}$  ester et  $\text{C}=\text{O}$  (aromatique) sur la Figure 11 (b) mais absents sur la Figure 11 (c) suggèraient que les AERMS s'adsorbent mieux à la surface de l'acier lorsque celui-ci est immergé dans la solution d'acide chlorhydrique. Cette hypothèse est corroborée par les efficacités inhibitrices obtenues lors des études électrochimiques et dont les valeurs sont plus élevées en milieu HCl qu'en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

#### **b) Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) à émission de champ**

Cette analyse a été réalisée pour mettre en évidence l'aspect topographique des surfaces et produire moins d'images déformées. La Figure 12 présente les micrographies de la surface de l'acier C38.



**Figure 12** : Micrographies à 100 µm d’agrandissement de la surface de l’acier C38 associées aux spectres EDX correspondants effectuées dans différents milieux: (a) juste après polissage et après 3 h d’immersion dans (b) HCl 1 M ; (c) HCl 1 M + 100 mg/L AERMS; (d) H

Comme on pouvait s'y s'attendre, la surface de l'acier fraîchement polie, nettoyée et analysée au microscope est relativement lisse avec des lignes de rainures résultant d'une abrasion mécanique (Figure 12 (a)). Le spectre EDX correspondant ne présente aucun pic de Cl, S ou encore de N (atomes provenant de la solution acide ou de l'inhibiteur), ce qui signifie que l'acier n'a pas été en contact avec l'acide. Les Figures 12 (b) et (d) présentent les micrographies de la surface après immersion respectivement dans les solutions HCl 1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en l'absence d'inhibiteur. Elles montrent clairement des surfaces en acier très endommagées avec la présence de grappes de fer et de perforations. Cette destruction grave est causée par la corrosion de l'acier due à l'attaque acide. L'apparition du pic d'oxygène aux environs de 0,5 keV dans les spectres EDX correspondant confirme la formation d'oxydes de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) résultant de l'oxydation de l'acier.

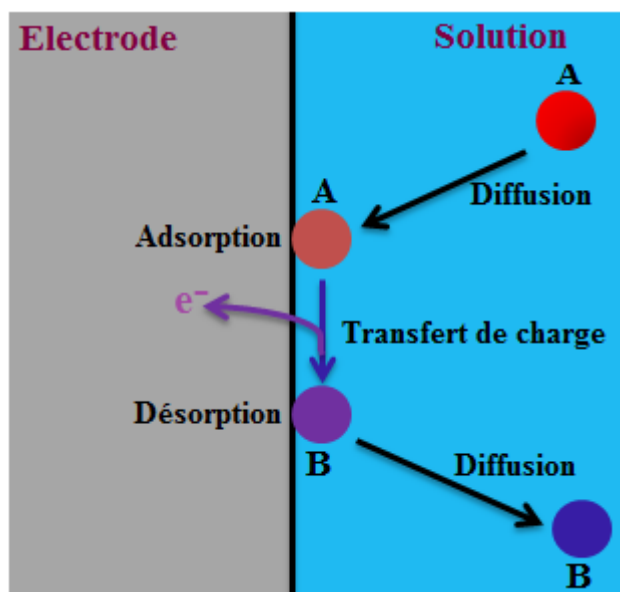
Après 3 h d'immersion dans les solutions agressives en présence de la concentration optimale d'inhibiteur (100 mg/L), les images obtenues (Figure 12 (d) et (e)) présentent des surfaces métalliques quasiment exemptes de corrosion avec une morphologie de surface améliorée par rapport aux précédentes (surfaces obtenues sans inhibiteurs). L'aspect physique de la surface de l'acier implique la formation d'un revêtement organique protecteur qui inhibe de manière significative la corrosion de l'acier C38 dans ces milieux. Les spectres EDX correspondant montrent un signal supplémentaire aux environs de 0,25 keV attribué à l'atome d'azote en raison de sa présence dans les molécules AERMS et confirmant l'adsorption d'inhibiteur à la surface de l'électrode [29,103,127,154].

En comparant les spectres EDX obtenues dans les solutions de HCl et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence d'inhibiteur, on remarque la présence de deux pics de Cl aux environs de 0,2 keV et 2,6 keV sur le spectre obtenu en milieu HCl et d'un pic de Cl aux environs de 2,6 keV sur le spectre obtenu en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Probablement, le pic supplémentaire qui apparaît aux environs de 2,6 keV proviendrait des AERMS. En effet, pendant l'extraction, l'acide chlorhydrique dilué a été utilisé pour régénérer les alcaloïdes dans la phase aqueuse. L'ensemble des éléments tels que Si, Mn, C et Fe que l'on retrouve à la fois sur tous les spectres EDX enregistrés font en fait partie de la composition de l'acier C38.

En somme, la composition surfacique de l'acier obtenue dans différents milieux d'étude est en accord parfait avec les réactions qui s'y déroulent. Les courbes de potentiel en circuit ouvert, de polarisation linéaire et de la SIE obtenues dans les conditions similaires en sont des exemples palpables. La suite consistera à explorer le processus d'inhibition de ces composés.

### 3.1.3- Mécanisme d'inhibition : Processus de transfert de charge.

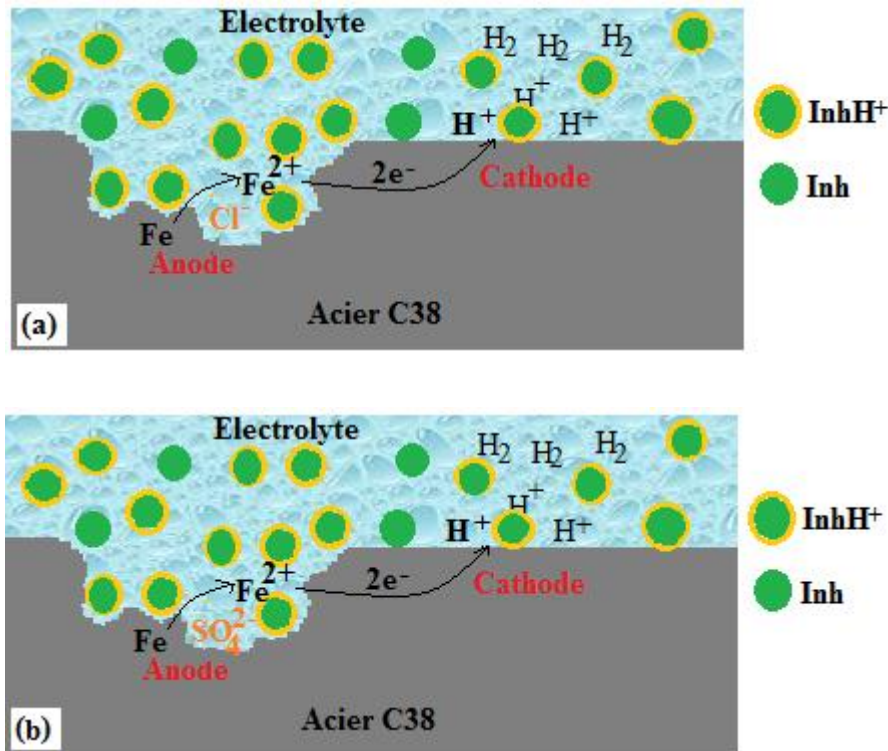
Pendant le processus de corrosion dans les solutions de HCl et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et d'inhibition par les AERMS, les protons ou les molécules inhibitrices qui arrivent à l'interface métal solution peuvent se comporter comme l'espèce A. Ceux qui repartent de l'interface (Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>, etc) se comportent à leur tour comme l'espèce B. La réaction électrochimique envisagée est sans doute le transfert de charge, qui n'est autre que le passage du courant à travers l'interface électrolyte/électrode. Le schéma 18 illustre les étapes successives de la transformation d'une espèce A en une espèce B.



**Schéma 18** : Processus interfacial électrode-solution.

L'espèce A dans la solution arrive à la surface de l'électrode soit par diffusion, soit par migration puis elle est adsorbée à l'interface. Elle échange des électrons avec l'électrode soit par une réaction d'oxydation ou de réduction. Cette étape peut être scindée en plusieurs réactions élémentaires impliquant chacune le transfert d'un seul électron. L'échange d'électrons est encore appelée transfert de charge. L'espèce B qui en résulte quitte ensuite la surface et diffuse vers le sein de la solution. La réaction globale est donc divisée en cinq étapes: deux étapes de diffusion, une étape ; d'adsorption, de transfert de charge et de désorption. Compte tenu du fait que les étapes sont consécutives, l'étape la plus lente détermine la vitesse globale de la réaction [144]. Globalement, pour un processus complet, un accent doit être mis sur l'identification des réactants, la séparation des réactions élémentaires à l'interface et la description plus ou moins détaillée de leur mécanisme.

Pendant le processus d'oxydation du fer par l'acide, les ions chlorure dans le cas de la solution HCl (Figure 19 (a)) et les ions sulfates pour la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Figure 19 (b)) vont s'orienter selon une attraction électrostatique vers les zones anodiques où prolifèrent les ions fer (II).



**Schéma 19** : Illustration du mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier en milieu (a) HCl 1 M et (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.

La surface de l'acier étant chargée positivement dans la solution acide, elle va attirer les anions Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et augmenter leur proportion à l'interface métal solution [47,163,164]. Lorsque les molécules inhibitrices sont introduites en solution, plusieurs sont immédiatement protonés du fait de la présence dans leur structure d'atomes d'azote basiques. Pour pallier au gradient de concentration existant, les molécules d'alcaloïde protonées au moyen d'une interaction électrostatique vont diffuser vers les zones anodiques et se fixer à l'interface de l'acier. Le processus d'adsorption (adsorption physique et adsorption chimique) peut avoir lieu, et les anions initialement adsorbés peuvent favoriser l'adsorption physique ou l'adsorption chimique. Suivant la nature des espèces, ces processus d'adsorption peuvent être traduits par les équations (19) à (24).





Du fait de leur grande surface spécifique, ces molécules organiques vont recouvrir la surface active du métal et limiter l'accès aux ions hydronium. Simultanément, certaines molécules d'alcoïdes vont plutôt s'accrocher à la surface du métal non plus par effet électrostatique mais plutôt par l'intermédiaire de liaisons « donneur-accepteur » entre les électrons  $\pi$  (composés hétérocycliques et hétéroatomes) et les orbitales « d » vacantes des atomes de fer [165,166]. Pour ce qui est de la solution agressive, la différence technique entre les deux acides réside sur la capacité des contre ions à attirer autant de molécules inhibitrices vers la surface du métal.  $\text{Cl}^-$  étant plus polarisable que  $\text{SO}_4^{2-}$ , la surface de l'acier est mieux recouverte dans la solution HCl comparativement au milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [100,154]. La nature de l'inhibiteur (mixte en milieu HCl et cathodique en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et les valeurs des EI plus élevées en milieu HCl qu'en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  approuvent ce comportement.

### 3.1.4- Influence de la température

En général, la température a un effet important sur la destruction d'un acier. Elle influence les résistances de transfert de charges, les densités de courant etc. La vitesse de corrosion pourrait augmenter lorsque la température du milieu d'essai augmente, et cette augmentation de température peut induire, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs [113,167]. Ce comportement prouve à quel point, la stabilité d'un inhibiteur de corrosion en fonction de la température d'utilisation est un critère capital pour son application. Pour explorer les influences et les conséquences de l'augmentation de la température sur l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par les AERMS, quatre températures ont été retenues: 30 °C; 40°C; 50 °C et 60 °C. Malheureusement, les essais au-delà de 60 °C n'ont pas été possibles non seulement à cause des problèmes d'évaporation liés au dispositif thermodynamique utilisé mais aussi à cause de la modification des propriétés du métal. En effet les résultats obtenus n'étaient pas reproductibles.



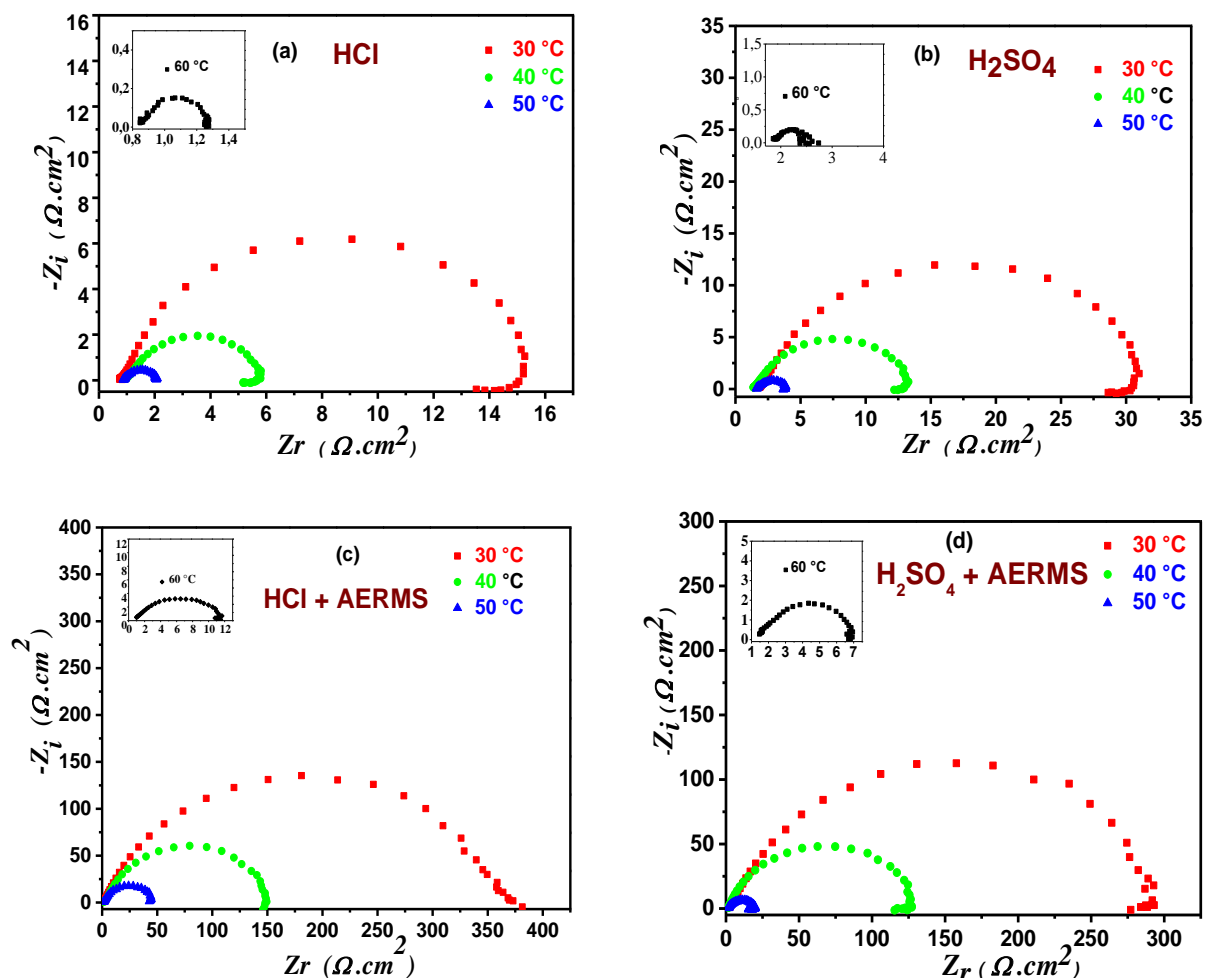
Cette étude a été menée suivant deux techniques: la SIE et la polarisation linéaire. La première permet de caractériser l'inhibiteur sur la base de la résistance de transfert de charge obtenue des diagrammes de Nyquist. La seconde technique, quant à elle, rend compte de l'évolution des courbes de polarisation. Sur la base des densités de courant obtenues des courbes de polarisation, les droites d'Arrhénius vont être tracées et les paramètres thermodynamiques nécessaires à l'interprétation du phénomène seront déduites. Enfin, une étude comparative du comportement de l'acier en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suivant l'augmentation de la température sera rendue.

#### **3.1.4.1- Effet de la température sur les diagrammes de Nyquist**

La Figure 13 présente les diagrammes de Nyquist obtenus en absence et en présence des AERMS à la concentration optimale, aux températures 30 °C ; 40 °C; 50 °C et 60 °C.

Les diagrammes obtenus sont tous constitués d'un demi-cercle avec la présence d'une boucle inductive aux basses fréquences. En effet, malgré l'augmentation de la température, les espèces Cl<sub>ads</sub><sup>-</sup>; H<sub>ads</sub><sup>+</sup> et H<sub>ads</sub><sup>+</sup>; SO<sub>4ads</sub><sup>2-</sup> respectivement en milieu HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> continuent à être absorbées à la surface de l'électrode lorsque les fréquences deviennent faibles [31]. Pour des températures de 60 °C sans inhibiteur, les demi-cercles présentent une dépression avec l'axe des réels et une dispersion des points (Figure 13 (a) et (b)) à des faibles fréquences. Ces réponses sont liées à l'hétérogénéité de composition (impuretés, alliage) ou encore à celle de la température (processus de relaxation ou de transfert de masse) qui augmenteraient la conductivité de l'électrode [154,168].

L'efficacité inhibitrice et les paramètres électrochimiques obtenus par ajustement des données expérimentales en utilisant le circuit de la Figure 13 sont regroupés dans les tableaux VII et VIII.



**Figure 13:** Diagramme de Nyquist de l'acier C38 dans HCl 1 M sans et avec 100 mg/L AERMS à différentes températures : (a) HCl 1 M ; (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M; (c) HCl 1 M + 100 mg/l AERMS et (d) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M + 100 AERMS.

**Tableau VII :** Paramètres d'impédance électrochimiques de l'acier C38 dans HCl 1 M sans et avec 100 mg/L AERMS à différentes températures.

Température (°C)	R <sub>ct</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	f <sub>max</sub> (Hz)	C <sub>dc</sub> (μF.cm <sup>-2</sup> )	EI (%)
HCl 1 M				
30	15,2	10,00	1147	/
40	4,8	15,26	2174	/
50	1,2	15,26	8769	/
60	0,4	15,26	23715	/
HCl 1 M + 100 mg/L AERMS				
30	359,8	4,94	87	96
40	146,1	4,94	219	97
50	44,6	15,26	236	97
60	11,3	109,9	133	96

**Tableau VIII :** Paramètres d'impédance électrochimiques de l'acier C38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M sans et avec 100 mg/L AERMS à différentes températures.

Température (°C)	R <sub>ct</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	f <sub>max</sub> (Hz)	C <sub>dc</sub> (μF.cm <sup>-2</sup> )	EI (%)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M				
30	29,6	8,69	620	/
40	11,9	11,51	1166	/
50	2,3	26,83	2638	/
60	0,8	82,90	2459	/
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + 100 mg/L AERMS				
30	290,0	6,55	84	90
40	124,5	15,26	84	90
50	18,8	47,1	180	88
60	5,2	62,5	490	85

Les valeurs de R<sub>ct</sub> obtenues et présentées dans les tableaux VII et VIII sont plus faibles en absence d'inhibiteur. Cela s'explique par l'oxydation rapide et quantitative du métal. Il est important de noter que dans les métaux, les atomes sont organisés sous la forme de cristaux. Suite à l'élévation de la température, les atomes du cristal s'agitent autour de leur position et s'écartent les uns des autres, provoquant la dilatation. Cela a plusieurs conséquences [169] dont:

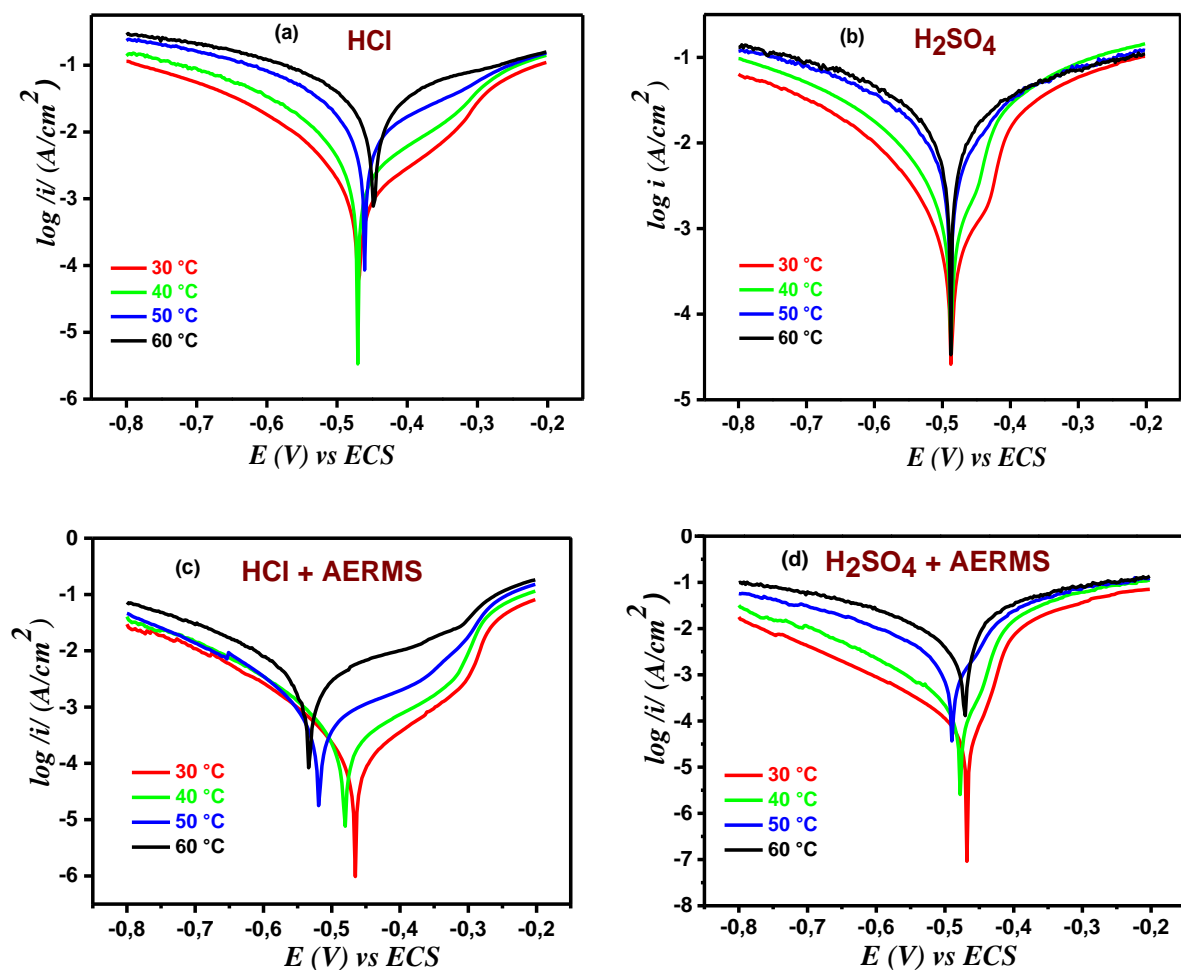
- l'augmentation de l'espace entre les atomes : ceci permet d'accueillir plus d'atomes en solution d'insertion, et des atomes plus gros ;
- la dissolution des précipités: les atomes de ces cristaux passent en solution solide ;
- l'apparition du phénomène de diffusion (mobilité des atomes dans le cristal) et
- la réorganisation en une autre phase cristallographique qu'on peut qualifier d'allotropie.

Face à tout ceci, la couche de passivation qui se forme régulièrement à la surface du métal ne peut la protéger infiniment car le processus de corrosion est de nature endothermique [2]. L'acier en milieu agressif fait probablement face à certains de ces phénomènes lorsque la température atteint 60 °C. Les valeurs élevées de la R<sub>ct</sub> en présence de l'inhibiteur comparativement à celles recensées en son absence suggèrent que les AERMS sont adsorbés sur la surface de l'acier à toutes les températures étudiées. EI reste élevée et constant en milieu HCl 1 M, confirmant ainsi l'efficacité de protection pour les températures étudiées [18]. En milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M par contre, on note une diminution de EI de 90 à 85 % avec l'augmentation de la température. Ce comportement peut être attribué à la rupture des liaisons

inhibitrices formées à la surface du métal au fur et à mesure que la température augmente [19].

### 3.1.4.2- Effet de la température sur les courbes de polarisation

L'effet de la température sur l'efficacité d'inhibition des AERMS a également été étudié suivant la polarisation linéaire, dans la plage de température de 30 à 60 ° C (Figure 14). Les paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation des courbes de Tafel et l'efficacité inhibitrice associée à chaque température sont consignés dans les tableaux IX et X.



**Figure 14:** Influence de la température dans (a) HCl 1 M (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M; (c) HCl 1 M + 100 mg/L AERMS et (d) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M + 100 mg/L AERMS.

On constate que les branches de courants cathodiques et anodiques croissent avec l'augmentation de la température dans les deux milieux en absence d'inhibiteur traduisant ainsi l'oxydation quantitative de l'acier. En milieu HCl 1 M (Figure 14 (c)) particulièrement,

l'ajout des AERMS contribue à la diminution accentuée des densités de courant anodiques, donc une baisse de l'activité corrosive. Ceci est d'ailleurs confirmé par les valeurs élevées et proches des efficacités inhibitrices. En milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (Figure 14 (d)) par contre, la diminution des densités de courant est moins importante que dans le cas précédent. Une baisse de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température est également observée dans le Tableau X. Les AERMS ne s'adsorbent pas quantitativement et efficacement en milieu acide sulfurique : ils sont donc plus efficaces dans la solution d'acide chlorhydrique que dans l'acide sulfurique. Les déplacements des potentiels de corrosion sont plus importants en milieu HCl en présence d'inhibiteur. La plus grande variation est de l'ordre de 90 mV, obtenue pour les températures 30 °C et 60 °C. Bien que cette valeur soit supérieure à 85 mV, elle seule ne permet pas de statuer sur la nature de l'inhibiteur car pendant que le déplacement du potentiel est cathodique celui des branches de courant est anodique. Mais, sur la base des diminutions des densités de courant anodiques, on peut dire que l'inhibiteur est à prédominance anodique en milieu HCl et cathodique en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [11] La faible variation des valeurs des pentes anodiques et cathodiques avec l'augmentation de la température dans les deux solutions d'étude montre que le mécanisme d'inhibition est inchangé. Dans la littérature, au cours de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu acide par les extraits d'alcaloïdes de la plante Geissospermum, Faustin et al ont obtenu une baisse de l'efficacité inhibitrice avec l'augmentation de la température [19].

**Tableau IX :** Paramètres électrochimiques de l'acier C38 dans HCl 1 M sans et avec 100 mg/L AERMS à différentes températures.

Température (°C)	-E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	J <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	b <sub>a</sub> (mV/dec)	b <sub>c</sub> (mV/dec)	EI (%)
HCl 1 M					
30	469	363,8	41	49	/
40	471	769,2	38	50	/
50	461	2550,0	48	40	/
60	447	5028,0	39	48	/
HCl 1 M + 100 mg/L AERMS					
30	443	33,2	39	40	91
40	481	74,2	37	52	90
50	519	176,0	55	43	93
60	533	477,0	34	31	91

**Tableau X** : Paramètres électrochimiques de l'acier C38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M sans et avec 100 mg/L AERMS à différentes températures.

Température °C	-E <sub>corr</sub> (mV)	J <sub>corr</sub> (μA / cm <sup>2</sup> )	β <sub>c</sub> (mV/dec)	β <sub>a</sub> (mV/ dec)	EI (%)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M					
30	481	233,7	46	37	/
40	487	459,8	41	35	/
50	488	2066,1	45	48	/
60	488	2800,2	43	44	/
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + 100 mg /L AERMS					
30	468	21,6	43	43	91
40	478	59,6	47	45	87
50	490	432,0	43	44	79
60	471	1069,0	43	42	62

Afin de mieux expliquer ces phénomènes, nous avons fait recours à l'énergie d'activation et aux paramètres thermodynamiques de l'adsorption des AERMS sur la surface de l'acier.

### 3.1.4.3- Paramètres thermodynamiques

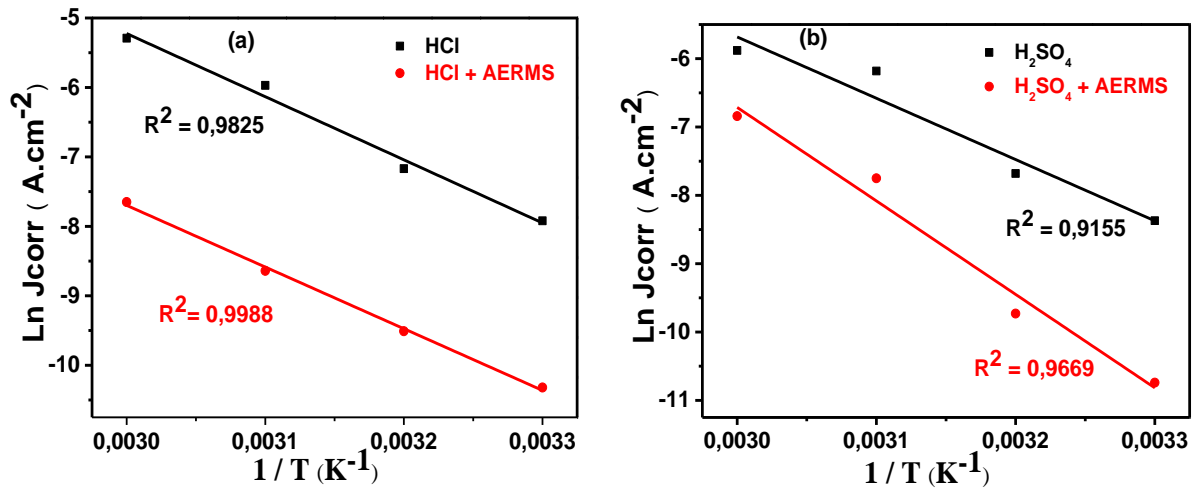
#### ➤ Energie d'activation

L'énergie d'activation correspond à la quantité d'énergie qu'il faut apporter à un système pour initier une réaction chimique. Elle peut être notée  $E_a$  et apparait dans la loi d'Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (\text{Equation 25})$$

où  $k$  est le coefficient de vitesse de la réaction,  $A$  le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius (facteur de fréquence),  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.

Les investigations pour la détermination de  $E_a$  dans le cadre de ce travail sont menées en utilisant les densités de courant obtenues à partir de l'extrapolation des courbes de Tafel à différentes températures. L'énergie d'activation est déterminée à partir de la loi d'Arrhenius et après exploitation des paramètres de la droite  $\ln(J_{\text{corr}}) = f(1/T)$  de la Figure 15 [16]. Les valeurs obtenues en milieux acides chlorhydrique et sulfurique sont consignées dans le Tableau XI.



**Figure 15 :** Droites d'Arrhenius permettant le calcul des énergies d'activation en absence et en présence des AERMS. Température : 30 °C ; 40 °C ; 50 °C et 60 °C. Concentration AERMS : 100 mg/L.

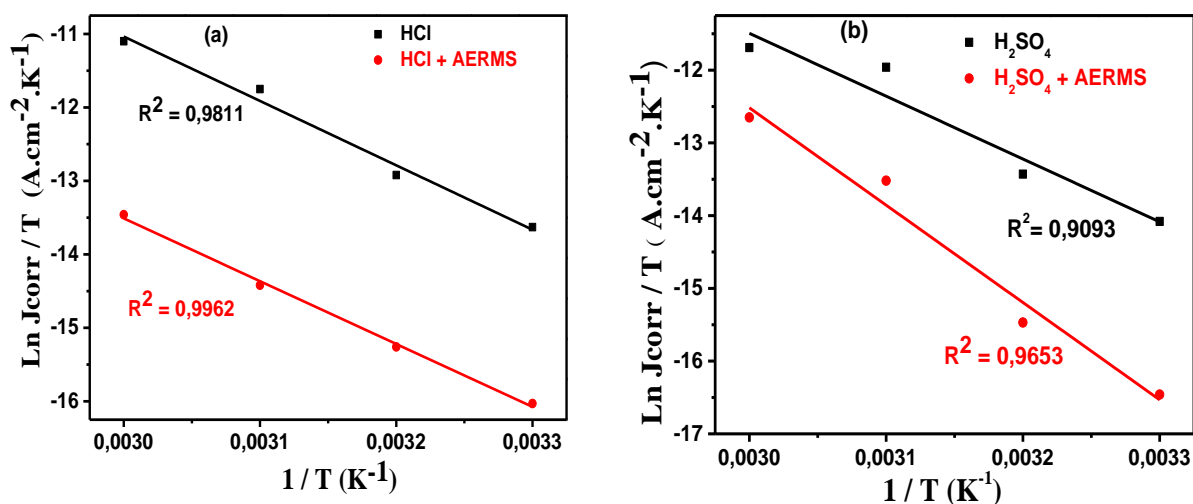
➤ **Enthalpie et Entropie.**

L'entropie et l'enthalpie sont déterminées suivant la formulation d'Arrhenius de l'équation 26.

$$J_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (\text{Equation 26})$$

Où  $h$  est la constante de Plank ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s) ;  $N$  est le nombre d'avogadro ( $N = 6,022 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>) ;  $\Delta H_a$  (kJ/mol) est l'enthalpie d'activation et  $\Delta S_a$  (kJ/mol) représente l'entropie d'activation. La représentation des droites  $\ln(J_{\text{corr}} / T) = f(1/T)$  en absence comme en présence de l'inhibiteur permettent respectivement de déduire facilement les valeurs de  $\Delta H_a^0$ ,  $\Delta S_a^0$ ,  $\Delta H_a^{\text{inh}}$  et  $\Delta S_a^{\text{inh}}$ .

Les paramètres thermodynamiques ont été extraits des courbes de la Figure 16 et reportés dans le Tableau XI.



**Figure 16** : Droites d'Arrhenius permettant le calcul de  $\Delta H_a$  et  $\Delta S_a$  en absence et en présence des AERMS. Température : 30 °C ; 40 °C ; 50 °C et 60 °C. Concentration AERMS : 100 mg/L.

**Tableau XI** : Paramètres thermodynamiques de l'acier C38 dans HCl 1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en absence et en présence de 100 mg/L AERMS.

Solution	$E_a$ (kJ/mol)	$\Delta H_a$ (kJ/mol)	$\Delta S_a$ (J/mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
HCl	70,33	72,83	-70,80
HCl + AERMS	73,83	71,08	-96,61
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	74,58	71,83	-77,60
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> AERMS	113,74	111,24	32,11

Sur les figures 15 et 16, on observe une forte linéarité avec des coefficients de corrélation élevés, proches de 1 en présence d'inhibiteur. En effet, lorsque la température augmente, les densités de courant de corrosion de l'acier inhibé augmentent également [170].

Reportées dans le Tableau XI, les AERMS augmentent l'énergie d'activation de 74,58 à 113,74 kJ / mol dans la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M et de 70,33 à 73,83 kJ / mol dans celle de HCl 1 M. Ce comportement suggère que les AERMS inhibent la réaction de corrosion tout en augmentant la barrière énergétique. Lebreni et al expliquent cette augmentation de l'énergie d'activation par une adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier C38 [157].

Les valeurs positives de  $\Delta H_a$  en l'absence et en présence des AERMS confirment le caractère endothermique de la dissolution de l'acier C38 en milieux acides [18,19,171]. Dans les mêmes conditions, les valeurs de  $\Delta S_a$  sont négatives. Par ailleurs, le fait que  $\Delta S_a$  soit plus faible en présence de l'extrait confirme la stabilité de la couche protectrice formée par les



molécules inhibitrices ajoutées dans la solution de HCl. Selon Mourya et al, la couche protectrice constituée du complexe Fe – inhibiteur se formerait au détriment de Fe – H<sub>2</sub>O moins stable [162]. La forte croissance de la valeur de  $\Delta S_a$  dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M avec l'addition d'extraits d'alcaloïde (32,11 kJ / mol) traduit l'augmentation du désordre dans le milieu réactionnel lors de la formation du complexe d'activation due à une adsorption physique des molécules des AERMS sur la surface de l'acier [18]. L'ensemble de ces observations montre que l'effet des ions Cl<sup>-</sup> est très important dans le processus d'adsorption. En conséquence, un halogénure de taille plus grande a été retenu pour améliorer l'adsorption des AERMS en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.

### **3.2-EFFET SYNERGIQUE DES AERMS ET DES IONS IODURE SUR LA CORROSION DE L'ACIER C38 EN MILIEU H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.**

Au regard des résultats précédemment obtenus, force est de constater que les AERMS sont plus efficaces en milieu HCl 1 M qu'en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Ceci a été prouvé par les efficacités inhibitrices obtenues suivant la polarisation linéaire et la SIE. De plus, les courbes de polarisation anodiques ont clairement montré que l'inhibiteur ne s'adsorbait pas efficacement en milieu acide sulfurique, d'où sa prédominance cathodique. L'unique différence existant entre ces deux acides réside au niveau de leur contre-ions, soit Cl<sup>-</sup> en milieu HCl et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La conclusion évidente est qu'il pourrait exister un effet synergique (affinité) entre les ions chlorure (halogénure) et les molécules d'alcaloïdes.

Le but recherché dans les effets synergiques est soit une augmentation de la capacité d'adsorption des molécules inhibitrices de corrosion en présence d'une autre substance [118,165], soit une diminution de leur dosage dans le milieu corrosif [31,173–175]. Des travaux effectués dans la littérature, il ressort que l'addition d'ions halogénure au milieu corrosif augmente la capacité d'adsorption des cations organiques en formant des ponts d'interconnexion. L'ordre de synergisme des ions halogénure est rapporté comme suit: I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> [117,129]. La facilité de polarisabilité des iodures est liée à leur grande taille [33,172]. Les ions I<sup>-</sup> sont facilement chimisorbés sur une surface métallique et fournissent un meilleur effet synergique. Il en résulte dès lors une efficacité inhibitrice exceptionnelle [31]. Plusieurs études sur les effets synergiques des ions iodure ont été menées. Umoren et al. ont étudié l'effet d'inhibition synergique des ions iodure et polyacrylamide (PA) sur la corrosion du fer pur dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M [175]. Ils ont indiqué qu'avec un ajout d'ions iodure (5,0 mM), l'efficacité d'inhibition du PA (1 × 10<sup>-6</sup> M) était améliorée de 76 à 97 % en raison d'effets

synergiques. Rehim et al. [176] ont exploré l'inhibition synergique entre l'adénine et l'ion iodure pour la corrosion de l'acier dans l'acide sulfurique et obtenu des résultats satisfaisants. Farag et al. ont étudié l'effet inhibiteur de corrosion de la N-benzyldène-3-morpholinopropane-1-amine, de la 3-morpholino-N (pyridine-4-ylméthylène) propan-1-amine et de la N, N-diméthyl-4-((3 morpholinopropylimino) méthyl) aniline sur la corrosion de l'acier au carbone dans  $H_2SO_4$  0,5 M [32]. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice augmentait avec la concentration des bases de Schiff et que l'ajout de potassium iodure améliorait davantage cette efficacité. L'ensemble de ces effets synergiques s'applique aux composés purs. A notre connaissance, aucun travail de la littérature ne présente un effet synergique avec un extrait de plante et encore moins un extrait d'alcaloïdes.

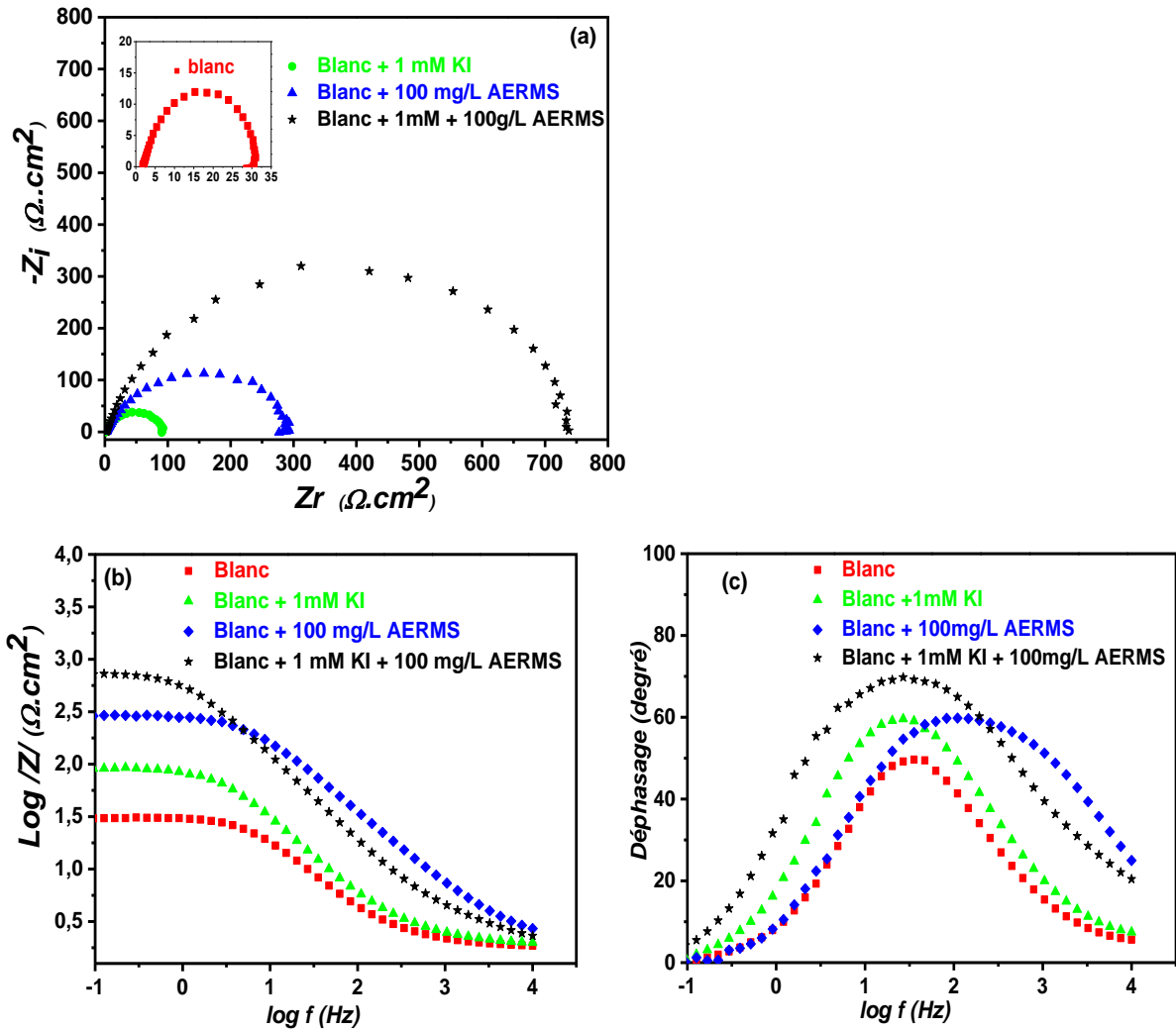
L'évaluation de l'efficacité inhibitrice des AERMS dans  $H_2SO_4$  0,5 M en présence des ions iodure introduit sous forme de potassium iodure fait l'objet de cette partie. Les techniques électrochimiques utilisées précédemment vont permettre d'analyser l'influence des ions iodure sur la perturbation du système et d'évaluer l'efficacité inhibitrice.

### **3.2.1-Influence des inhibiteurs**

Cette étude est conduite via les courbes de polarisation et les spectres d'impédance électrochimique (diagrammes de Nyquist et Bode) en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M ;  $H_2SO_4$  0,5 M + KI 1 mM;  $H_2SO_4$  0,5 M + 100 mg/L AERMS et  $H_2SO_4$  0,5 M + 100 mg/L AERMS + KI 1mM

#### **3.2.1.1-Diagrammes d'impédances**

Sur une surface métallique, les ions  $I^-$  peuvent facilement former les liaisons chimiques et créer des sites de fixation pour des molécules organiques protonnées. La représentation des diagrammes d'impédances dans ces conditions apporte des informations sur le comportement de la couche formée à la surface du métal suivant les systèmes d'inhibiteurs. Les diagrammes de Nyquist et de Bode de l'acier C38 immergé dans la solution acide pendant 3 h en circuit ouvert et à température ambiante sans et avec addition de différents systèmes d'inhibiteurs sont présentés à la Figure 17.



**Figure 17:** Diagrammes d'impédance de l'effet synergique des AERMS et des ions iodure en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (a) Nyquist ; (b) et (c) Bode.

La Figure 17 (a) présente des tracés de Nyquist de l'acier C38 dans la solution acide sulfurique 0,5 M contenant les différents inhibiteurs. Ces courbes ne sont pas des demi-cercles parfaits pour cause de la rugosité de la surface du métal. Ce phénomène est qualifié d'effet dispersant [158]. Les diagrammes d'impédance consistent en une grande boucle capacitive à haute fréquence et, à basse fréquence, en une petite boucle inductive. La boucle capacitive correspond à la réaction de transfert de charge pendant le processus de corrosion tandis que la boucle inductive obtenue aux basses fréquences traduit les phénomènes de relaxation [31]. Sur les diagrammes de Bode en fonction du module (Figure 17 (b)), le module de la résistance de transfert de charge augmente avec l'efficacité de l'inhibiteur. Les diagrammes de Bode en fonction de l'angle de phase (Figure 17 (c)) présentent une seule constante de temps pour tous les inhibiteurs, ce qui confirme la présence d'une seule boucle capacitive. Toutefois, en présence de KI+AERMS, la courbe passe en dessous de celle

obtenue uniquement avec des AERMS dans le domaine des hautes fréquence. Ceci serait probablement dû à une forte passivation de la surface de l'électrode qui devient de moins en moins conductrice [177]. Comme attendu, la présence de KI en solution améliore l'adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier. Elle se traduit sur la Figure 17 par une grande boucle capacitive sur le diagramme de Nyquist lorsque les deux sont en solution. Les paramètres électrochimiques obtenus pour chaque courbe après simulation (en utilisant le circuit du schéma 17(a)) sont consignés dans le Tableau XII.

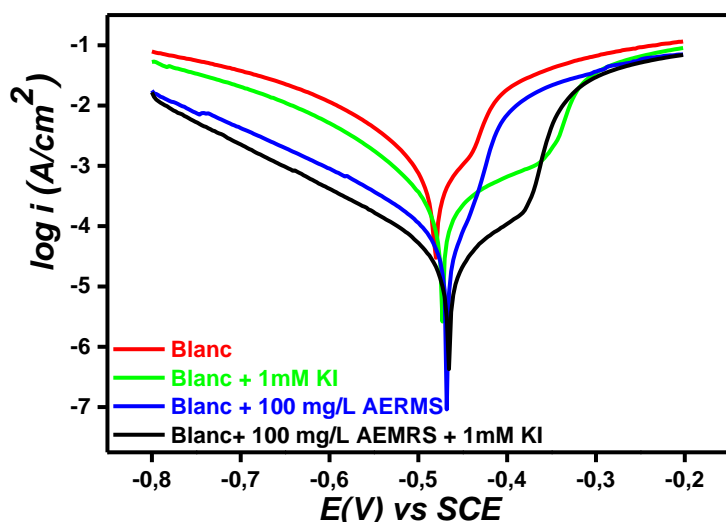
**Tableau XII** : Paramètres d'impédance électrochimiques de l'effet synergique de l'extrait d'alcaloïdes totaux et de l'ion iodure en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.

Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	10 <sup>-3</sup> A (Ω <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup> )	n	C <sub>dc</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	L (H cm <sup>2</sup> )	R <sub>L</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	EI (%)
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29,6	1,921	0,8840	620	10,13	139,8	/
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KI	90,0	1,253	0,8021	473	2,22	53,3	61
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + AERMS	290,0	0,216	0,8428	84	213,60	1717,0	90
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KI + AERMS	735,0	0,207	0,8012	58	6,16	59,7	96

Le Tableau XII compare les efficacités des différents systèmes d'inhibiteurs à travers les paramètres électrochimiques. Ce tableau montre que les valeurs de R<sub>ct</sub> augmentent tandis que celles de C<sub>dc</sub> diminuent suivant l'efficacité des inhibiteurs. On rapproche généralement ce comportement au blocage de la réaction de transfert de charge causé par la formation d'un film d'inhibiteur à la surface métallique [21]. Les faibles valeurs de R<sub>L</sub> et de L en présence des ions iodure traduisent une faible redissolution de la surface de l'électrode passivée. La meilleure efficacité inhibitrice (96 %) correspond à la couche la plus résistante et la plus épaisse. En somme, les molécules des AERMS se sont quantitativement adsorbées à la surface de l'acier C38 en présence des ions iodure à partir de 1 mM de KI.

### 3.2.1.2-Courbes de polarisation

Compte tenu de l'amélioration de l'EI des AERMS suite à l'ajout de KI et suivant la SIE, il est possible que cet additif apporte une modification profonde sur les courbes de polarisation. Elles ont donc été représentées afin de déterminer l'influence des ions iodure sur les branches anodiques et cathodiques. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 18.



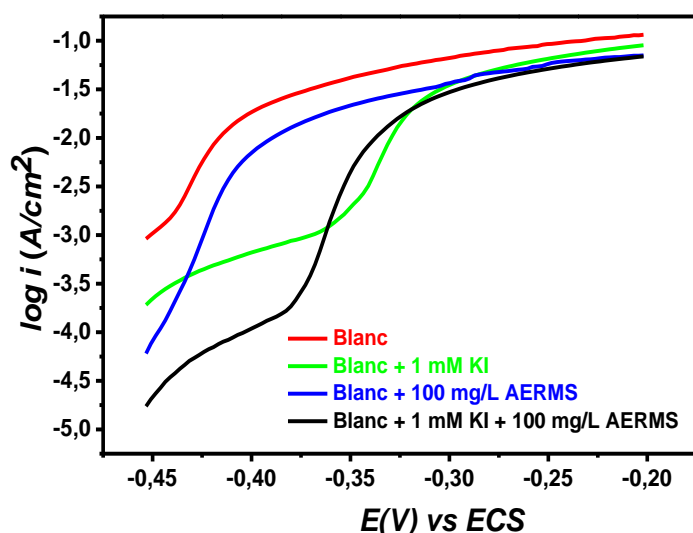
**Figure 18:** Courbe de polarisation de l'effet synergique des AERMS et des ions iodure en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M.

Le Tableau XIII présente les paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice associée à chaque système d'inhibiteur.

**Tableau XIII :** Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice associée aux différentes courbes.

Concentration ( $mg\ L^{-1}$ )	$-E_{C_{corr}}$ (mV/SCE)	$J_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\beta_a$ (mV/decade)	$-\beta_c$ (mV/decade)	EI (%)
0,5 M $H_2SO_4$	481	234	44	53	/
0,5 M $H_2SO_4$ + KI	473	71	34	49	69
0,5 M $H_2SO_4$ + AERMS	468	22	46	35	91
0,5 M $H_2SO_4$ + KI + AERMS	466	10	43	50	96

L'addition des différents inhibiteurs se traduit sur les courbes de polarisation par une diminution des densités de courant anodique et cathodique. Ces observations, ajoutées aux légers déplacements des  $E_{corr}$  vers des valeurs positives (nobles), confirment le caractère mixte de l'inhibiteur et montrent clairement que celui-ci réduit la vitesse d'oxydation anodique de l'acier et celle de la réduction des protons  $H^+$  [56]. De plus, il est important de noter que pour tous les inhibiteurs étudiés, on a la présence de deux domaines de variation du potentiel dans le cas d'une forte surtension anodique (potentiel appliqué à l'acier C38 allant du potentiel de corrosion jusqu'à  $-300\ mV/ECS$ ) (Figure 19).



**Figure 19:** Désorption des inhibiteurs en milieu acide sulfurique lors de l'étude de l'effet synergique de l'extrait d'alcaloïdes totaux et des ions iodure.

A l'observation de la Figure 19, on remarque que les domaines de variation du potentiel sont bien distincts pour les courbes obtenues avec KI et le mélange KI + AERMS. Les potentiels contenus dans l'intervalle -473 mV/ESC à -360 mV et -466 mV/ECS à -380 mV respectivement pour KI et KI + AERMS sont appelés potentiels de non polarisabilités. Les valeurs des densités de courant correspondantes sont faibles et proches sur toute la plage de potentiels. Toutefois, lorsque le potentiel de non polarisation est dépassé, l'inhibiteur n'a pratiquement plus d'effet sur les courbes anodiques ; ces dernières croissent alors rapidement et l'acier se détruit davantage dans la région des surtensions plus élevées. Cette augmentation rapide des densités de courant de l'acier dans les solutions  $H_2SO_4$  0,5 M + KI et  $H_2SO_4$  0,5 M + KI + AERMS est attribuée à la désorption des molécules de l'inhibiteur préalablement adsorbées à l'interface métal solution. Toutefois, bien que l'inhibiteur se désorbe de la surface métallique, il inhibe la corrosion puisque les densités de courant anodique restent légèrement inférieures à celles du blanc en fin de potentiel. Ce comportement dénote clairement que l'adsorption tout comme la désorption des molécules inhibitrices dépendent du potentiel que prend l'électrode en solution [11]. Dans la littérature, Bentiss et al. [172] expliquent l'augmentation du taux d'adsorption des cations organiques en présence d'ions halogénures par des interactions électrostatiques entre les espèces adsorbées. La meilleure inhibition obtenue correspond à la synergie (KI, AERMS) ; elle présente la plus faible valeur de la densité de courant ( $10 \mu A/cm^2$ ), une résistance de polarisation maximale ( $702 \Omega.cm^2$ ) et une efficacité inhibitrice de 96 %.

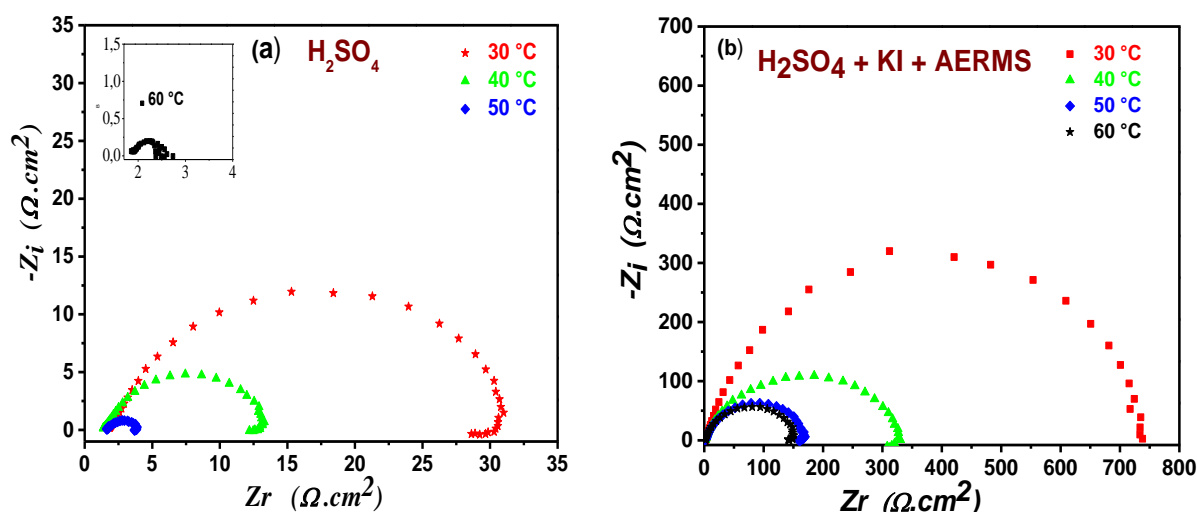
### 3.2.2- Influence de la température sur la stabilité de l'effet synergique AERMS et KI

L'étude de ce paramètre est d'une importance capitale car lors de l'évaluation de l'activité inhibitrice des AERMS. En milieu acide sulfurique suivant la température, une baisse de l'efficacité a été constatée. Un pareil comportement va à l'encontre des qualités d'un bon inhibiteur de corrosion.

Pour l'étude de la température, les investigations se sont limitées uniquement au mélange AERMS et KI parce que ces composés mis ensemble présentaient une meilleure efficacité inhibitrice à température ambiante. L'effet de gradient de température sur la vitesse de corrosion de l'acier C38 immergé dans l'acide sulfurique 0,5 M avec un mélange AERMS et KI a été investigué suivant la polarisation linéaire et la SIE. L'objectif était d'observer l'effet de l'augmentation de température sur le comportement de l'acier à savoir : le degré d'oxydation et la formation des produits de corrosion à la surface de l'électrode.

#### 3.2.2.1-Effet de la température sur les diagrammes d'impédance

La Figure 20 présente les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de l'acier C38 dans  $H_2SO_4$  0,5 M et  $H_2SO_4$  0,5 M + 1 mM KI+ 100 mg/L AERMS aux températures 30 ; 40 ; 50 et 60 °C. Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices associées à ces courbes sont consignés dans le Tableau XIV.



**Figure 20 :** Effet de la température sur les diagrammes de Nyquist en milieux (a)  $H_2SO_4$  0,5 M et (b)  $H_2SO_4$  0,5 M + 1 mM KI + 100 mg/L AERMS.

**Tableau XIV:** Paramètres électrochimiques et efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier C38 en fonction de la température dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M + 1mM KI + 100 mg/L AERMS obtenus suivant les diagrammes de Nyquist.

Température (°C)	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>dc</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )	EI (%)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M			
30	29,56	620	/
40	11,87	1166	/
50	2,25	2638	/
60	0,781	2459	/
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + 1mM KI + 100 mg/L AERMS			
30	735,10	58	96
40	329,40	74	97
50	169,34	144	99
60	152,1	68	99

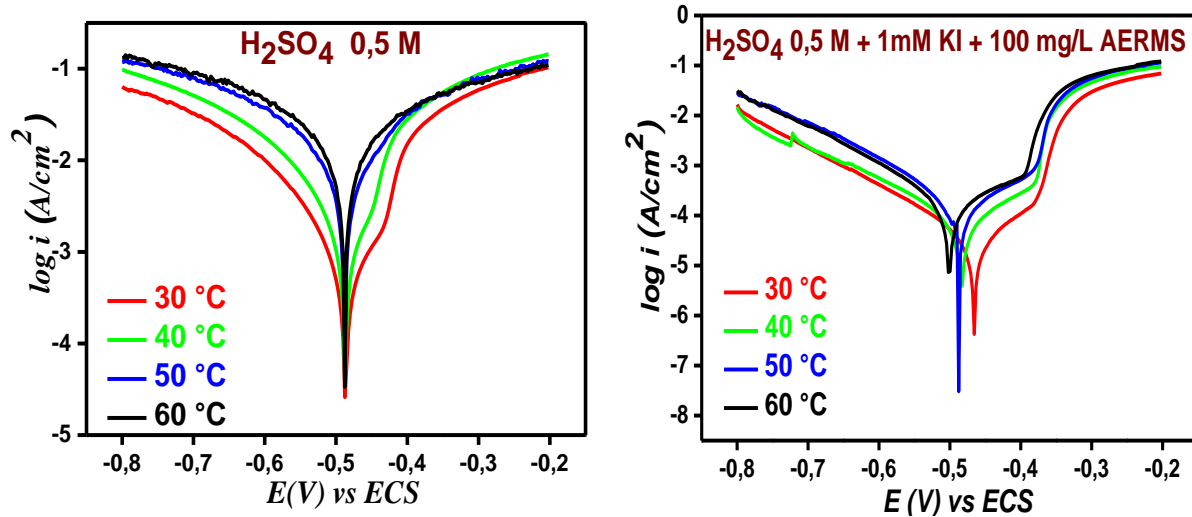
Dans la plage de températures étudiées, les graphiques obtenus (Figure 20) sont tous constituées d'une boucle capacitive à hautes et moyennes fréquences et d'une boucle inductive à basses fréquences. La boucle capacitive est due à un processus de transfert de charge alors que la boucle inductive est attribuée aux processus de relaxation des espèces ioniques adsorbées à l'interface métal solution [18]. Ces courbes de Nyquist présentent également une baisse importante de la résistance de transfert de charge avec l'augmentation de la température et donc, une destruction quantitative du métal. Les valeurs de la résistance de transfert de charge sont beaucoup plus faibles en absence d'inhibiteur qu'en présence. C'est la preuve que le mélange KI + AERMS continue à inhiber la corrosion de l'acier C38 dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M malgré l'augmentation de la température [113]. Les valeurs de la capacité de double couche en absence d'inhibiteur sont plus faibles comparées à celles en présence d'inhibiteur. Les valeurs de l'efficacité inhibitrice restent bien élevées et proches les unes des autres. Ce comportement laisse entrevoir la passivation de l'électrode suite à la formation d'une couche protectrice à l'interface électrode solution et dont le but est de protéger le métal [172]. Globalement, l'augmentation de la température déplace l'équilibre adsorption-désorption en faveur de l'adsorption. La faible augmentation de l'efficacité inhibitrice suggère que la température n'influence pas de manière significative le phénomène d'inhibition.

### 3.2.2.2-Effet de la température sur les courbes de polarisation

La représentation des courbes de polarisation après addition des ions iodure est d'une importance capitale surtout quand la température augmente. En effet quelques paramètres



susceptibles d'avoir un impact sur l'adsorption des molécules inhibitrices seront déterminés et analysés. Les courbes de polarisation de l'acier C38 sans et avec inhibiteur ont donc été représentées pour les températures 30 °C; 40 °C; 50 °C ; et 60 °C. Les résultats obtenus sont illustrés à la Figure 21.



**Figure 21:** Courbes de polarisation de l'acier C38 obtenues à différentes températures : dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M + 1mM KI + 100 mg/L AERMS.

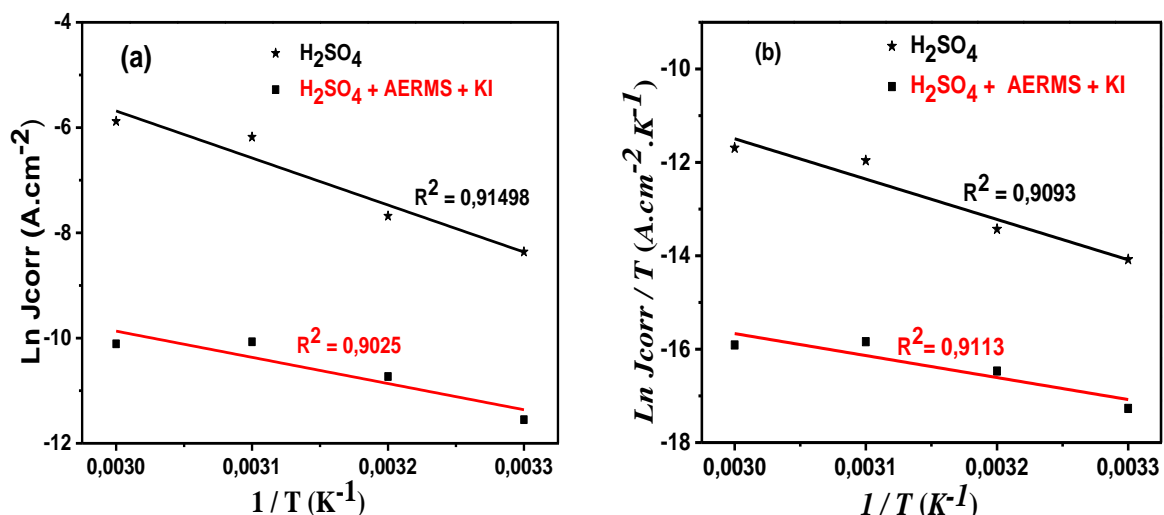
En première observation, on remarque une augmentation des branches de courant anodiques et cathodiques avec l'augmentation de la température aussi bien en présence d'inhibiteur qu'en son absence. Des comportements similaires ont été observés sur les feuilles de *Geissospermum* [19] et les extraits d'alcaloïdes de *Oxandra asbeckii* [18]. En effet d'après ces auteurs, l'augmentation de la température accroît l'affinité des agents agressifs pour les sites d'oxydation. Sur la plage de potentiel appliquée [-800 mV ; -200 mV], on note une forte influence des courbes de polarisation anodique en présence d'inhibiteurs. Elles présentent deux portions linéaires. La première dans la gamme de potentielle [ $-\text{E}_{\text{corr}}$ ;  $\sim -350$  mV] est marquée par des densités de courant proches et faibles qu'on qualifie de plateau anodique. Ce plateau est causé par le blocage des sites anodiques (blocage de la réaction d'oxydation du métal) suite à la formation d'un film protecteur efficace à la surface de l'acier [113]. Lorsque le potentiel appliqué avoisine -350 mV, l'inhibiteur n'a plus d'effet sur les courbes anodiques car il se désorbe de la surface de l'électrode et les densités de courant croissent rapidement suite à l'oxydation de l'acier [11]. Les paramètres électrochimiques extraits des courbes de polarisation et suivant l'extrapolation de Tafel sont regroupés dans le Tableau XV.

**Tableau XV :** Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices de la corrosion de l'acier C38 en fonction de la température dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en absence puis en présence de KI 1 mM + AERMS 100 mg/L.

T (°C)	-E <sub>corr</sub> (mV/SEC)	J <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	-β <sub>c</sub> (mV dec <sup>-1</sup> )	β <sub>a</sub> (mV dec <sup>-1</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	EI(%) R <sub>p</sub> corr	EI(%) J <sub>corr</sub>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M							
30	481	233,7	46	37	28,52	/	/
40	487	459,8	41	35	13,47	/	/
50	488	2066,01	45	48	3,64	/	/
60	488	2800,22	43	44	2,59	/	/
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M + AERMS 100 mg/L +KI 1mM							
30	466	9,60	43	43	702,3	96	96
40	484	11,02	47	45	339,3	96	97
50	489	71,21	43	44	119,6	97	97
60	496	117.39	46	42	176,3	99	96

En absence d'inhibiteur, l'augmentation de la température n'a presque pas d'influence sur les valeurs du potentiel de corrosion. Cependant, ce dernier diminue légèrement lorsque le mélange KI et AERMS est ajouté en solution. Les valeurs de β<sub>a</sub> et β<sub>c</sub> restent proches et constantes aussi bien en présence d'inhibiteurs qu'en leur absence. Ils ne permettent donc pas de statuer sur le comportement des inhibiteurs en solution [11]. La diminution des densités de courant, les valeurs élevées de la résistance de polarisation et de l'efficacité inhibitrice sont autant de preuves que les AERMS et le KI présentent les propriétés inhibitrices pour toutes les températures étudiées. Les rendements d'inhibition, calculés à partir de l'étude SIE, montrent la même tendance que ceux obtenus à partir des mesures de polarisation. Ainsi, l'efficacité ne dépend pas de la technique utilisée.

Dans le but de déterminer les paramètres thermodynamiques et expliquer la forte adsorption des molécules inhibitrices à la solution, nous avons représenté les droites d'Arrhénius  $\ln(J_{\text{corr}} / T) = f(1/T)$  en absence et en présence d'inhibiteur: la Figures 22 (a et b) et le Tableau XVI illustrent les résultats obtenus.



**Figure 22 :** Droite d'Arrhénius permettant la détermination (a) de l'énergie d'activation et (b) de la variation de l'enthalpie et de l'entropie d'activation en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M et  $H_2SO_4$  0,5 M + 1 mM KI + 100mg/L AERMS.

A l'examen de la Figure 22, on constate que les coefficients de régression ( $R^2$ ) sont tous proches de 0,9 indiquant que le nuage des points se resserre autour de la droite de régression. Toutefois, ils ne permettent cependant pas de tirer des conclusions. Les paramètres susceptibles de donner plus d'informations ont donc été déterminés.

Les valeurs de l'énergie activation ( $E_a$ ), de l'enthalpie d'activation ( $\Delta H_a$ ) et de l'entropie d'activation ( $\Delta S_a$ ) calculées en utilisant la loi d'Arrhénus sont regroupées dans le Tableau XVI.

**Tableau XVI :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'extrait d'alcoïdes sur l'acier C38 en milieu  $H_2SO_4$  0,5 M et  $H_2SO_4$  0,5 M + 1 mM KI + 100 mg/L AERMS.

Solution	$E_a$ (kJ/ mol)	$\Delta H_a$ (kJ/mol)	$\Delta S_a$ (J/ mol.K)
$H_2SO_4$ 0,5 M	74,58	133,02	101,65
$H_2SO_4$ 0,5 M + KI 1 mM + AERMS 100 mg/L	77,82	75,32	-95,11

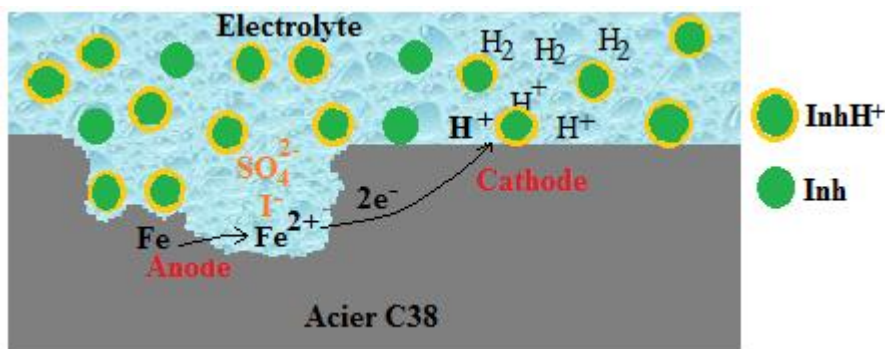
L'énergie d'activation augmente avec l'ajout de l'inhibiteur impliquant une augmentation du pouvoir inhibiteur avec la température. Les molécules inhibitrices s'adsorbent à la surface métallique par des liaisons fortes traduisant une chimisorption. Les valeurs positives de l'enthalpie en absence et en présence de l'extrait reflètent la nature endothermique du processus d'oxydation de l'acier C38 avec la température [178].  $\Delta S_a$  est positive en absence d'inhibiteur et négative lorsque KI et AERMS sont ajoutés en solution.

Dans la solution non inhibée, le complexe activé est le Fe-H<sub>2</sub>O. Avec l'augmentation de la température, Fe-H<sub>2</sub>O se décompose sous l'effet des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> pour donner les ions Fe<sup>2+</sup> et le H<sub>2</sub> [179]. En présence des ions iodure, les complexes FeI<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>ads</sub>-inh et de FeI<sub>ads</sub>-inh sont formés en lieu et place de Fe-H<sub>2</sub>O. La diminution de l'entropie lors de l'ajout d'inhibiteur implique que les complexes FeI<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>ads</sub>-inh et FeI<sub>ads</sub>-inh sont plus ordonnés et stables que le complexe Fe-H<sub>2</sub>O [31].

Compte tenu des entités précédemment formées, nous avons proposé un mécanisme d'inhibition due à cet effet synergique.

### 3.2.3-Mécanisme d'inhibition du KI et des AERMS

Dans le souci de déterminer l'enchaînement des étapes et des réactions élémentaires par lesquels l'inhibition a lieu, le mécanisme de protection de l'acier C38 par le mélange KI et AERMS a été déterminé. Le schéma 19 illustre le processus d'adsorption des molécules inhibitrices à la surface de l'acier.



**Schéma 19** : Illustration du mécanisme d'adsorption des AERMS à la surface de l'acier en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en présence des ions iodure.

Premièrement, lorsque les ions iodures sont ajoutés en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, certains sont oxydés par l'oxygène dissous en ions I<sub>3</sub><sup>-</sup>. A partir de ce moment, l'accès des anions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, I<sup>-</sup> et I<sub>3</sub><sup>-</sup> aux sites d'adsorption présents à la surface du métal devient de plus en plus compétitif [180]. Cependant, I<sup>-</sup> et I<sub>3</sub><sup>-</sup> sont majoritairement adsorbées car les complexes formés sont plus stables comparés aux complexes FeSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. La présence de ces entités chimiques à la surface de l'acier a pour but de former et de stabiliser des ponts d'interconnexion entre les atomes métalliques et les cations organiques [30]. Ces ponts d'interconnexion sont principalement constitués des sites actifs négatifs FeI<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>ads</sub> et FeI<sub>ads</sub>, favorables à l'adsorption des inhibiteurs [31]. Dès lors, il s'ensuit une adsorption des molécules d'inhibitrices via l'attraction électrostatique entre les atomes d'azote protonnés chargés positivement, et la surface de

l'acier C38 chargée négativement. L'efficacité inhibitrice de la corrosion due à cette synergie résulte alors du taux de recouvrement de la surface qui a augmenté grâce à la formation d'une paire d'ions (les molécules inhibitrices protonnées et les anions présents en solution). La seconde méthode consiste à adsorber des molécules d'alcaloïdes à la surface du métal via des interactions donneur-accepteur. Ces interactions se forment entre les électrons  $\pi$  des cycles aromatiques et les orbitales «d» vacantes des atomes de fer (formation d'un complexe organométallique tel que Fe-AERMS) [20]. La prévention de la corrosion de l'acier C38 est enfin justifiée par la stabilisation du film superficiel de molécules des AERMS formé à la surface de l'acier.

### **3.3- ESSAIS ELECTROCHIMIQUES DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER C38 PAR LES ALCALOÏDES ISOLES.**

Les résultats présentés précédemment nous ont permis de mettre en exergue les propriétés inhibitrices des AERMS sur l'acier C38 dans les solutions de HCl 1 M et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Cependant dans le cadre de la valorisation des travaux à des fins industrielles, l'utilisation d'extraits est non seulement très économique mais plus intéressante que celle d'une molécule seule qui nécessite soit un protocole de séparation, soit une synthèse. L'utilisation d'extraits de plantes en général et d'extraits d'alcaloïdes en particulier suscite cependant quelques réflexions. On note par exemple que la proportion des diverses molécules présentes dans l'extrait varie sensiblement d'un extrait à un autre, d'une plante à une autre, de la partie de prélèvement à une autre (feuilles, écorces, ...). D'autre part, d'un point de vue scientifique, il est difficile de formuler clairement les mécanismes interfaciaux d'inhibition car la structure chimique, les groupes fonctionnels présents à la surface de la molécule des alcaloïdes sont mal connues. Cette difficulté rend les résultats difficilement valorisables même lorsque à la base, nous avons un extrait présentant une très bonne efficacité [11].

Le processus général de caractérisation des molécules à partir d'extraits de plantes fait intervenir deux étapes que sont le fractionnement et l'identification des composés d'intérêts. Le fractionnement a pour but de séparer les constituants en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. C'est une méthode qui permet de réduire la complexité du système de départ et de faciliter l'identification des molécules [101]. Les plantes alcaloïdiques renferment toujours plusieurs alcaloïdes dont un ou plusieurs peuvent être en proportion élevée comparativement aux autres. Toutefois, la proportion élevée d'un alcaloïde dans un extrait n'est pas une condition sine qua none pour lui garantir une certaine efficacité. Seule

l'étude de l'efficacité inhibitrice peut permettre de confirmer ou d'infirmer son action comme inhibiteur de corrosion.

Dans la suite de ce travail, l'intérêt est porté sur l'isolation et l'identification de quelques composés purs contenus dans l'extrait. Une étude comparative entre l'extrait (AERMS) et les molécules isolées a été par la suite faite. Cette étude a pour but de vérifier si l'inhibition est liée à un effet de synergie ou uniquement à un des alcaloïdes majoritaires de l'extrait.

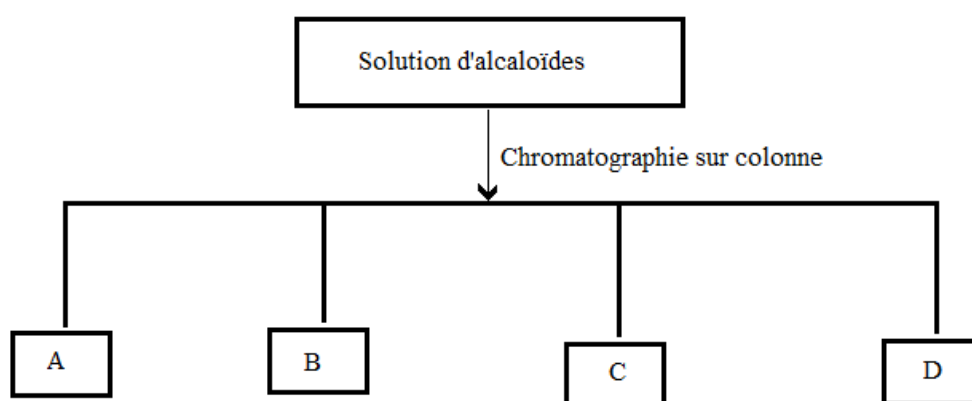
### 3.3.1- Fractionnement et isolement des AERMS et essais électrochimiques.

Les AERMS sont une famille de composé dont le fractionnement et la purification peuvent permettre d'obtenir quelques molécules pures.

#### 3.3.1.1. Isolation de la Tétrahydroalastonine (THA) et de la Perakine (PER)

Les produits obtenus lors des extractions sont des mélanges qu'il importe de fractionner pour obtenir les alcaloïdes à l'état pur. Pour y parvenir, on procède soit par cristallisation progressive dans des solvants adéquats, soit par extractions successives en milieu acide à l'aide de solutions de pH décroissant, ou encore et plus couramment par chromatographie [138].

Les AERMS ont été fixés sur la silice, montés dans une colonne à gel de silice puis élués au mélange hexane/acétate d'éthyle (60/40) de polarité croissant. Dans cette colonne chromatographique, les composés sont entraînés par l'éluant à des vitesses différentes en fonction de leurs affinités avec la silice et /ou l'éluant. A l'issue de la séparation, 4 fractions sont récupérées et notées A, B, C et D comme le montre le diagramme du schéma 20.

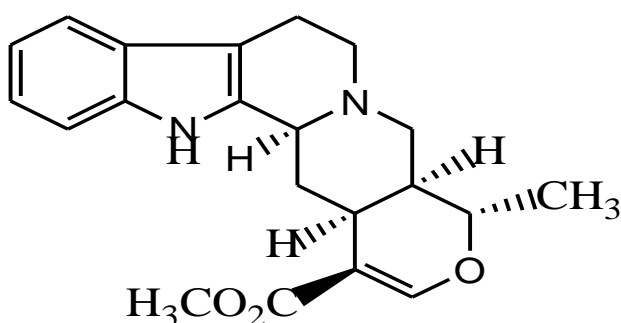


**Schéma 20** : Protocole de fractionnement des alcaloïdes totaux de RMS.

Les quatre fractions sont séchées à température ambiante pendant 7 jours. Les contenus des récipients B et D étaient trop faible pour effectuer d'une part les analyses permettant la détermination structurale et, d'autre part, les essais électrochimiques. Dans les fractions A et C, des cristaux se sont formés. Ces derniers ont été lavés avec de l'acétate d'éthyle, filtrés et séchés sur du papier filtre. Leur pureté a été testée par chromatographie sur couche mince.

#### a) Isolation de la THA

Le test de Dragendorff réalisé sur la fraction A a donné un précipité brun rougeâtre caractéristique des alcaloïdes. Le spectre de masse a débouché sur la formation de l'ion moléculaire  $[M^+]$  à  $m/z = 352$  correspondant à la formule brute  $C_{21}H_{25}N_2O_3$ . Les déplacements chimiques du  $^1H$  et  $^{13}C$  (annexe Figure A1 et Tableau A1) permettent de l'assigner à la Tetrahydroalastonine (THA). Sa formule semi-développée est représentée à la Figure 23.



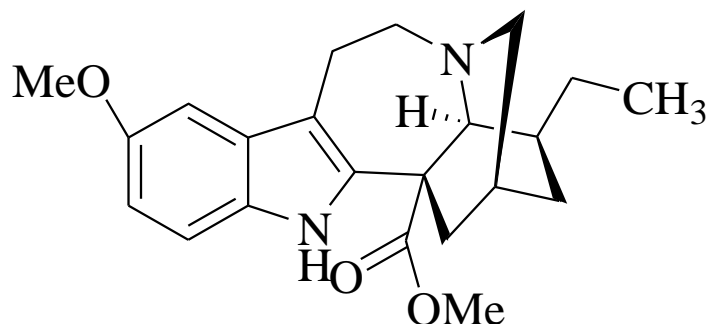
**Figure 23** : Structure chimique de la Tétrahydroalastonine.

La Tétrahydroalastonine est un alcaloïde vrai du fait de la position de l'atome d'azote basique dans le cycle aromatique. Elle a été isolée pour la première fois par Sheludko et al des racines de *Rauvolfia serpentina* en 2002 [181]. La Tétrahydroalastonine comporte en son sein des atomes d'azote, d'oxygène et des doublets aromatiques susceptibles d'interagir lors du processus d'inhibition.

#### b) Isolation de la PER.

Le composé issu de la fraction C est soluble dans  $CHCl_3$  et dans le DMSO et répond positivement au test de Meyer en donnant un précipité blanc jaunâtre ainsi qu'au test de Dragendorff en donnant une couleur rouge foncé caractéristique des alcaloïdes. Sur la base de l'analyse spectrale (voir annexe, Figure A2 et Tableau A2), il a été déduit que sa formule

moléculaire serait  $C_{21}H_{22}O_3N_2$ . La structure a été confirmée en tant que PER sur la base d'une analyse spectroscopique et par comparaison des données spectrales du PER avec celles décrites dans la littérature [182]. Sa formule semi-développée est présentée à la Figure 24.



**Figure 24** : Structure chimique de PER.

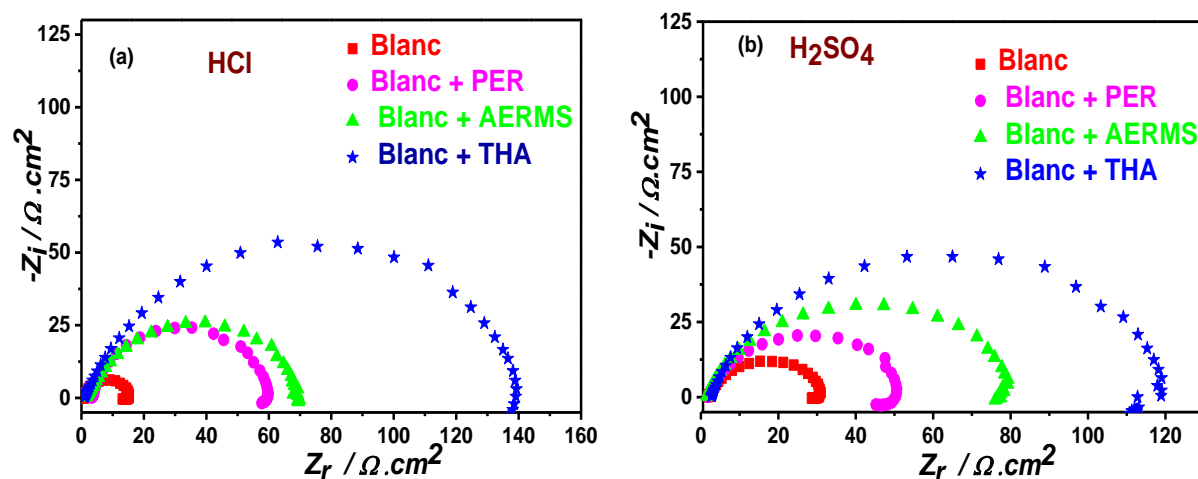
L'examen de la structure de la PER montre qu'il s'agit d'un alcaloïde indolique. Son adsorption à la surface du métal peut s'effectuer via les doublets libres de l'azote basique, des atomes d'oxygène et des cycles aromatiques. Toutefois, l'encombrement de l'azote basique est susceptible d'être un handicap pour son adsorption quantitative à la surface du métal. Cette hypothèse ne pourra être confirmée qu'après des études portant sur son efficacité inhibitrice suivant les techniques électrochimiques.

### 3.3.1.2. Etude électrochimique de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par la THA et la PER

Afin de comparer le comportement des AERMS à ceux des composés isolés et déterminer le composé le plus réactif, des essais électrochimiques ont été effectués. L'inhibition de la corrosion de l'acier C38 par les composés isolés (THA et PER) dans HCl 1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M a été évaluée suivant la SIE et la polarisation linéaire. La concentration de 10 mg/L a été choisie pour comparer les efficacités des inhibiteurs dans le domaine actif du processus. En effet, les résultats précédemment obtenus des AERMS ont montré qu'à cette concentration (10 mg/L), l'efficacité d'inhibitrice était supérieure à 60%.

Les courbes de Nyquist obtenues en présence des inhibiteurs AERMS, PER et THA dans HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont présentées à la Figure 25. Les constantes dérivées de ces graphes sont résumées dans le Tableau XVII.





**Figure 25** : Comparaison des courbes de Nyquist pour l'acier C38 dans (a) HCl et (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en présence de 10 mg/L des différents inhibiteurs.

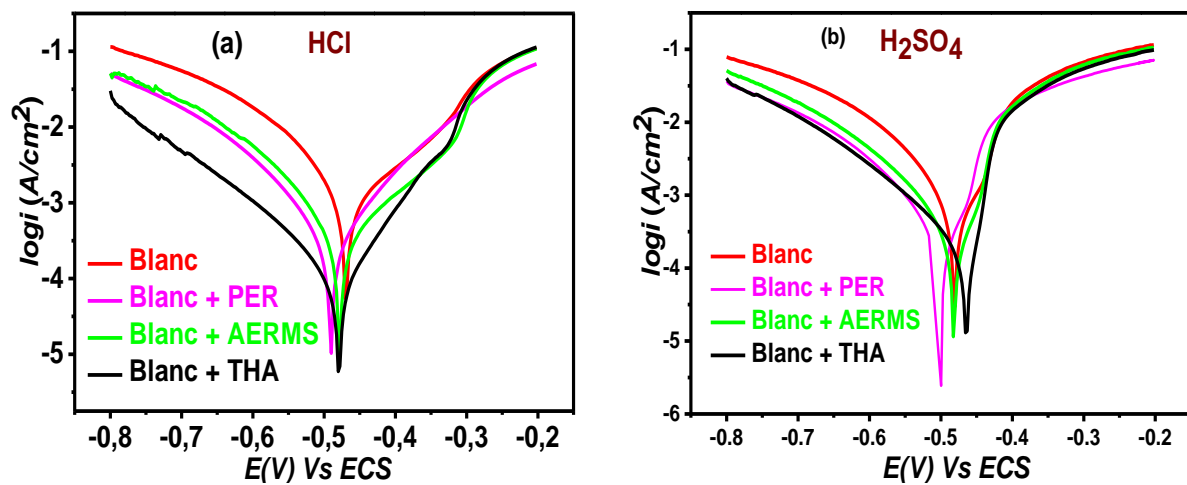
**Tableau XVII** : Paramètres SIE de l'acier C38 dans des solutions de HCl 1 M et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M en l'absence et en présence des AERMS, THA et PER.

Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	10 <sup>-3</sup> A (Ω <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup> )	n	c <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	L (H cm <sup>2</sup> )	R <sub>L</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	EI (%)
HCl				1 M			
0	14,6	3,048	0,9792	1147	3,49	1,6	/
PER / 10 mg/L	60,1	2,325	0,8923	536	4,52	5,36	76
AERMS/10 mg/L	71,1	1,027	0,9581	453	1,04	10,1	80
THA/10 mg/L	146,5	0,613	0,7689	297	508,00	593,4	92
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				0,5 M			
0	29,6	1,334	0,8425	620	250,10	425,8	/
PER/10 mg/L	52,2	0,305	0,8250	466	205,25	325	43
AERMS/10 mg/L	79,0	0,392	0,8192	175	39,50	1213,0	63
THA/10 mg/L	107,4	0,443	0,8431	277	24,37	13,1	73

A la première observation de la Figure 25, on s'aperçoit que, quelle que soit la nature de l'inhibiteur en solution, la forme des diagrammes reste inchangée : les courbes présentent toujours une seule constante de temps, avec l'apparition des phénomènes d'adsorption aux faibles fréquences. On peut en déduire que le mécanisme de corrosion reste le même qu'on ait en solution un mélange d'inhibiteurs ou des composés isolés. L'ajout 10 mg/L d'inhibiteur en solution augmente considérablement les résistances de transfert de charge. Toutefois, suivant le diamètre des demi-cercles et les résistances de transfert de charge contenues dans

le Tableau XVII, la THA est confirmée comme l'inhibiteur le plus efficace. Elle est suivie des AERMS. Étonnamment, AERMS est plus efficace que le PER, en particulier dans  $H_2SO_4$ . Le faible rendement du PER par rapport à la THA peut être dû à l'encombrement stérique plus prononcé de l'atome d'azote de base [26]. Ce comportement ouvre des pistes de réflexion sur le rôle que peut jouer l'encombrement stérique plus prononcé de l'atome d'azote de base sur l'inhibition de la corrosion en milieu acide.

Les courbes de polarisation linéaire permettant de comparer les capacités d'adsorption des différents inhibiteurs sont représentées à la Figure 26. Les paramètres électrochimiques et les efficacités inhibitrices sont inscrits dans le Tableau XVIII.



**Figure 26 :** Comparaison des courbes de polarisation pour l'acier C38 dans (a) HCl et (b)  $H_2SO_4$  en présence de 10 mg/L des différents inhibiteurs.

**Tableau XVIII :** Paramètres de polarisation de l'acier C38 dans HCl 1 M et  $H_2SO_4$  0,5 M en absence et en présence des AERMS, THA et PER.

Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	-E <sub>Ccorr</sub> (mV/ECS)	β <sub>a</sub> (mV/decade)	-β <sub>c</sub> (mV/decade)	J <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	EI (%)
HCl 1 M					
0	461	88	134	381	/
PER / 10 mg/L	491	85	124	163	57
AERMS / 10 mg/L	479	76	126	114	70
THA / 10 mg/L	478	91	104	86	92
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M					
0	481	44	53	234	/
PER / 10 mg/L	502	46	44	110	53
AERMS / 10 mg/L	482	45	39	101	57
THA / 10 mg/L	464	43	31	70	70

Le calcul des variations des potentiels de corrosion par rapport à celui de la solution non inhibée sont 30 mV ; 16 mV et 17 mV en milieu HCl et 21 mV ; 1 mV et 17 mV en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M respectivement pour PER, AERMS et THA. Ces valeurs strictement inférieures à 85 mV sont insuffisantes pour clarifier la nature de l'inhibiteur [29,103]. Toutefois, en se basant sur la diminution des branches anodiques et cathodiques, les inhibiteurs peuvent être qualifiés de mixtes en milieu HCl et cathodiques en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La diminution des densités de courant regroupées dans le Tableau XVIII suggère une baisse de la corrosion. Des deux composés isolés, THA se démarque par une grande efficacité inhibitrice. Le comportement de la PER (déplacement du potentiel vers les valeurs cathodiques, faible diminution des densités de courant) est moins rassurant quant à sa recommandation comme inhibiteur de corrosion.

En somme, il apparaît que les diagrammes de Nyquist ont été plus efficaces que les courbes de polarisation pour apprécier les efficacités des trois inhibiteurs. En effet, les différences sont bien soulignées sur les courbes illustrées à la Figure 25. Les constituants de l'extrait y agissent de manière concomitante, les plus actifs à réagir compensant les moins efficaces.

La complexité de la corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales afin d'estimer le taux de corrosion et son mécanisme. Parmi ces méthodes, les techniques électrochimiques ont gagné un intérêt croissant car elles présentent une grande sensibilité et une bonne précision. En fait, les mesures électrochimiques, y compris les courbes de polarisation potentiodynamiques et les diagrammes d'impédance, ont été établies comme des outils performants pour étudier la cinétique de transfert d'électrons, le mécanisme des réactions électrochimiques, etc [141,183,184]. A côté de celles-ci, la technique de perte de masse n'est pas à négliger. Elle a été utilisée par Mourya et al [31], puis, Singh et al [185], pour évaluer la vitesse de corrosion ( $C_R$ ) et estimer les efficacités inhibitrices. Pour réaliser la méthode de perte de masse, il est nécessaire d'arrêter complètement la réaction, de polir finement l'échantillon, puis de le peser. De plus, seulement 0,1 mg est utilisé pour la mesure de masse [23] car la sensibilité de la mesure de perte de poids est limitée. Pour les raisons susmentionnées, l'analyse spectroscopique des solutions est identifiée comme un outil important pour surmonter certaines difficultés de perte de masse et d'autres d'ordre électrochimique. Avec cette méthode, il est possible de suivre l'évolution de la corrosion de l'acier dans le temps sans interrompre la réaction ni détruire la protection du revêtement sur la surface [145]. L'analyse spectroscopique des solutions peut être d'une

importance capitale dans le domaine de l'ingénierie et dans les industries impliquant le processus électrochimique. D'ailleurs, elle a été utilisée pour étudier la cinétique de la corrosion de l'aluminium en solution aqueuse d'acide orthophosphorique [145], pour révéler les fonctions polaires des constituants de l'extrait [154], etc. Malgré ces utilisations précédentes et les multiples avantages, à notre connaissance, l'analyse spectroscopique UV/Visible n'a jamais été utilisée pour évaluer l'efficacité d'un inhibiteur ou déterminer la vitesse de corrosion.

### **3.3.2. Etude comparative des différentes techniques d'évaluation de l'activité inhibitrice de la Voacangine et mise en œuvre de l'approche spectroscopique.**

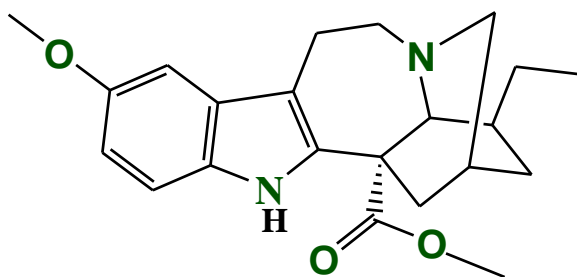
L'objectif de cette partie est d'investiguer sur les propriétés inhibitrices de la Voacangine suivant une approche comparative de plusieurs méthodes indépendantes (analyse de solution spectroscopique, impédance électrochimique, polarisation potentiodynamique et mesures de perte de masse). Elles sont effectuées dans le but de renforcer la validité des résultats obtenus suivant les méthodes usuelles d'étude de la corrosion et d'ouvrir la voie à l'utilisation de l'analyse spectroscopique de solution comme méthode supplémentaire d'étude de la corrosion. Le choix porté sur la Voacangine est dû à plusieurs raisons :

- la pureté du composé qui facilite la formulation des mécanismes interfaciales d'inhibition car sa structure chimique est connue.
- la disponibilité d'une quantité importante de matériau permettant d'effectuer plusieurs analyses ;
- et enfin l'influence que peut exercer les groupes fonctionnels portés par l'azote basique sur l'efficacité inhibitrice lorsque la concentration du composé varie.

Le choix a été porté sur l'acide chlorhydrique car les ions chlorure améliorent l'efficacité inhibitrice des molécules d'alcaloïdes en solution comme l'ont prouvé les études effectuées avec les AERMS.

#### **3.3.2.1. Présentation de la Voacangine.**

Les informations complémentaires liées à l'identification de la Voacangine sont consignées à l'annexe (Figure A3, Tableau A3) du présent document. Sa structure chimique est présentée à la Figure 27.



**Figure 27:** Structure chimique de la Voacangine.

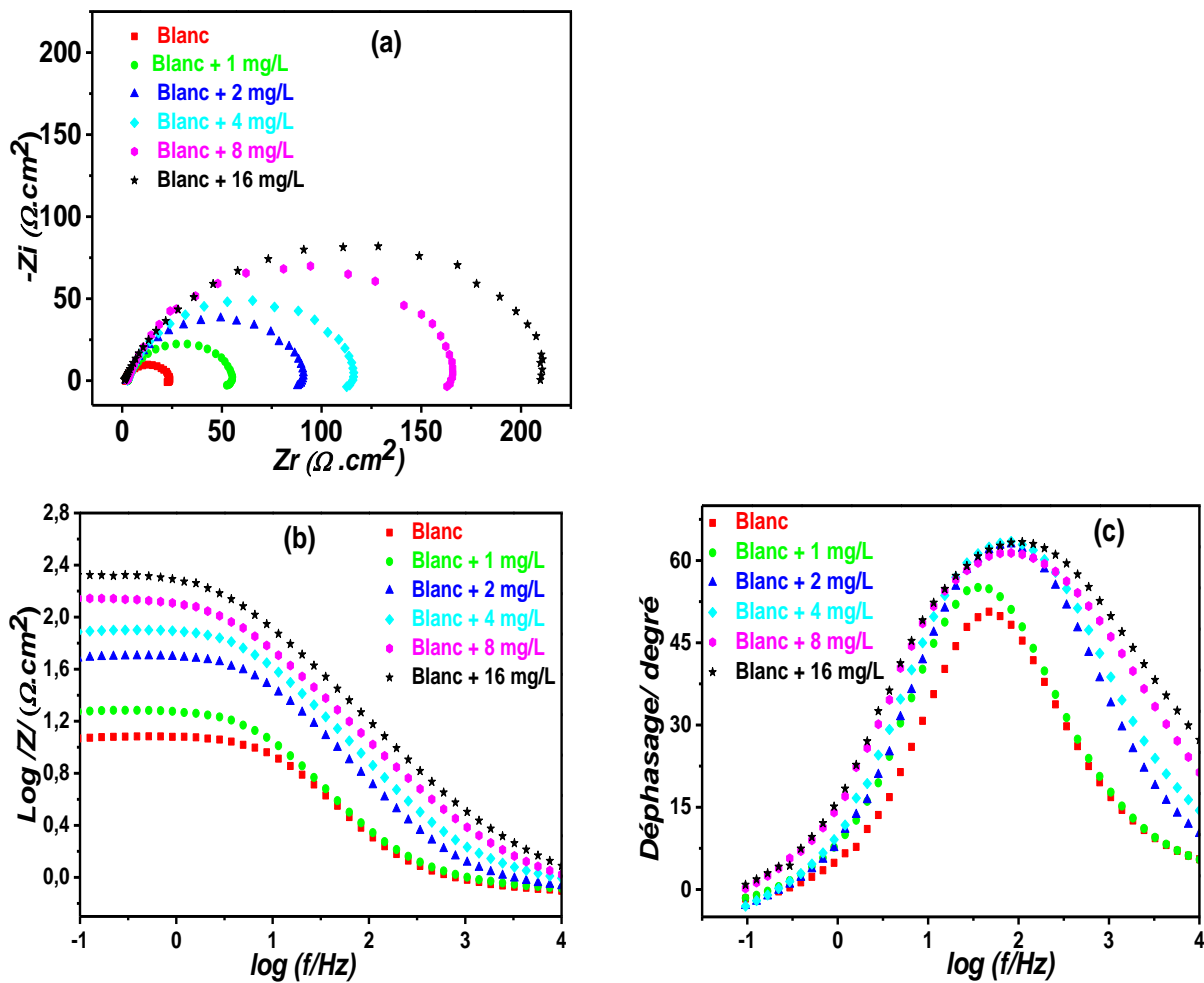
La Voacangine est un alcaloïde indolique dans lequel la présence de l'atome d'azote dans un cycle indole maintient le système aromatique. Le cycle indole est capable de former des liaisons hydrogène via le groupement N-H et les interactions empilement  $\pi - \pi$  ou cation  $- \pi$ , via le groupement aromatique [186]. Dans les solutions acides, la forme protonée peut s'adsorber électrostatiquement sur la surface de l'acier et la protéger. La capacité d'adsorption de la voacangine est liée à la réactivité des doublets libres d'hétéroatomes (atomes d'azote et d'oxygène) et de noyaux aromatiques qui sont probablement les centres d'établissement de l'adsorption [26]. Cependant, l'encombrement stérique de l'azote basique de la Voacangine peut être un handicap pour son adsorption quantitative sur la surface métallique.

### 3.3.2.2. Etude électrochimique

#### a) Diagrammes d'impédances électrochimiques

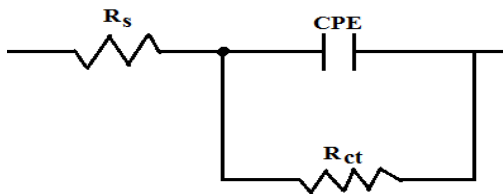
La représentation des diagrammes d'impédances dans le cas présent permet d'évaluer la résistance de transfert de charge du matériau en présence d'inhibiteur et évaluer l'efficacité inhibitrice. La Figure 28 présente les tracés d'impédance pour l'acier C38 dans une solution de HCl 1 M en l'absence et en présence de Voacangine.

Il ressort de la Figure 28 que les formes des courbes restent presque identiques malgré l'ajout de l'inhibiteur. Ce fait indique clairement que le mécanisme de corrosion reste inchangé. La Figure 28 (b) montre que l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur entraîne une augmentation de l'impédance interfaciale. Les pics étroits simples dans les tracés des angles de phase (Figure 28 (c)) suggéreraient une constante de temps unique pour le processus de corrosion à l'interface de la solution métallique. L'augmentation des hauteurs de pic indique une réponse plus capacitive de l'interface en raison de la présence de molécules de Voacangine à l'interface des électrodes [20].



**Figure 28** : Tracés de Nyquist (a), Bode (b) et (c) pour l'acier C38 dans HCl 1 M en l'absence et en présence de différentes concentrations de Voacangine.

Le meilleur circuit équivalent qui correspond aux données expérimentales des parcelles de Nyquist est présenté par le schéma 21.



**Schéma 21** : Circuit équivalent utilisé pour ajuster les données SIE de l'acier C38 dans HCl 1 M en absence puis en présence de la Voacangine.

Où  $R_s$  représente la résistance électrolytique,  $R_{ct}$  est la résistance au transfert de charge; CPE représente l'élément à phase constante. Le chiquare ( $\chi^2$ ) est utilisé pour évaluer la précision

des données ajustées. Les valeurs faibles de  $\chi^2$  indiquent une bonne concordance des données ajustées avec les données expérimentales. L'impédance CPE est définie comme [21]:

$$Z_{\text{CPE}} = Y_0^{-1} (i\omega)^{-n} \quad (\text{Equation 27})$$

Où  $Y_0$  est la constante CPE,  $\omega$  ( $2\pi f_{\text{max}}$ ) est la fréquence angulaire,  $i$  est le nombre imaginaire et  $n$  est un exposant lié au déphasage qui peut être utilisé comme mesure de la variété de surface ou de l'hétérogénéité. La valeur de  $n$  est comprise entre 0 et 1 et représente l'étendue de l'écart par rapport au comportement idéal. Les valeurs de capacité de la double couche,  $C_{\text{dc}}$ , pourraient être calculées par l'équation (28) avec les données CPE [187].

$$C_{\text{dc}} = (Y_0 R_{\text{ct}}^{1-n})^{1/n} \quad (\text{Equation 28})$$

Les paramètres obtenus à partir de l'ajustement des courbes d'impédance sont regroupés dans le Tableau XIX.

**Tableau XIX** : Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier C38 dans HCl 1 M en l'absence puis en présence de la Voacangine.

$C_{\text{inh}}$ (mg/L)	$R_{\text{ct}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$n$	$Y_0$ ( $\mu\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$ )	$f_{\text{max}}$ (Hz)	$C_{\text{dc}}$ ( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$\chi^2$	EI (%)
0	22,5	0,8904	990	11,51	610	0,00097	/
1	53,1	0,8795	628	8,69	394	0,00085	57
2	92,6	0,8370	618	4,94	353	0,00244	76
4	117,9	0,8516	551	3,72	342	0,00157	81
8	169,7	0,8446	355	3,72	212	0,00256	87
16	224,8	0,7739	411	2,81	205	0,00225	90

La diminution du déphasage  $n$  est attribuée à une dispersion en fréquence causée par des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de la corrosion, rugosité, présence d'impuretés, variations d'épaisseur ou revêtement à la surface métallique ou encore adsorption de l'inhibiteur) qui induisent une modification de la surface active de l'électrode [11]. On observe également dans le Tableau XIX que lorsque la concentration en Voacangine augmente, les valeurs obtenues de  $R_{\text{ct}}$  augmentent tandis que celles de  $Y_0$  et  $C_{\text{dc}}$  diminuent. Ces résultats confirment une adsorption moléculaire à la surface du métal, probablement grâce aux électrons  $\pi$  du cycle aromatiques et aux paires d'électrons isolés sur les atomes d'azote et d'oxygène. Ces molécules inhibitrices développent une barrière pour les

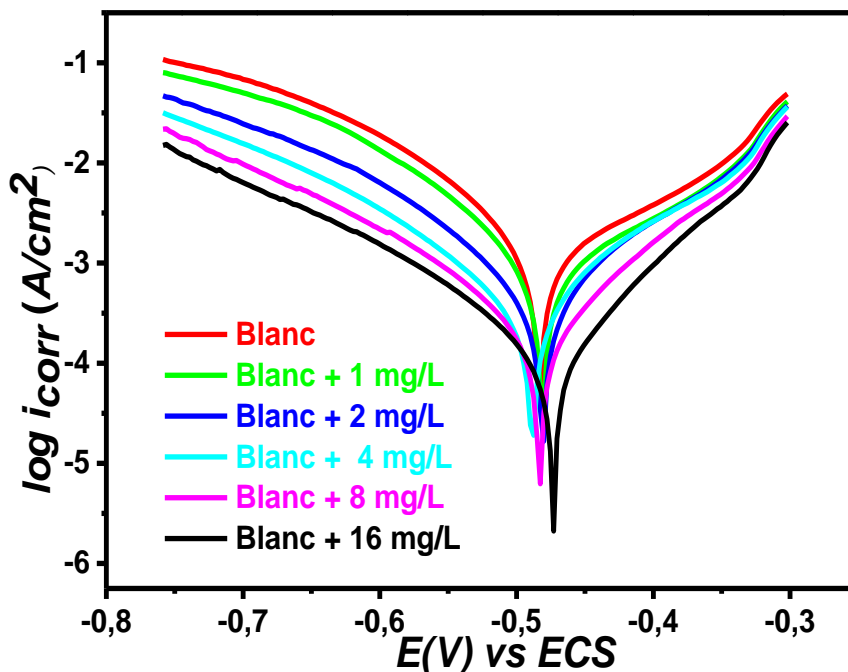
transferts de masse et de charge. Ils réduisent les sites actifs sensibles aux attaques de corrosion et offrent une protection significative contre la corrosion des métaux [188]. Selon le modèle de Helmholtz, le changement de  $C_{dc}$  peut être dû à une croissance de la couche de Helmholtz suivant l'équation 29 [189]:

$$C_{dc} = \frac{A \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{e} \quad (\text{Equation 29})$$

Où  $A$  est la surface de l'électrode,  $\epsilon_0$  la constante diélectrique de l'eau adsorbée;  $\epsilon$  la constante de permittivité et  $e$  l'épaisseur de la couche formée. En effet, au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche formée croît, le taux de transfert de charge devient plus lent du fait d'une plus grande résistance comme indiqué par  $R_{ct}$ .

### b) Courbes potentiodynamique

Dans le but de déterminer la nature de l'inhibiteur et évaluer son efficacité inhibitrice, des courbes de polarisation potentiodynamique pour l'acier C38 dans du HCl 1 M en absence comme en présence de la Voacangine ont été enregistrées (Figure 29). L'expérience a été réalisée dans des conditions expérimentales similaires à celles des études précédentes afin de comparer les efficacités inhibitrices.



**Figure 29** : Courbes de polarisation pour l'acier C38 obtenues dans HCl 1 M à différentes concentrations de la Voacangine.



Les valeurs des densités de courant ( $i_{\text{corr}}$ ), des potentiels de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), des pentes cathodiques et anodiques ( $\beta_a$  et  $\beta_c$ ) ont été obtenues par extrapolation de la méthode linéaire de Tafel et reportées dans le Tableau XX.

**Tableau XX :** Paramètres potentiodynamiques pour l'acier C38 dans HCl 1 M à différentes concentrations de la Voacangine.

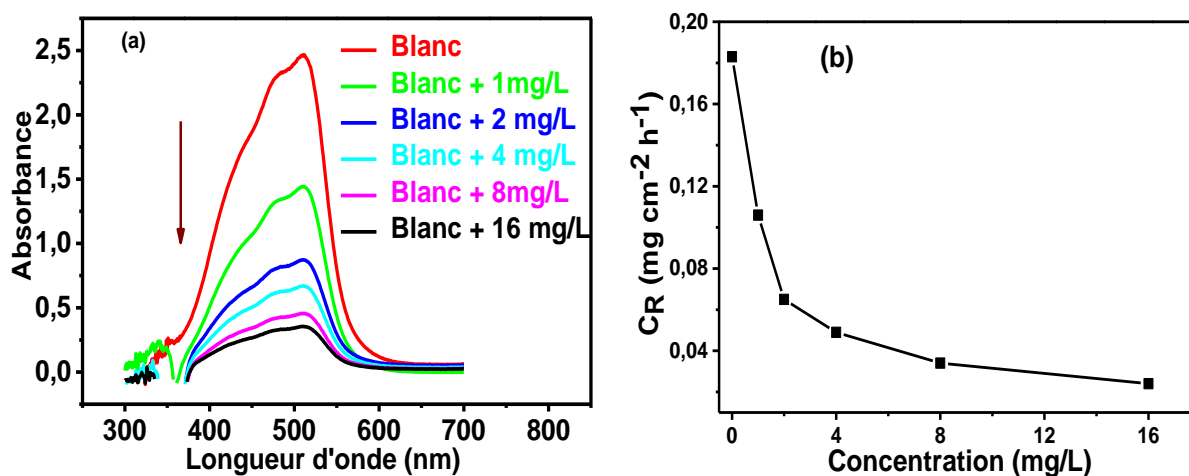
$C_{\text{inh}}$ (mg/L)	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$-\beta_c$ ( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )	$\beta_a$ ( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )	EI (%)
0	482	1028	84	144	/
1	480	667	83	127	35
2	481	381	92	94	63
4	487	229	88	71	78
8	482	149	89	78	86
16	471	94	98	70	90

Comme prévu, sur la Figure 29, lorsque l'inhibiteur est ajouté en solution, les densités de courant anodique et cathodique de l'acier diminuent progressivement par rapport à celles de la solution non inhibée. Cependant, cette diminution n'est pas proportionnelle à la concentration car bien que cette dernière double, l'écart entre les courbes de polarisation reste approximativement identique. La diminution progressive des densités de courant de corrosion suggère que les sites actifs de corrosion de l'acier C38 sont de plus en plus obstrués par les molécules actives de la Voacangine qui arrivent progressivement à la surface de l'électrode [29]. A l'observation du Tableau XX, on s'aperçoit qu'il n'y a pas de relation spécifique entre l'évolution de  $E_{\text{corr}}$  et l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. En effet, le potentiel de corrosion de l'acier C38 en présence d'inhibiteur subit un décalage cathodique de 5 mV et anodique de 9 mV par rapport à celui de l'acier dans la solution non inhibée. Ainsi, la Voacangine agit comme un inhibiteur de type mixte. Les molécules inhibitrices adsorbées à l'interface métal-solution, gênent la réduction des protons et l'oxydation du métal avec pour principale conséquence la diminution du courant de corrosion. Lorsque les valeurs de  $\beta_c$  et  $\beta_a$  sont comparées, il ressort que celles de  $\beta_a$  diminuent au fur et à mesure que la concentration de la Voacangine augmente tandis que celles du  $\beta_c$  restent sensiblement proches les unes des autres. Ce comportement reflète le fait que l'inhibiteur influence la cinétique de dissolution de l'acier probablement par un mécanisme d'adsorption. Le transfert de charge entre l'acier C38 et la solution est considérablement compromis par l'action de l'inhibiteur [103]. Après ajout

de 8 mg.L<sup>-1</sup> de Voacangine, l'augmentation des EI devient moins importante. Donc 8 mg.L<sup>-1</sup> représentent la concentration optimale de l'inhibiteur.

### 3.3.2.3. Analyse par spectroscopie UV –Visible.

Pour confirmer la formation du complexe [Fe(o-phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> et évaluer la quantité de fer dans la solution, les spectres d'absorption UV-Vis de la solution contenant différentes concentrations de l'inhibiteur ont été enregistrés. La Figure 30 montre les spectres UV visibles et la vitesse de corrosion (mg.cm<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>) de l'acier C38 exposé dans du HCl 1 M en fonction de la concentration de la Voacangine.



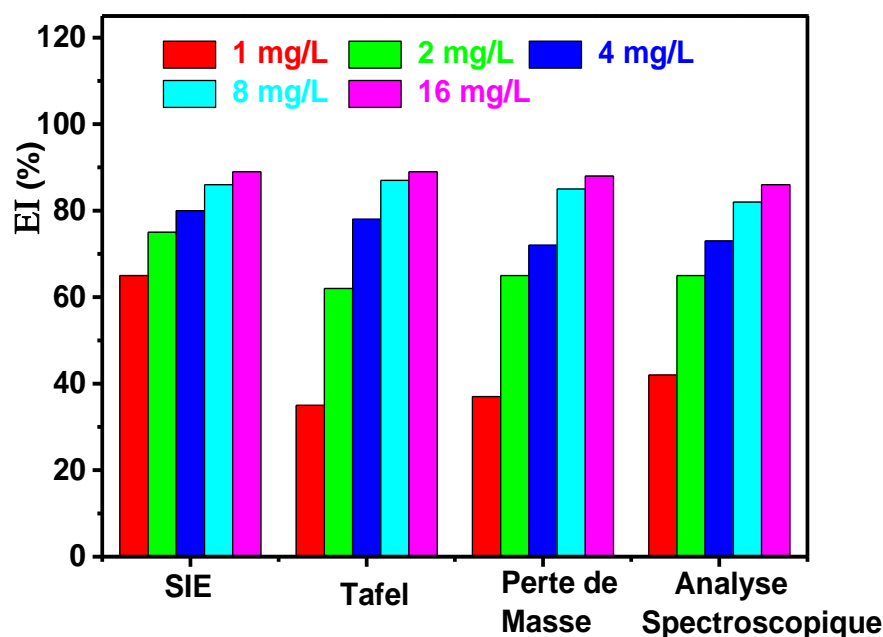
**Figure 30 :** Spectres UV-visibles (a) et taux de corrosion (b) de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 dans du HCl 1 M en l'absence puis en présence d'inhibiteur.

Comme observé sur la Figure 30 (a), l'absorbance diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration de la Voacangine ; ceci est dû à une diminution des ions Fe<sup>2+</sup> dans la solution. La large bande d'adsorption observée autour de 510 nm correspond à l'adsorption n → π\*. En effet, l'azote de la molécule d'orthophénantroline interagit avec Fe<sup>2+</sup> pour former un complexe [Fe (O-phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>. Les valeurs de l'absorbance enregistrées à 510 nm (longueur d'onde maximale d'adsorption des ions Fe<sup>2+</sup>) ont permis de représenter la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en inhibiteur (Figure 30 (b)). La courbe obtenue révèle que le taux de corrosion diminue sensiblement de 0,183 à 0,034 mg.cm<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> avec l'addition de Voacangine en solution. Cela est dû à la formation progressive d'un film peu conducteur de l'inhibiteur à l'interface métal-solution. Ce comportement influence (diminue) les cinétiques de l'oxydation de l'acier et du dégagement du dihydrogène selon les courbes de polarisation. La petite variation observée après ajout de 8 mg.L<sup>-1</sup> de Voacangine

peut s'expliquer par la saturation des sites de corrosion provoquée par la formation d'un film à la surface des électrodes.

### 3.3.2.4. Perte de masse et comparaison des efficacités inhibitrices

Une étude comparative des techniques indépendantes (analyse spectroscopique, spectroscopie d'impédance, polarisation potentiodynamique et mesures de perte de masse) a été réalisée afin de renforcer la validité des résultats. L'histogramme de la Figure 31 présente les efficacités inhibitrices obtenues à partir des différentes méthodes d'analyse.



**Figure 31:** Efficacités inhibitrices obtenues suivant les différentes techniques d'analyse.

Les efficacités inhibitrices calculées à partir de l'analyse de la solution présentent les mêmes tendances que celles obtenues suivant la SIE, la perte de masse et la polarisation. Elles augmentent avec la concentration et atteignent une valeur maximale de 90 % en présence de la Voacangine à une concentration de 16 mg/L. Au regard de cette tendance, on peut dire que les efficacités inhibitrices ne dépendent pas de la méthode de mesure mais probablement de la nature chimique de l'inhibiteur et de la composition de la solution. L'adsorption de ces composés sur la surface métallique se fait grâce aux atomes d'azote et d'oxygène qui fournissent leur paire d'électrons pour combler les orbitales « d » vacantes des atomes de fer [19]. La faible EI de la Voacangine (concentration optimale 86 %) comparés à quelques efficacités inhibitrices d'autres alcaloïdes purs retrouvées dans la littérature est sûrement dûe à l'encombrement stérique de l'atome d'azote basique qui

empêche la formation de plusieurs formes cationiques (mésomères) susceptibles de favoriser l'adsorption de la Voacangine [152]. Sur la base de la concordance des résultats obtenus suivant les différentes techniques, l'analyse spectroscopique de la solution se présente comme une technique d'étude de la corrosion. Sa particularité est qu'elle permet de suivre l'évolution de la corrosion de l'acier en solution aqueuse au fil du temps sans interrompre la réaction ni détruire le revêtement qui protège la surface métallique. Cette méthode peut être utilisée dans le cas d'une étude de la corrosion localisée. Ainsi, elle devrait être associée à d'autres méthodes d'évaluation de la corrosion.

## CONCLUSION

Dans ce chapitre, les AERMS ont été appliqués à la protection de l'acier C38 en milieu acide sulfurique 0,5 M et acide chlorhydrique 1 M. Leurs propriétés inhibitrices ont été mises en valeur suivant les techniques électrochimiques et d'analyse de surface. Il en ressort que les AERMS s'adsorbent facilement et fortement à la surface de l'acier principalement en milieu acide chlorhydrique. Compte tenu de la faible rétention des molécules inhibitrices libres à la surface de l'acier en milieu acide sulfurique, une nouvelle approche a été mise sur pied. Il s'agit de l'ajout des ions iodure pour améliorer cette adsorption. Les résultats qui en découlent sont très encourageants. Le mécanisme d'inhibition met en relief les atomes d'azote et les anions initialement adsorbés à la surface de l'acier. Une étude comparative de l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu HCl 1 M par la Voacangine a été effectuée suivant plusieurs techniques comparatives et des résultats concordants ont été obtenus.

*CONCLUSION GENERALE ET  
PERSPECTIVES*

Le présent travail avait pour objectifs l'évaluation des performances des alcaloïdes sur l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieux HCl 1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M et l'étude de la corrosion de l'acier en solution aqueuse suivant l'approche spectrophotométrique.

Le premier volet a concerné l'investigation du comportement de l'acier C38 en absence puis en présence des AERMS en milieu HCl 1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Elle a été menée à partir des tests électrochimiques stationnaires classiques que sont : le suivi du potentiel à circuit ouvert, les tracés des courbes intensité-potentiel et les diagrammes d'impédances électrochimiques. Ces études ont été complétées par des analyses de surface, principalement la spectroscopie IRTF et la MEB. Les principaux paramètres retenus ont été d'une part l'influence de la concentration des AERMS sur la corrosion de l'acier et d'autre part l'influence de la température. Le deuxième volet a été attribué à l'effet synergique des ions iodure avec les AERMS en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M uniquement. Il a été question dans cette partie d'augmenter l'efficacité inhibitrice et surtout d'améliorer l'adsorption des molécules d'alcaloïdes sur la surface de l'acier C38. Le troisième volet a été consacré à l'isolement de deux alcaloïdes (THA et PER) de l'extrait et à une étude comparative de leur activité inhibitrice. Cette partie a été close par une confrontation des résultats obtenus à l'aide des techniques usuelles d'investigation de la corrosion et ceux fournis par la spectrophotométrie en milieu HCl 1 M en absence puis en présence de la Voacangine.

Les résultats obtenus dans la première partie ont clairement montré que les AERMS sont de bons inhibiteurs de corrosion principalement en milieu HCl. En effet, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration de l'inhibiteur quelle que soit la technique utilisée. Elle atteint 96% en milieu HCl contre 90 % en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M pour une concentration optimale de 100 mg/L. Les molécules inhibitrices sont facilement adsorbées sur la surface de l'acier C38 en milieu HCl. De par les interactions électrostatiques fortes, les anions préalablement adsorbés à la surface de l'acier ont orienté tous les AERMS protonnés vers cette surface. Ceci a provoqué la formation à l'interface métal solution d'un film de molécules organiques qui protège l'électrode contre des nouvelles attaques. Cl<sup>-</sup> étant plus stable à la surface que SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, la couche formée en milieu acide chlorhydrique a été plus résistante et plus protectrice que celle formée en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Il ressort des tracés des différentes isothermes d'adsorption (Langmuir, Temkin et Frumkin) que l'adsorption des molécules d'alcaloïdes à l'interface électrode solution obéit le mieux à celle de Langmuir. Les interactions entre les molécules d'alcaloïde adsorbées sont absentes : les sites d'adsorption sont équivalents et ne peuvent recevoir qu'une seule molécule. Les résultats des

analyses de l'IRTF ont montré la présence des groupes fonctionnels caractéristiques des composés organiques à la surface de l'acier, confirmant ainsi la présence de ces molécules inhibitrices. Après les résultats des analyses IRFT, les micrographes obtenus suivant la MEB confirment la protection de la surface de l'électrode par la formation d'un film de molécules d'alcaloïdes à la surface de l'acier. L'étude en fonction de la température qui avait pour but d'évaluer la stabilité des AERMS dans l'intervalle 30-60 °C a permis de conclure que l'inhibiteur reste efficace en milieu HCl. Par contre, l'augmentation de la température en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> induit une diminution de l'activité inhibitrice de l'extrait et le rend inutilisable pour des températures élevées.

L'ajout des ions iodure s'est fait dans le but de surmonter ce palliatif. Son choix au détriment des ions Cl<sup>-</sup> et Br<sup>-</sup> tient à sa grande taille, sa forte polarisabilité et sa grande capacité à former des effets synergiques. Les manipulations ont été réalisées aussi bien à température ambiante qu'à haute température. Les résultats obtenus ont montré qu'à température ambiante, les ions iodures augmentent l'adsorption des molécules d'extraits d'alcaloïdes à l'interface métal solution. En effet, pour un ajout 1 mM de KI, l'efficacité inhibitrice est passée de 90 % à 96 % pour 100 mg/L. Les AERMS se comportent comme des inhibiteurs mixtes en présence des ions iodure. Il s'est dégagé des études thermodynamiques que la présence de KI impulse une forte adsorption (chimisorption) des AERMS sur la surface de l'acier. Les rendements d'inhibition sont restés très élevés et proches, prouvant la stabilité des molécules inhibitrices à la surface de l'électrode. Dans l'ensemble, KI a présenté un effet bénéfique pour l'adsorption des AERMS en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour une gamme de température variant entre 30 – 60 °C. L'inhibition est due à la formation d'un film ou d'un dépôt stable et insoluble limitant ainsi l'accès de l'électrolyte ou des agents agressifs à la surface de l'acier.

Deux alcaloïdes purs (THA et PER) ont été quantitativement isolés de l'extrait et l'étude de leurs propriétés anticorrosives a été effectuée. THA s'est démarqué par une haute performance comparativement à PER et AERMS pris aux mêmes concentrations. PER quant à lui s'est montré moins efficace comparé à l'extrait, ceci à cause de l'encombrement stérique de l'azote basique sur sa molécule. L'ensemble de ces observations a montré que l'efficacité inhibitrice des AERMS est due à une action combinée de toutes les molécules chimiques aptes à réagir et présentes dans l'extrait.

En somme, on peut admettre que les AERMS permettent de protéger les métaux dans les solutions HCl 1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Ils protègent également l'environnement certes, mais aussi la santé humaine et contribuent accessoirement à la réduction des coûts des inhibiteurs.

Pour ce qui est de l'étude comparative des techniques, il est important de noter que l'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur ne dépend pas de la méthode d'étude mais plutôt de la nature de l'inhibiteur et du milieu agressif. Les résultats concordants des différentes techniques ainsi que ceux de l'analyse spectroscopique de solution montrent à suffisance qu'il est désormais possible d'appliquer la spectrophotométrie pour étudier la corrosion des métaux en solution aqueuse. Son intégration, aux autres techniques d'étude que sont, la perte de masse par pesée, la SIE, la voltammétrie, la chronopotentiométrie, etc, permettra d'optimiser les résultats d'étude de la corrosion en solution aqueuse.

Nous envisageons par la suite, tester l'efficacité inhibitrice des extraits d'alcaloïdes dans les couches de peinture. L'objectif est de réduire la proportion des ions métalliques (ions provenant des métaux lourds) par les composés organiques. Dans le but d'élargir son utilisation, l'efficacité des AERMS sera également testée sur d'autres métaux à l'exemple de l'aluminium et du cuivre. Enfin, la nouvelle technique mise sur pied (analyse spectroscopique de la solution) permettra d'étudier les phénomènes de corrosion d'autres métaux dans plusieurs autres solutions agressives.



*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*

1. M. Bouanis, M. Tourabi, A. Nyassi, A. Zarrouk, C. Jama, F. Bentiss, *Corrosion inhibition performance of 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole for carbon steel in HCl solution: Gravimetric, electrochemical and XPS studies*, **Appl. Surf. Sci.** 389 (2016) 952–966.
2. D. Landolt, *Corrosion et Chimie de surface des métaux, Première Edition*, Presses Polytechniques Et Universitaires Romandes (PPUR), Lausanne, Suisse (1993), pp. 552 pages.
3. B. Baroux, *La corrosion des métaux : Passivité et corrosion localisée*, Dunod, Paris, (2014), pp. 293 pages.
4. P. R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, (1999), pp. 1130 pages.
5. M. Finšgar, J. Jackson, *Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review*, **Corros. Sci.** 86 (2014) 17–41.
6. H.R. Golsefatan, M. Fazeli, A.R. Mehrabadi, H. Ghomi, *Enhancement of corrosion resistance in thermal desalination plants by diamond like carbon coating*, **Desalination**. 409 (2017) 183–188.
7. J. Gou, Y. Wang, X. Li, F. Zhou, *Effect of rare earth oxide nano-additives on the corrosion behavior of Fe-based hardfacing alloys in acid, near-neutral and alkaline 3.5 wt.% NaCl solutions*, **Appl. Surf. Sci.** (2017).
8. C.I. Ossai, B. Boswell, I.J. Davies, *Pipeline failures in corrosive environments – A conceptual analysis of trends and effects*, **Eng. Fail. Anal.** 53 (2015) 36–58.
9. C. Shen, V. Alvarez, J.D.B. Koenig, J.-L. Luo, *Gum Arabic as corrosion inhibitor in the oil industry: experimental and theoretical studies*, **Corros. Eng. Sci. Technol.** 54 (2019) 444–454.
10. B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, *Prévention et lutte contre la corrosion - Une approche scientifique et technique*, Presses polytechniques et universitaires romandes (PPUR), Lausanne, Suisse, (2004), pp. 299 pages.
11. M. Faustin, *Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique, Application à *Aspidosperma album* et *geissospermum leave* (Apocynaees)*, Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, France, (2013).
12. O. Sihem, *Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier A37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur E. Coli*, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, (2013).

13. E.E. Oguzie, C.B. Adindu, C.K. Enenebeaku, C.E. Ogukwe, M.A. Chidiebere, K.L. Oguzie, *Natural Products for Materials Protection: Mechanism of Corrosion Inhibition of Mild Steel by Acid Extracts of Piper guineense*, **J. Phys. Chem. C.** 116 (2012) 13603–13615.
14. M.M. Solomon, H. Gerengi, S.A. Umoren, *Carboxymethyl Cellulose/Silver Nanoparticles Composite: Synthesis, Characterization and Application as a Benign Corrosion Inhibitor for St37 Steel in 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Medium*, **ACS Appl. Mater. Interfaces.** 9 (2017) 6376–6389.
15. Y. Qi, X. Li, Y. He, D. Zhang, J. Ding, *Mechanism of Acceleration of Iron Corrosion by a Polylactide Coating*, **ACS Appl. Mater. Interfaces.** 11 (2019) 202–218.
16. N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayatkashani, M.R. Jalali, A. Mosavizade, *Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of Salvia officinalis leaves*, **Corros. Sci.** 62 (2012) 122–135.
17. P. Riazaty, R. Naderi, B. Ramezanzadeh, *Synergistic corrosion inhibition effects of benzimidazole-samarium (III) molecules on the steel corrosion prevention in simulated seawater*, **J. Mol. Liq.** 296 (2019) 111801-111815.
18. M. Lebrini, F. Robert, A. Lecante, C. Roos, *Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from Oxandra asbeckii plant*, **Corros. Sci.** 53 (2011) 687–695.
19. M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, *Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of Geissospermum laeve in 1M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies*, **Corros. Sci.** 92 (2015) 287–300.
20. M. Chevalier, F. Robert, N. Amusant, M. Traisnel, C. Roos, M. Lebrini, *Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from Aniba rosaeodora plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies*, **Electrochimica Acta.** 131 (2014) 96–105.
21. N. El Hamdani, R. Fdil, M. Tourabi, C. Jama, F. Bentiss, *Alkaloids extract of Retama monosperma (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and surface studies*, **Appl. Surf. Sci.** 357 (2015) 1294–1305.
22. S.S. de Assunção Araújo Pereira, M.M. Pêgas, T.L. Fernández, M. Magalhães, T.G. Schöntag, D.C. Lago, L.F. de Senna, E. D'Elia, *Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution*, **Corros. Sci.** 65 (2012) 360–366.

23. K.K. Anupama, K. Ramya, A. Joseph, *Electrochemical and computational aspects of surface interaction and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by Phyllanthus amarus leaf extract (PAE)*, **J. Mol. Liq.** 216 (2016) 146–155.
24. S. Kaya, B. Tüzün, C. Kaya, I.B. Obot, *Determination of corrosion inhibition effects of amino acids: Quantum chemical and molecular dynamic simulation study*, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 58 (2016) 528–535.
25. K. Hu, J. Zhuang, J. Ding, Z. Ma, F. Wang, X. Zeng, *Influence of biomacromolecule DNA corrosion inhibitor on carbon steel*, **Corros. Sci.** 125 (2017) 68–76.
26. B. Ngouné, M. Pengou, A.M. Nouteza, C.P. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, *Performances of Alkaloid Extract from Rauwolfia macrophylla Stapf toward Corrosion Inhibition of C38 Steel in Acidic Media*, **ACS Omega.** 4 (2019) 9081–9091.
27. P.B. Raja, A.K. Qureshi, A. Abdul Rahim, H. Osman, K. Awang, *Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl media*, **Corros. Sci.** 69 (2013) 292–301.
28. M. Chevalier, C. Roos, F. Tomi, S. Sutour, M. Lebrini, *Corrosion inhibition of C38 steel in 1M HCl media by alkaloidic extract from Xylopia frutescens amazonian tree*, **ECS Trans.** 64 (2015) 1–28.
29. M. Faustin, A. Maciuk, P. Salvin, C. Roos, M. Lebrini, *Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of Geissospermum laeve in 1M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies*, **Corros. Sci.** 92 (2015) 287–300.
30. E.E. Oguzie, Y. Li, F.H. Wang, *Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion*, **J. Colloid Interface Sci.** 310 (2007) 90–98.
31. P. Mourya, P. Singh, R.B. Rastogi, M.M. Singh, *Inhibition of mild steel corrosion by 1,4,6-trimethyl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonitrile and synergistic effect of halide ion in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, **Appl. Surf. Sci.** 380 (2016) 141–150.
32. A.A. Farag, M.A. Hegazy, *Synergistic inhibition effect of potassium iodide and novel Schiff bases on X65 steel corrosion in 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, **Corros. Sci.** 74 (2013) 168–177.
33. X. Li, S. Deng, H. Fu, X. Xie, *Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution*, **Corros. Sci.** 78 (2014) 29–42.
34. Wansi, J. D, *Contribution à l'étude phytochimique de deux plantes médicinales du Cameroun: Gambeya africana (Sapotacées) et Drypetes molunduanana (Euphorbiacées)*, Thèse de Doctorat de troisième cycle, Université de Yaoundé I, Cameroun, (2000).

35. C.I. Ossai, B. Boswell, I.J. Davies, *Pipeline failures in corrosive environments – A conceptual analysis of trends and effects*, **Eng. Fail. Anal.** 53 (2015) 36–58.
36. M. Outirite, M. Lagrenée, M. Lebrini, M. Traisnel, C. Jama, H. Vezin, F. Bentiss, *ac impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution*, **Electrochimica Acta.** 55 (2010) 1670–1681.
37. J. Barralis et G. Maeder, *Précis métallurgie: Elaboration, structures-propriétés, normalisation*, Nathan, Paris, (2005), pp. 239 pages.
38. M. Barbalat, *Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées*, Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, France, (2012).
39. J. E. Hassan, *Évaluation fiabiliste de l'impact des facteurs climatiques sur la corrosion des poutres en béton armé: application au cas libanais*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont II, France, (2011).
40. S. Wu, H. Chen, H.L. Ramandi, P.C. Hagan, A. Crosky, S. Saydam, *Effects of environmental factors on stress corrosion cracking of cold-drawn high-carbon steel wires*, **Corros. Sci.** 132 (2018) 234–243.
41. Y. Cai, Y. Zhao, X. Ma, K. Zhou, Y. Chen, *Influence of environmental factors on atmospheric corrosion in dynamic environment*, **Corros. Sci.** 137 (2018) 163–175.
42. C.G. Soares, Y. Garbatov, A. Zayed, G. Wang, *Influence of environmental factors on corrosion of ship structures in marine atmosphere*, **Corros. Sci.** 51 (2009) 2014–2026.
43. K. Qi, Y. Qiu, Z. Chen, X. Guo, *Corrosion of conductive polypyrrole: Effects of environmental factors, electrochemical stimulation, and doping anions*, **Corros. Sci.** 60 (2012) 50–58.
44. W. Wu, X. Cheng, J. Zhao, X. Li, *Benefit of the corrosion product film formed on a new weathering steel containing 3% nickel under marine atmosphere in Maldives*, **Corros. Sci.** 165 (2020) 108416-108431.
45. B.S. Hou, Q.H. Zhang, Y.Y. Li, G.Y. Zhu, G.A. Zhang, *Influence of corrosion products on the inhibition effect of pyrimidine derivative for the corrosion of carbon steel under supercritical CO<sub>2</sub> conditions*, **Corros. Sci.** (2020) 108442 - 108458.
46. Y. Zhao, X. Zhang, W. Jin, *Influence of environment on the development of corrosion product-filled paste and a corrosion layer at the steel/concrete interface*, **Corros. Sci.** 124 (2017) 1–9.

47. H. Luo, Y.C. Guan, K.N. Han, *Corrosion Inhibition of a Mild Steel by Aniline and Alkylamines in Acidic Solutions*, **Corrosion**. 54 (1998) 721–731.
48. A. Bousskri, A. Anejjar, M. Messali, R. Salghi, O. Benali, Y. Karzazi, S. Jodeh, M. Zougagh, E.E. Ebenso, B. Hammouti, *Corrosion inhibition of carbon steel in aggressive acidic media with 1-(2-(4-chlorophenyl)-2-oxoethyl)pyridazinium bromide*, **J. Mol. Liq.** 211 (2015) 1000–1008.
49. G. Daufin, J. Talbot, *Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. Première partie. Généralités sur la corrosion des métaux et alliages*, INRA, Rennes, (1971), pp. 25 pages.
50. P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, *Les mécanismes sèches de la corrosion : une approche cinétique*, EDP Sciences, Hoggar, France, (2000), pp. 334 pages.
51. F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, *Electrochimie, Des concepts aux applications*, Dunod, Paris, (2005), pp. 442 pages.
52. Z.G. Zhang, F. Gesmundo, P.Y. Hou, Y. Niu, *Criteria for the formation of protective Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales on Fe–Al and Fe–Cr–Al alloys*, **Corros. Sci.** 48 (2006) 741–765.
53. J.-Y. Sha, H.-H. Ge, C. Wan, L.-T. Wang, S.-Y. Xie, X.-J. Meng, Y.-Z. Zhao, *Corrosion inhibition behaviour of sodium dodecyl benzene sulphonate for brass in an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofluid and simulated cooling water*, **Corros. Sci.** 148 (2019) 123–133.
54. M. Nath, A. Ghosh, H.S. Tripathi, *Hot corrosion behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> refractory by molten glass at 1200 °C under static condition*, **Corros. Sci.** 102 (2016) 153–160.
55. F.I. Wei, F.H. Stott, *The development of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales on iron-chromium alloys containing reactive elements*, **Corros. Sci.** 29 (1989) 839–861.
56. D. Landolt, *Corrosion et Chimie de surface des métaux*, Alden Press, Oxford, (1993).
57. S.S. Al-Jaroudi, A. Ul-Hamid, M.M. Al-Gahtani, *Failure of crude oil pipeline due to microbiologically induced corrosion*, **Corros. Eng. Sci. Technol.** 46 (2011) 568–579..
58. S. Lee, T. Matsui, H. Yoshikawa, *Study of microbial corrosion behaviour of carbon steel both in alkaline liquid medium and liquid medium with anions*, **Corros. Eng. Sci. Technol.** 49 (2014) 562–566.
59. J.-D. Gu, *Corrosion, Microbial*, in: Ref. Module Life Sci., Elsevier, (2018). <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128096338130262> (accessed February 24, 2020).
60. D. Féron, D. Crusset, *Microbial induced corrosion in French concept of nuclear waste underground disposal*, **Corros. Eng. Sci. Technol.** 49 (2014) 540–547.

61. P. ø. Jensen, S.A. Møller, C.J. Lerche, C. Moser, T. Bjarnsholt, O. Ciofu, D. Faurholt-Jepsen, N. Høiby, M. Kolpen, *Improving antibiotic treatment of bacterial biofilm by hyperbaric oxygen therapy: Not just hot air*, **Biofilm**. 1 (2019) 100008- 100012.
62. T. Coenye, B. Kjellerup, P. Stoodley, T. Bjarnsholt, *The future of biofilm research – Report on the “2019 Biofilm Bash,”* **Biofilm**. 2 (2020) 100012- 100021.
63. R. Li, J. Lu, H. Duan, J. Yang, C. Tang, *Biofilm inhibition and mode of action of epigallocatechin gallate against Vibrio mimicus*, **Food Control**. 113 (2020) 107148.
64. D. Hron, *Contribution à l'étude des phénomènes de biocorrosion des matériaux métalliques, Habilitation à Diriger des Recherches, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, (2004).*
65. D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, PPUR, Lausanne, (1997), pp. 552 pages.
66. S. Audisio, G. Béranger, *Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*, PPUR, Lyon, France, (2010), pp. 320 pages.
67. B. Baroux, *La corrosion des métaux : Passivité et corrosion localisée*, Dunod, Paris, (2014), pp. 174-186.
68. Y.-J. Feng, L. Wei, X.-B. Chen, M.-C. Li, Y.-F. Cheng, Q. Li, *Unexpected cathodic role of Mg<sub>41</sub>Sm<sub>5</sub> phase in mitigating localized corrosion of extruded Mg-Sm-Zn-Zr alloy in NaCl solution*, **Corros. Sci.** 159 (2019) 108133-108148.
69. E.Q. Contreras, J. Huang, R.S. Posusta, D.K. Sharma, C. Yan, P. Guraieb, M.B. Tomson, R.C. Tomson, *Optical measurement of uniform and localized corrosion of C1018, SS 410, and Inconel 825 alloys using white light interferometry*, **Corros. Sci.** 87 (2014) 383–391.
70. Y. Wang, G. Cheng, Y. Li, *Observation of the pitting corrosion and uniform corrosion for X80 steel in 3.5 wt.% NaCl solutions using in-situ and 3-D measuring microscope*, **Corros. Sci.** 111 (2016) 508–517.
71. K. Wu, J.-W. Byeon, *Morphological estimation of pitting corrosion on vertically positioned 304 stainless steel using acoustic-emission duration parameter*, **Corros. Sci.** 148 (2019) 331–337.
72. S. Pahlavan, S. Moazen, I. Taji, K. Saffar, M. Hamrah, M.H. Moayed, S. Mollazadeh Beidokhti, *Pitting corrosion of martensitic stainless steel in halide bearing solutions*, **Corros. Sci.** 112 (2016) 233–240.

73. S. J. Marcelin, *Etude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable martensitique : utilisation d'une cellule a couche mince*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2012).
74. S. Tierce, N. Pébère, C. Blanc, C. Casenave, G. Mankowski, H. Robidou, *Corrosion behaviour of brazed multilayer material AA4343/AA3003/AA4343: Influence of coolant parameters*, **Corros. Sci.** 49 (2007) 4581–4593.
75. S. Hu, R. Liu, L. Liu, Y. Cui, E.E. Oguzie, F. Wang, *Effect of hydrostatic pressure on the galvanic corrosion of 90/10 Cu-Ni alloy coupled to Ti6Al4V alloy*, **Corros. Sci.** 163 (2020) 108242.
76. D. Snihirova, D. Höche, S. Lamaka, Z. Mir, T. Hack, M.L. Zheludkevich, *Galvanic corrosion of Ti6Al4V -AA2024 joints in aircraft environment: Modelling and experimental validation*, **Corros. Sci.** 157 (2019) 70–78.
77. Y. Chen, Y. Wang, L. Zhou, G. Meng, B. Liu, J. Wang, Y. Shao, J. Jiang, *Macro-galvanic effect and its influence on corrosion behaviors of friction stir welding joint of 7050-T76 Al alloy*, **Corros. Sci.** 164 (2020) 108360.
78. L. Zhang, Y.K. Zhang, J.Z. Lu, F.Z. Dai, A.X. Feng, K.Y. Luo, J.S. Zhong, Q.W. Wang, M. Luo, H. Qi, *Effects of laser shock processing on electrochemical corrosion resistance of ANSI 304 stainless steel weldments after cavitation erosion*, **Corros. Sci.** 66 (2013) 5–13.
79. F. Constantin, *Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement*, Thèse de Doctorat, Université de Pitesti, Roumanie (2011).
80. Y. Morozov, L.M. Calado, R.A. Shakoor, R. Raj, R. Kahraman, M.G. Taryba, M.F. Montemor, *Epoxy coatings modified with a new cerium phosphate inhibitor for smart corrosion protection of steel*, **Corros. Sci.** 159 (2019) 108128- 108140.
81. L.B. Coelho, M. Taryba, M. Alves, X. Noifalise, M.F. Montemor, M.-G. Olivier, *The corrosion inhibition mechanisms of Ce(III) ions and triethanolamine on graphite—AA2024-T3 galvanic couples revealed by localised electrochemical techniques*, **Corros. Sci.** 150 (2019) 207–217.
82. S. Martinez, I. Štern, *Inhibitory mechanism of low-carbon steel corrosion by mimosa tannin in sulphuric acid solutions*, **J. Appl. Electrochem.** 31 (2001) 973–978.
83. X. Lu, Y. Li, P. Ju, Y. Chen, J. Yang, K. Qian, T. Zhang, F. Wang, *Unveiling the inhibition mechanism of an effective inhibitor for AZ91 Mg alloy*, **Corros. Sci.** 148 (2019) 264–271.



84. X. Zhang, F. Wang, Y. He, Y. Du, *Study of the inhibition mechanism of imidazoline amide on CO<sub>2</sub> corrosion of Armco iron*, **Corros. Sci.** 43 (2001) 1417–1431.
85. M. Lagrenée, B. Mernari, M. Bouanis, M. Traisnel, F. Bentiss, *Study of the mechanism and inhibiting efficiency of 3,5-bis(4-methylthiophenyl)-4H-1,2,4-triazole on mild steel corrosion in acidic media*, **Corros. Sci.** 44 (2002) 573–588.
86. C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion*, Technique de l'ingénierie, Ref: COR 1005, France, (1990), pp. 14 pages.
87. F. Moran, *Inhibiteur de corrosion et traitement des eaux*, Technique de l'ingénierie COR1000, Saint-Denis, France, (1990), pp. 21 pages.
88. E.E. Ebenso, E.E. Oguzie, *Corrosion inhibition of mild steel in acidic media by some organic dyes*, **Mater. Lett.** 59 (2005) 2163–2165.
89. M.M. Saleh, M.G. Mahmoud, H.M. Abd El-Lateef, *Comparative study of synergistic inhibition of mild steel and pure iron by 1-hexadecylpyridinium chloride and bromide ions*, **Corros. Sci.** 154 (2019) 70–79.
90. P.B. Raja, M.G. Sethuraman, *Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review*, **Mater. Lett.** 62 (2008) 113–116.
91. D. Zhang, Z. An, Q. Pan, L. Gao, G. Zhou, *Comparative study of bis-piperidiniummethyl-urea and mono-piperidiniummethyl-urea as volatile corrosion inhibitors for mild steel*, **Corros. Sci.** 48 (2006) 1437–1448.
92. N. Pieterse, W.W. Focke, E. Vuorinen, I. Rácz, *Estimating the gas permeability of commercial volatile corrosion inhibitors at elevated temperatures with thermogravimetry*, **Corros. Sci.** 48 (2006) 1986–1995.
93. Z. Chen, L. Huang, G. Zhang, Y. Qiu, X. Guo, *Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers*, **Corros. Sci.** 65 (2012) 214–222.
94. W.W. Focke, N.S. Nhlapo, E. Vuorinen, *Thermal analysis and FTIR studies of volatile corrosion inhibitor model systems*, **Corros. Sci.** 77 (2013) 88–96.
95. G. Blustein, A.R. Di Sarli, J.A. Jaén, R. Romagnoli, B. Del Amo, *Study of iron benzoate as a novel steel corrosion inhibitor pigment for protective paint films*, **Corros. Sci.** 49 (2007) 4202–4231.
96. A. Trueman, S. Knight, J. Colwell, T. Hashimoto, J. Carr, P. Skeldon, G. Thompson, *3-D tomography by automated in situ block face ultramicrotome imaging using an FEG-SEM to study complex corrosion protective paint coatings*, **Corros. Sci.** 75 (2013) 376–385.

97. T. Monsempès, *Corrosion de l'acier par des pétroles contenant des acides naphthéniques : recherche d'une méthode de mesure de la vitesse instantanée de corrosion*, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, (2000).
98. J. Yang, C. Blawert, S.V. Lamaka, K.A. Yasakau, L. Wang, D. Laipple, M. Schieda, S. Di, M.L. Zheludkevich, *Corrosion inhibition of pure Mg containing a high level of iron impurity in pH neutral NaCl solution*, **Corros. Sci.** 142 (2018) 222–237.
99. H.-H. Ou, Q.T.P. Tran, P.-H. Lin, *A synergistic effect between gluconate and molybdate on corrosion inhibition of recirculating cooling water systems*, **Corros. Sci.** 133 (2018) 231–239.
100. X. Li, S. Deng, H. Fu, *Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by bamboo leaf extract*, **Corros. Sci.** 62 (2012) 163–175.
101. A. Ostovari, S.M. Hoseinie, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi, *Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid,  $\alpha$ -D-Glucose and Tannic acid)*, **Corros. Sci.** 51 (2009) 1935–1949.
102. O. H. Boumediene, *Synthèse de quelques composés organiques azotés et leur utilisation en tant qu'inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion d'un acier doux en milieu HCl*, Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, (2013).
103. P. Mourya, S. Banerjee, M.M. Singh, *Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by Tagetes erecta (Marigold flower) extract as a green inhibitor*, **Corros. Sci.** 85 (2014) 352–363.
104. E.E. Oguzie, *Studies on the inhibitive effect of Occimum viridis extract on the acid corrosion of mild steel*, **Mater. Chem. Phys.** 99 (2006) 441–446.
105. S. Garai, S. Garai, P. Jaisankar, J.K. Singh, A. Elango, *A comprehensive study on crude methanolic extract of Artemisia pallens (Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution*, **Corros. Sci.** 60 (2012) 193–204.
106. Christian Fiaud, *Matériaux- Corrosion et vieillissement, Technique de l'ingénieur*, COR1005, Saint-Denis, France, (1990).
107. J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie générale*, Masson Editeurs, (1969), pp. 607 pages.

108. E.O. Obanijesu, R. Gubner, A. Barifcani, V. Pareek, M.O. Tade, *The influence of corrosion inhibitors on hydrate formation temperature along the subsea natural gas pipelines*, **J. Pet. Sci. Eng.** 120 (2014) 239–252.
109. M. Mouanga, F. Andreatta, M.-E. Druart, E. Marin, L. Fedrizzi, M.-G. Olivier, *A localized approach to study the effect of cerium salts as cathodic inhibitor on iron/aluminum galvanic coupling*, **Corros. Sci.** 90 (2015) 491–502.
110. N. TranVan, S.P. Sah, E. Tada, A. Nishikata, *Cathodic protection of type 310S stainless steel in a chloride–bromide mixed molten salt at 923 K*, **Corros. Sci.** 157 (2019) 62–69.
111. S.S. Abd El Rehim, H.H. Hassan, N.F. Mohamed, *Anodic behaviour of tin in maleic acid solution and the effect of some inorganic inhibitors*, **Corros. Sci.** 46 (2004) 1071–1082.
112. T.A. Söylev, M.G. Richardson, *Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report*, **Constr. Build. Mater.** 22 (2008) 609–622.
113. P. Bommersbach, *Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : Caractérisation par techniques électrochimiques*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France (2005).
114. J. Gravier, V. Vignal, S. Bissey-Breton, J. Farre, *The use of linear regression methods and Pearson's correlation matrix to identify mechanical–physical–chemical parameters controlling the micro-electrochemical behaviour of machined copper*, **Corros. Sci.** 50 (2008) 2885–2894.
115. R. G. Pearson, *Chemical Hardness: Applications from Molecules to Solids*, Wiley VCH, Weinheim, Germany (1997).
116. S.M. Tawfik, *Corrosion inhibition efficiency and adsorption behavior of N,N-dimethyl-4-(((1-methyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)imino)methyl)-N-alkylbenzenaminium bromide surfactant at carbon steel/hydrochloric acid interface*, **J. Mol. Liq.** 207 (2015) 185–194.
117. X. Li, S. Deng, H. Fu, *Synergistic inhibition effect of 6-benzylaminopurine and iodide ion on the corrosion of cold rolled steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution*, **Corros. Sci.** 53 (2011) 3704–3711.
118. A.L. Chong, J.I. Mardel, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, A.E. Somers, *Synergistic Corrosion Inhibition of Mild Steel in Aqueous Chloride Solutions by an Imidazolinium Carboxylate Salt*, **ACS Sustain. Chem. Eng.** 4 (2016) 1746–1755.

119. A.K. Satapathy, G. Gunasekaran, S.C. Sahoo, K. Amit, P.V. Rodrigues, *Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution*, **Corros. Sci.** 51 (2009) 2848–2856.
120. V. Pandarinathan, K. Lepková, S.I. Bailey, R. Gubner, *Evaluation of corrosion inhibition at sand-deposited carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated brine*, **Corros. Sci.** 72 (2013) 108–117.
121. J. Aljourani, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution*, **Corros. Sci.** 51 (2009) 1836–1843.
122. D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, PPUR, Lausanne, Suisse (2003), pp. 552 pages.
123. B E Conway, *Theory and principles of electrode processes*, New York, Ronald Press, New York, (1965).
124. S. Martinez, I. Stern, *Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system*, **Appl. Surf. Sci.** 199 (2002) 83–89.
125. B. Ngouné, M. Pengou, C.P. Nansu-Njiki, E. Ngameni, *A comparative study using solution analysis, electrochemistry and mass change for the inhibition of carbon steel by the plant alkaloid Voacangine*, **Corros. Eng. Sci. Technol.** (2019) 1–7.
126. F. Bentiss, M. Traisnel, N. Chaibi, B. Mernari, H. Vezin, M. Lagrenée, *2,5-Bis(*n*-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazoles used as corrosion inhibitors in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure*, **Corros. Sci.** 44 (2002) 2271–2289.
127. J.C. da Rocha, J.A. da Cunha Ponciano Gomes, E. D’Elia, *Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts*, **Corros. Sci.** 52 (2010) 2341–2348.
128. L.R. Chauhan, G. Gunasekaran, *Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium*, **Corros. Sci.** 49 (2007) 1143–1161.
129. E.E. Oguzie, *Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel*, **Corros. Sci.** 50 (2008) 2993–2998.
130. Bradford Angier, *Guide des plantes sauvages médicinales*, Broquet Lavoie, 1990.
131. A. Shrikanta, A. Kumar, V. Govindaswamy, *Resveratrol content and antioxidant properties of underutilized fruits*, **J. Food Sci. Technol.** 52 (2015) 383–390.

132. P.B. Raja, A.K. Qureshi, A. Abdul Rahim, H. Osman, K. Awang, *Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl media*, **Corros. Sci.** 69 (2013) 292–301.
133. J. Bruneton, *Pharmacognosie, Phytochimie et plantes médicinales, 4ème édition, revue et augmentée*, Techniques et Documentation, Paris, (2009).
134. J. Bruneton, *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales (3e édition)*, Technique & Documentation, Paris, (2009).
135. T. Aniszewski, *Alkaloids - Secrets of Life: Alkaloid Chemistry, Biological significance, Applications and Ecological role*, Elsevier, Amsterdam, (2007).
136. H. Ghania, *Production d'alcaloïdes in vitro à partir de tissus Datura stramonium L. et effet sur la croissance mycélienne de Fusarium f.sp. albedinis (Killian et Maire) W.L.Gordon*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure Agronomie, Alger, (2011).
137. M. Pierre, *Michel LIS, Secrets des plantes*, ARTEMIS, Paris, (2014).
138. J. E. Poisson, « alcaloïdes », *Encyclopædia Universalis [en ligne]*, consulté le 18 octobre 2019. URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/alcaloïdes/>.
139. S. Chaouki, *Valorisation d'une plante médicinale à activité antidiabétique de la région de Tlemcen : Anacyclus pyrethrum L. Application de l'extrait aqueux à l'inhibition de corrosion d'un acier doux dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M*, (2012).
140. F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in mild steel/2,5-bis(n-thienyl)-1,3,4-thiadiazoles/hydrochloric acid system*, **Corros. Sci.** 47 (2005) 2915–2931.
141. D.D. Macdonald, *Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy*, **Electrochimica Acta.** 51 (2006) 1376–1388.
142. C. Fernández-Sánchez, C.J. McNeil, K. Rawson, *Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development*, **TrAC Trends Anal. Chem.** 24 (2005) 37–48.
143. C. Gabrielli, *Méthodes électrochimiques-Mesures d'impédance, Technique de l'Ingénierie*, Réf. : P2210, Saint-Denis, France, (1994).
144. C. Gabrielli, H. Takenouti, *Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion-Techniques stationnaires*, Techniques de l'Ingénierie, COR810, Saint-Denis, France, (2010).
145. M. Wojnicki, P. Kwolek, *Spectrophotometric study of corrosion inhibition of aluminium in orthophosphoric acid aqueous solutions by using sodium molybdate*, **Corros. Eng. Sci. Technol.** 54 (2019) 199–204.

146. D.K. Patel, S. Senapati, P. Mourya, M.M. Singh, V.K. Aswal, B. Ray, P. Maiti, *Functionalized Graphene Tagged Polyurethanes for Corrosion Inhibitor and Sustained Drug Delivery*, **ACS Biomater. Sci. Eng.** 3 (2017) 3351–3363.
147. B. Zeeh, M. Hesse, H. Meier, *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique*, Masson, (1997).
148. M. Prabakaran, S.-H. Kim, V. Hemapriya, M. Gopiraman, I.S. Kim, I.-M. Chung, *Rhus verniciflua as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, **RSC Adv.** 6 (2016) 57144–57153.
149. B. B. Nguelo, *Greffage de liquides ioniques dans la kaolinite : contrôle simultané de l'espace basal et des fonctionnalités greffées et application à l'électroanalyse des anions thiocyanate et iodure*, Doctorat/Ph.D, Université de yaoundé 1, Cameroun, (2019).
150. T. Kogure, *Electron microscopy*, in: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.) *Handbook of clay science : techniques and applications*, Elsevier, UK, (2013).
151. S. Wang, R. Zhang, X. Song, M. Wei, T. Xie, J. Cao, *Mechanochemical-Assisted Extraction of Active Alkaloids from Plant with Solid Acids*, **ACS Sustain. Chem. Eng.** 7 (2019) 197–207.
152. P.B. Raja, M. Fadaeinasab, A.K. Qureshi, A.A. Rahim, H. Osman, M. Litaudon, K. Awang, *Evaluation of Green Corrosion Inhibition by Alkaloid Extracts of Ochrosia oppositifolia and Isoreserpiline against Mild Steel in 1 M HCl Medium*, **Ind. Eng. Chem. Res.** 52 (2013) 10582–10593.
153. M. Prabakaran, S.-H. Kim, N. Mugila, V. Hemapriya, K. Parameswari, S. Chitra, I.-M. Chung, *Aster koraiensis as nontoxic corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid*, **J. Ind. Eng. Chem.** 52 (2017) 235–242.
154. N.A. Odewunmi, S.A. Umoren, Z.M. Gasem, *Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media*, **J. Ind. Eng. Chem.** 21 (2015) 239–247.
155. U. Eduok, O. Faye, J. Szpunar, *Corrosion inhibition of X70 sheets by a film-forming imidazole derivative at acidic pH*, **RSC Adv.** 6 (2016) 108777–108790.
156. M. Lebrini, M. Lagrenée, H. Vezin, L. Gengembre, F. Bentiss, *Electrochemical and quantum chemical studies of new thiadiazole derivatives adsorption on mild steel in normal hydrochloric acid medium*, **Corros. Sci.** 47 (2005) 485–505.

157. M. Lebrini, F. Robert, C. Roos, *Alkaloids extract from Palicourea guianensis plant as corrosion inhibitor for C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium*, **Int. J. Electrochem. Sci.** 6 (2011) 847–859.
158. N.A. Odewunmi, S.A. Umoren, Z.M. Gasem, *Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media*, **J. Ind. Eng. Chem.** 21 (2015) 239–247.
159. F. Bentiss, M. Lebrini, H. Vezin, M. Lagrenée, *Experimental and theoretical study of 3-pyridyl-substituted 1,2,4-thiadiazole and 1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors of mild steel in acidic media*, **Mater. Chem. Phys.** 87 (2004) 18–23.
160. M.F. Morks, N.F. Fahim, T.H. Muster, I.S. Cole, *Cu-based Fe phosphate coating and its application in CO<sub>2</sub> pipelines*, **Surf. Coat. Technol.** 228 (2013) 167–175.
161. M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy: Orazem/Electrochemical*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, (2008), pp. 560 pages.
162. P. Mourya, S. Banerjee, M.M. Singh, *Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by Tagetes erecta (Marigold flower) extract as a green inhibitor*, **Corros. Sci.** 85 (2014) 352–363.
163. L. Tang, G. Mu, G. Liu, *The effect of neutral red on the corrosion inhibition of cold rolled steel in 1.0 M hydrochloric acid*, **Corros. Sci.** 45 (2003) 2251–2262.
164. G.N. Mu, T.P. Zhao, M. Liu, T. Gu, *Effect of Metallic Cations on Corrosion Inhibition of an Anionic Surfactant for Mild Steel*, **Corrosion.** 52 (1996) 853–856.
165. M. Izadi, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh, *Synthesis and characterization of an advanced layer-by-layer assembled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> /polyaniline nanoreservoir filled with Nettle extract as a green corrosion protective system*, **J. Ind. Eng. Chem.** 57 (2018) 263–274.
166. P. Singh, M. Kumar, M.A. Quraishi, J. Haque, G. Singh, *Bispyranopyrazoles as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid: Experimental and Theoretical Approach*, **ACS Omega.** 3 (2018) 11151–11162.
167. B. Gérard, MAZILLE Henri, *Corrosion et anticorrosion (pratique industrielle). Mécanique et ingénierie des Matériaux*, Lavoisier, Paris, (2002), pp. 302 pages.
168. S. Banerjee, V. Srivastava, M.M. Singh, *Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium*, **Corros. Sci.** 59 (2012) 35–41.

169. M. Lebrini, F. Robert, C. Roos, *Alkaloids extract from Palicourea guianensis plant as corrosion inhibitor for C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium*, **Int. J. Electrochem. Sci.** 6 (2011) 847–859.
170. P. Mourya, S. Banerjee, M.M. Singh, *Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by Tagetes erecta (Marigold flower) extract as a green inhibitor*, **Corros. Sci.** 85 (2014) 352–363.
171. S. Banerjee, V. Srivastava, M.M. Singh, *Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium*, **Corros. Sci.** 59 (2012) 35–41.
172. F. Bentiss, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, *Synergistic effect of iodide ions on inhibitive performance of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole during corrosion of mild steel in 0.5 M sulfuric acid solution*, **J. Appl. Electrochem.** 39 (2009) 1399–1407.
173. X. Li, L. Tang, *Synergistic inhibition between OP and NaCl on the corrosion of cold-rolled steel in phosphoric acid*, **Mater. Chem. Phys.** 90 (2005) 286–297.
174. S. Qian, Y.F. Cheng, *Synergism of imidazoline and sodium dodecylbenzenesulphonate inhibitors on corrosion inhibition of X52 carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated chloride solutions*, **J. Mol. Liq.** 294 (2019) 111674–111684.
175. S.A. Umoren, Y. Li, F.H. Wang, *Electrochemical study of corrosion inhibition and adsorption behaviour for pure iron by polyacrylamide in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Synergistic effect of iodide ions*, **Corros. Sci.** 52 (2010) 1777–1786.
176. S.S.A. Rehim, O.A. Hazzazi, M.A. Amin, K.F. Khaled, *On the corrosion inhibition of low carbon steel in concentrated sulphuric acid solutions. Part I: Chemical and electrochemical (AC and DC) studies*, **Corros. Sci.** 50 (2008) 2258–2271.
177. X. Li, S. Deng, H. Fu, X. Xie, *Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution*, **Corros. Sci.** 78 (2014) 29–42.
178. A. Ostovari, S.M. Hoseinie, M. Peikari, S.R. Shadizadeh, S.J. Hashemi, *Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid,  $\alpha$ -d-Glucose and Tannic acid)*, **Corros. Sci.** 51 (2009) 1935–1949.
179. I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation*, **Corros. Sci.** 52 (2010) 198–204.



180. P. Mourya, P. Singh, A.K. Tewari, R.B. Rastogi, M.M. Singh, *Relationship between structure and inhibition behaviour of quinolinium salts for mild steel corrosion: Experimental and theoretical approach*, **Corros. Sci.** 95 (2015) 71–87.
181. Y. Sheludko, I. Gerasimenko, H. Kolshorn, J. Stöckigt, *New Alkaloids of the Sarpagine Group from Rauwolfia serpentina Hairy Root Culture <sup>±</sup>*, **J. Nat. Prod.** 65 (2002) 1006–1010.
182. Y. Gao, D.-S. Zhou, P. Hai, Y. Li, F. Wang, *Hybrid Monoterpenoid Indole Alkaloids Obtained as Artifacts from Rauwolfia tetraphylla*, **Nat. Prod. Bioprospecting.** 5 (2015) 247–253.
183. U. Eduok, E. Ohaeri, J. Szpunar, *Electrochemical and surface analyses of X70 steel corrosion in simulated acid pickling medium: Effect of poly ( N -vinyl imidazole) grafted carboxymethyl chitosan additive*, **Electrochimica Acta.** 278 (2018) 302–312.
184. K. Jüttner, *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces*, **Electrochimica Acta.** 35 (1990) 1501–1508.
185. A.K. Singh, S. Mohapatra, B. Pani, *Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: Gravimetric and electrochemical study*, **J. Ind. Eng. Chem.** 33 (2016) 288–297.
186. Y. Shimazaki, T. Yajima, M. Takani, O. Yamauchi, *Metal complexes involving indole rings: Structures and effects of metal–indole interactions*, **Coord. Chem. Rev.** 253 (2009) 479–492.
187. F. Cao, J. Wei, J. Dong, W. Ke, *The corrosion inhibition effect of phytic acid on 20SiMn steel in saturated Ca(OH)<sub>2</sub> solution with 1 mol L<sup>-1</sup> NaCl*, **Corros. Eng. Sci. Technol.** 53 (2018) 283–292.
188. C.M. Fernandes, T. da S. Ferreira Fagundes, N. Escarpini dos Santos, T. Shewry de M. Rocha, R. Garrett, R.M. Borges, G. Muricy, A.L. Valverde, E.A. Ponzio, *Ircinia strobilina crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium*, **Electrochimica Acta.** 312 (2019) 137–148.
189. F. Bentiss, M. Lebrini, N.E. Chihib, M. Abdalah, C. Jama, M. Lagrenee, S.S. Al-Deyab, B. Hammouti, *Heat Treatment Effect of Polyphosphate Derivatives of Guanidine and Urea Copolymer on the Corrosion Inhibition of Armco Iron in Acid Solution and Antibacterial Properties*, **Int J Electrochem Sci.** 7 (2012) 3947–3958.

*LISTE DES COMMUNICATIONS  
ET ARTICLES SCIENTIFIQUES  
TIRÉS DE CE TRAVAIL*

## Communications scientifiques

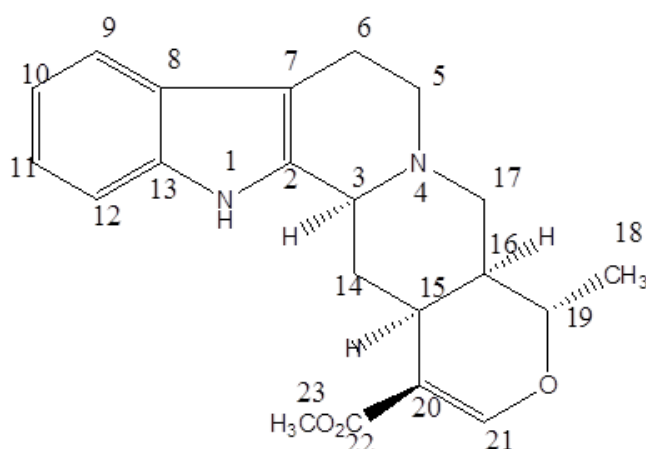
1. **B. Ngouné**, M. Pengou, A. Megha Nouteza, C.P. Nanseu Njiki et E. Ngameni. Optimisation de l'inhibition de la corrosion électrochimique de l'acier C38 en milieu HCl 1 M et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M par les alcaloïdes de *Rauvolfia macrophylla* STAPF, 10<sup>ème</sup> édition des Journées de Chimie Analytique (JCA 2019), 04-06 Septembre 2019, Yaoundé, Cameroun.
2. **B. Ngouné**, M. Pengou, A. Megha Nouteza, C.P. Nanseu Njiki et E. Ngameni, Performances d'extraits d'alcaloïdes de *Rauvolfia macrophylla* STAPF face à l'inhibition de la corrosion de l'acier C38 en milieu acide, (Doctoriales 2018), 18-19 Juillet 2018, Yaoundé, Cameroun.

## Articles scientifiques

- 1- **Bertrand Ngouné**, Martin Pengou, Armel Megha Nouteza, Charles Peguy Nanseu-Njiki and Emmanuel Ngameni. Performances of Alkaloid Extract from *Rauvolfia macrophylla* STAPF toward Corrosion Inhibition of C38 Steel in Acidic Media. *ACS Omega*. 2019; 4: 9081–9091. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01076>.
- 2- **Bertrand Ngouné**, Martin Pengou, Charles Peguy Nanseu-Njiki and Emmanuel Ngameni. A comparative study using solution analysis, electrochemistry and mass change for the inhibition of carbon steel by the plant alkaloid Voacangine. *Corrosion Engineering Science and Technology*. 2019; 55: 138-144. <https://doi.org/10.1080/1478422X.2019.1700654>

# *ANNEXE*

## Identification de la Thétrahydroalastonine

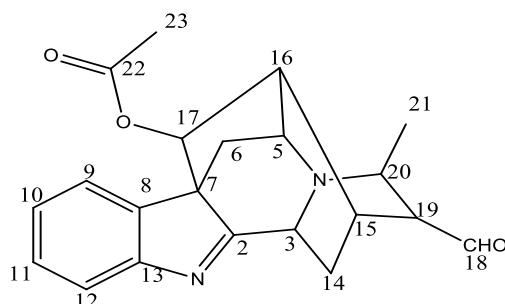


**Figure A1:** Structure de la Thétrahydroalastonine (THA)

**Tableau A1:** Déplacement chimique  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  NMR

Position	$\delta\text{C}$ (ppm)	$\delta\text{H}$ (ppm)
2	139,3	/
3	53,4	/
5	49,7	2,51 ; 3,07 dd (J=11,5 ; 5 Hz)
6	27,4	2,94 ; 3,25 (m)
7	105,0	/
8	128,5	/
9	118,5	7,72 (J=7,2 ; 1,4 Hz)
10	119,3	7,25 ddd (J=7,2 ; 7,2 ; 1,4 Hz)
11	121,3	7,32 ddd (J=7,2 ; 7,2 ; 1,4 Hz)
12	111,9	7,58 (J=7,2 ; 1,4 Hz)
13	137,0	/
14	31,6	1,36 ; 2,60 ddd (J=12 Hz)
15	34,6	2.80 (m)
16	42,2	1.72 (m)
17	57,4	2,80 3,16 dd (j=12,5 ; 1,5Hz)
18	15,4	1,05 d (J=6,5 Hz)
19	74,5	4,44 dd (J=6,5 Hz ; 2,5 Hz)
20	108,3	/
21	154,8	7,66 (s)
22	167,5	/

## Identification de la Perakine

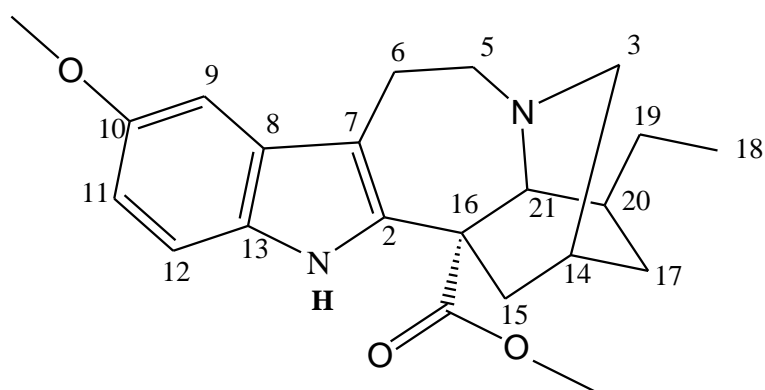


**Figure A2:** Structure chimique de la Perakine.

**Tableau A2:** Comparaison des données spectrales de la Pérakine à celles de la littérature.

Position	<sup>1</sup> H (nH, m, J) (PER)	<sup>1</sup> H (nH, m, J)( literature)	<sup>13</sup> C (PER)	<sup>13</sup> C (literature)
2	/	/	183,8	183,2
3	4,02(1H, d, 9,2)	4,14 (d, 9,7)	56,5	56,8
5	3,65(1H, t, 5,7)	3,64 (dd, 6,6 ; 4,9)	51,4	50,7
6	1,60 (1H, d, J= 11,7) 2,73 (1H, dd, 11,7; 4,8)	1,60 (1Hd, 11,9) 2,79 (dd, 11,9; 4,9)	37,7	37,6
7	/	/	65,1	64,8
8	/	/	137,1	136,3
9	7,52 (1H, d, J=7,3)	7,47 (1H, d, 7,3)	124,4	123,8
10	7,23 (1H t, J=7,3)	7,22(1H, dd, 7,6; 7,3)	125,8	125,4
11	7,38 (1H t, J=7,3)	7,39(1H, dd, 7,7; 7,6 Hz)	128,8	128,6
12	7,54 (1H, d, J=7,3)	7,61 (1H, d, 7,7 Hz)	120,8	120,9
13	/	/	156,9	156,5
14	1,76 (1H, m) 1,58 (1H, dd, J= 14,0; 4,9)	1,89 (1H, dd,14,7; 9,7 ) 1,52 (1H, dd,14,7; 4,7 )	22,3	22,0
15	2,68 (1H, t, 4,8)	2,62(1H, m )	26,0	27,2
16	2,48 (1H, t, 6,1)	2,34 (1H, dd, 6,6 ; 5,0)	48,1	49,2
17	4,96(1H, s)	4,99 (1H, s)	77,6	78,3
18	1,19 (3H, d, J=6,6)	1,29 (3H, d, 6,5)	19,2	20,4
19	3,17(1H, m)	2,65 (1H, m)	49,8	49,4
20	2,28 (1H, d, 9,2)	1,25 (1H, m)	55,2	53,1
21	9,28 (1H, s)	9,20 (1H, s)	204,3	208,5
22	/	/	170,1	171,2
23	2,17 (3H, s)	/	21,3	/

### Identification de la Voacangine



**Figure A3:** Structure chimique de la Voacangine.

**Tableau A3:** Comparaison des données spectrales de la Voacangine à celles de la littérature.

Position	<sup>1</sup> H (nH, m, J)		<sup>13</sup> C	
	Voacangine	littérature	VCG	littérature
1NH	7,71 (1H, s)	7,90 (1H, s)	-	-
2	-	-	137,7	137,3
3	2,81; 2,82 (each 1H, d, 11,5)	2,90; 2,82 (each 1H, d, 11,4)	51,6	51,6
4NH	-	-	-	-
5	3,22; 3,33 (each 1H, m)	3,25; 3,32 (each 1H, m)	52,7	52,6
6	2,97 ; 3,15 (each 1H, m)	2,92 ; 3,16 (each 1H, m)	22,3	22,2
7	-	-	110,3	109,9
8	-	-	129,3	129,0
9	6,93 (1H, d, 2,3)	6,91 ( 1H, d, 2,6)	100,9	100,7
10	3,85(3H, s)	3,85 (3H, s)	154,2;	154,0; 56,0
10-OCH <sub>3</sub>			56,2	
11	6,86 (1H dd, 8,8; 2,3)	6,80 (dd, 8,6; 2,6)	111,9	111,8
12	7,14 (1 H d, 8,8)	7,13 (d, 8,6)	111,1	111,1
13	-	-	130,7	130,5
14	1,88 (1H, s, H-14)	2,89 (1H, s)	27,5	26,9
15	1,30; 1,74 (each 1H, m)	1,31; 1,74 (each 1H, m)	32,2	31,6
16			55,3	55,7
17	1,90; 2,59 (each 1H, m)	2,02; 2,60 (each 1H, m)	36,7	36,4
18	0,90 (3H, t, 7.4)	0,90 (t, 7 )	11,8	11,5
19	1,44; 1,57 ( each 1H, m)	1,45(1H, m), 1,60 (1H, m)	26,9	26,4
20	1,33(1 H, m)	1,32 (1H, m)	39,3	38,9
21	3,55 (1H, brs)	3,54 (1H, brs)	57,6	57,5
	3,71 (3H, s, ZCOOCH3)	3,73 (3H, s, ZCOOCH3)	175,8; 53,3	175,4; 52,6

# Performances of Alkaloid Extract from *Rauvolfia macrophylla* Stapf toward Corrosion Inhibition of C38 Steel in Acidic Media

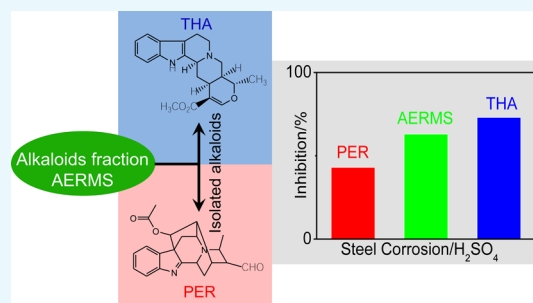
Bertrand Ngouné,<sup>†</sup> Martin Pengou,<sup>‡</sup> Armel Megha Nouteza,<sup>†</sup> Charles Peguy Nanseu-Njiki,<sup>\*,†,‡</sup> and Emmanuel Ngameni<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé 1, B.P. 812 Yaoundé, Cameroon

<sup>‡</sup>Faculté des Sciences-ENS, Université de Maroua, B.P. 46 Maroua, Cameroon

## S Supporting Information

**ABSTRACT:** Alkaloid extract from *Rauvolfia macrophylla* Stapf (AERMS) was studied as the corrosion inhibitor for C38 steel in 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using electrochemistry and surface analysis. The corrosion inhibition was efficient and proceeds via adsorption of AERMS on the steel surface due to the active functional groups present in the molecules. AERMS acts as a mixed inhibitor in HCl and as a cathodic inhibitor in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> corrosive medium, the presence of iodides improves the adsorption of the alkaloid molecules by reducing the surface charge of the electrode and thus substantially decreases the corrosion rate. Two pure alkaloids (tetrahydroalstonine (THA) and perakine (PER)) were quantitatively isolated from AERMS, and their anticorrosive properties for C38 steel in 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> were evaluated. THA showed the highest efficiency while the performance of PER was less important compared to the extract. This confirms that the efficiency of AERMS was the result of the complementary action of the chemical compounds present in the extract.



## 1. INTRODUCTION

The pickling process, cleaning and removal of localized deposits (rust, bacterial deposits, calculus, etc.) from pipes and other steel based structures used in industries, are generally performed in concentrated acid solutions.<sup>1–12</sup> These aggressive milieus easily corrode metals during the cleaning process. Inhibitors are frequently added to the acidic solution before application to prevent or reduce corrosion. At relatively low concentrations, inhibitors can substantially reduce metal corrosion.<sup>13,14</sup> The most commonly used inhibitors in acid medium are organic compounds whose efficiency is attributed to the presence of heteroatoms (O, N, S, and P) in their structures.<sup>8,15–20</sup> These heteroatoms can coordinate with iron(II) resulting from steel corrosion, forming complexes at the metal surface, thereby serving as a barrier to aggressive agents.<sup>13,16</sup>

Nitrogen-rich compounds are attractive as corrosion inhibitors. The large amount of nitrogen-rich corrosion inhibitors are synthetic compounds.<sup>13,21–23</sup> However, it was shown recently that natural compounds extracted from plants also display very interesting properties.<sup>6,7,15,24</sup> Moreover, plant extracts have the advantage of being less expensive, easily obtained, renewable, highly biodegradable, available, and especially nontoxic to the environment.<sup>25,26</sup> Among these natural nitrogen-rich compounds extracted from plants and used as corrosion inhibitors, alkaloids represent the most important family. The size, functionalities, and geometry of these molecules are determining parameters that explain their efficiencies when used as corrosion inhibitors.<sup>27</sup>

Alkaloid extract of various origins have been shown to have excellent corrosion inhibition properties toward C38 steel in acidic media, mainly HCl.<sup>15,16,28–30</sup> Some other studies also reported that these inhibition properties decrease slightly when the temperature of the corrosive solution was increased.<sup>14,31</sup> In general, the activity of these compounds as corrosion inhibitors are explained by the formation of a passive layer at the metal surface, which reduces its accessibility to corrosion agents.<sup>15</sup> Although the nature and the chemical composition of this passive layer are not well elucidated yet; it is obvious that it consists mainly of a mixture of the alkaloids and corrosion products.<sup>15,16</sup>

Cameroon, with its large forest and exceptional biodiversity, is considered as a reservoir of natural substances with interesting pharmacologic applications. Indeed, lots of compounds have been isolated from local plants by organic chemists,<sup>32</sup> many of which are alkaloids that are potential corrosion inhibitors. *Rauvolfia macrophylla* Stapf (RMS) is a Cameroonian medicinal plant belonging to the Apocynaceae family. This plant contains huge alkaloid fraction and is highly solicited in traditional medicine, especially in the treatment of various diseases like rheumatism, hepatitis, and malaria. Despite, its high alkaloid content, the use of RMS as a corrosion inhibitor has never been reported to the best of our knowledge.

Received: November 26, 2018

Accepted: April 25, 2019

Published: May 23, 2019

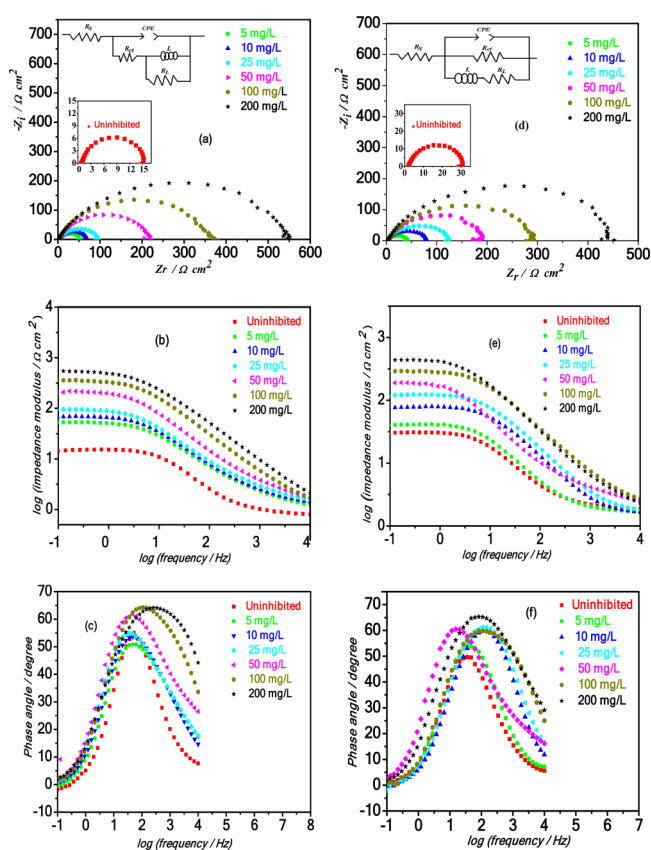


The aim of this work is to investigate the corrosion inhibitory properties of alkaloid extract from RMS on C38 steel in 1 M hydrochloric acid and 0.5 M sulfuric acid media. This included the elucidation of the protection mechanism involved and the study of the effect of some external parameters such as the experimentation temperature and the amount of the extract. The use of an additive such as iodide to improve the inhibition efficiency was also scrutinized. The comparative study of the alkaloid extract and the isolated compounds (tetrahydroalstonine (THA) and perakine (PER)) in the extract is performed. For this to be achieved, the alkaloid fraction was first extracted from the RMS bark, and the corrosion inhibition parameters were obtained from electrochemical measurements (polarization and electrochemical impedance spectroscopy curves).

## 2. RESULTS AND DISCUSSION

**2.1. Corrosion Inhibition Effect of AERMS in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution.** **2.1.1. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).** EIS curves (Nyquist and Bode representations) of C38 steel in 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obtained in the absence on one hand and presence on the other hand of AERMS at various concentrations are presented in Figure 1.

The Nyquist plots in 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions with the AERMS (Figure 1a,d, respectively) display the capacitive loop characteristic of the corrosion process controlled by a charge transfer step on a solid electrode with



**Figure 1.** EIS curves of C38 steel in the absence and presence of AERMS at various concentrations. (a) Nyquist plots, (b) Bode modulus, and (c) Bode phase angle plots in 1 M HCl. (d) Nyquist plots, (e) Bode modulus, and (f) Bode phase angle plots in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

a heterogeneous and irregular surface. The diameters of the capacitive half-loops of the Nyquist diagrams and the impedance modulus (Figure 1b,e) increased gradually with the AERMS concentration in the corrosive solution. However, this increase is not proportional because as the concentration doubles, the distance between the curves remains approximately equal. The inductive loops at lower frequencies were attributed to the relaxation processes due to ion adsorption (mainly Cl<sub>ads</sub><sup>-</sup>, H<sub>ads</sub><sup>+</sup>, and SO<sub>4 ads</sub><sup>2-</sup>) on the electrode surface.<sup>13</sup> The best equivalent circuit that matches the experimental data of the Nyquist plots is presented in the inset of Figure 1a for hydrochloric acid and Figure 1d for sulfuric acid, where  $R_s$  (the first intersection of the semicircle with the  $Z_r$  axis) represents the resistance of the corrosive solution;  $R_{ct}$  (the second intersection of the semicircle with the  $Z_r$  axis) is the charge transfer resistance,  $L$  is the inductance, which is intimately associated with the inductive loop at low frequencies,  $R_L$  is the inductive resistance, and  $A$  is the CPE (constant phase element) constant that accounts for surface inhomogeneity. After the fitting procedure, these electrochemical parameters are recorded in Table 1.

Low values of the goodness of fit ( $\chi^2$ ) indicate that the fitted data have good agreement with the experimental data. The values of the charge transfer resistance increase with the amount of the AERMS in solution, while the double layer capacitance ( $C_{dl}$ ) decreases at the same time. The formation of a protective layer (due to the reaction of alloy when in contact with oxygen of the solution) by adsorption on the surface of the C38 steel electrode fully explains the trend of the values of  $R_{ct}$  and  $C_{dl}$  obtained. These molecules are probably associated to the corrosion products to form a protective layer, which reduces the number of active corrosion sites.<sup>8,15</sup> The values of deviation from the ideal behavior ( $n$ ) did not vary significantly, therefore confirming the charge transfer controlled mechanism of C38 steel without and with inhibitor.<sup>16</sup> The thickness of the protective layer depends on the concentration of the inhibitor in solution: for high AERMS concentrations, the rather higher thickness was noticed, substantially increasing the charge transfer resistance and thus the inhibition efficiency. The adsorbed layer also affects the double layer capacitance ( $C_{dl}$ ) at the electrode/solution interface by replacing water molecules. The best inhibition efficiency (97%) obtained in the hydrochloric acid solution compared to sulfuric acid (93%) could be due to the beneficial adsorption of chloride ions at the anode surface.<sup>10,26</sup>

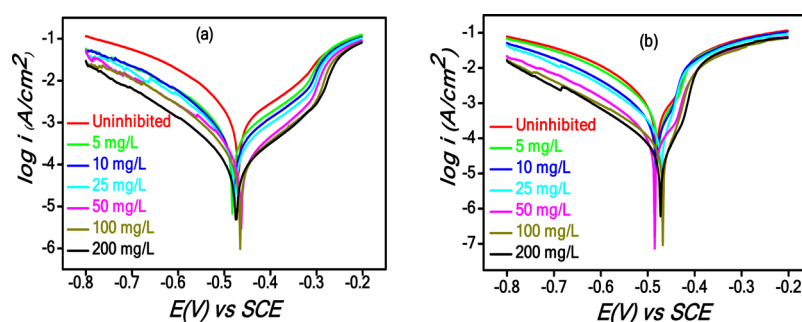
**2.1.2. Polarization Curves.** The potentiodynamic curves (logarithmic transformation) recorded in hydrochloric acid and in sulfuric acid solutions in the absence and presence of AERMS at various concentrations are presented in Figure 2.

The corrosion parameters (corrosion potential ( $E_{corr}$ ), corrosion current densities ( $J_{corr}$ ), cathodic Tafel slope ( $\beta_c$ ), and anodic Tafel slope ( $\beta_a$ )) extracted from Figure 2a,b are presented in Table 2. This table also presents the inhibition efficiencies (IE) based on experimental corrosion current densities.

A shift in corrosion potential is insignificant and cannot be ascribed to the act of the corrosion inhibitor. The cathodic branch (assigned to the proton reduction) and the anodic branch (assigned to the oxidation of iron) of the signal are well defined. In both acids, the current densities recorded in the cathodic part of the curves decrease gradually with the amount of the AERMS added, showing that the extract inhibits the cathodic reaction associated to the corrosion process. A similar

**Table 1. Corrosion Parameters Extracted from Experimental Data and the Corresponding Corrosion Inhibition Efficiency in 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Containing Different Concentrations of AERMS**

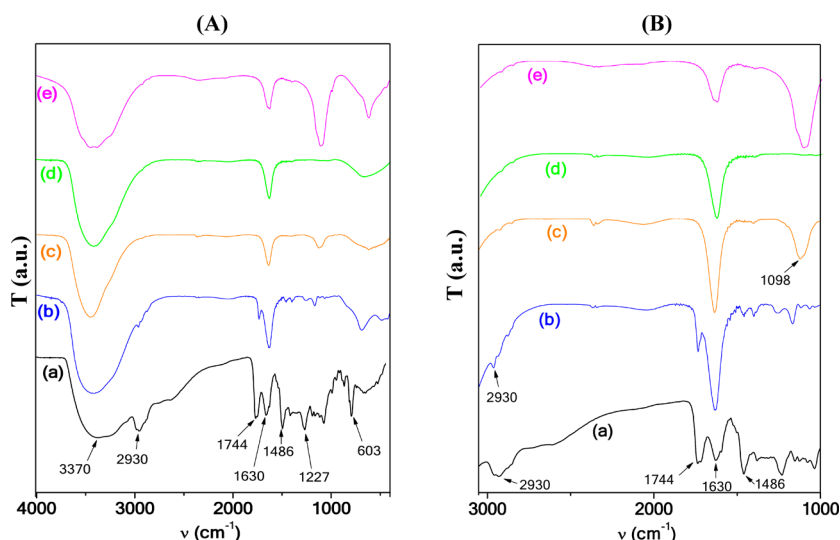
concentration (mg L <sup>-1</sup> )	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	10 <sup>-3</sup> A (Ω <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup> )	n	C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	L (H cm <sup>2</sup> )	R <sub>L</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	χ <sup>2</sup>	IE (%)
1 M HCl								
0	14.6	3.048	0.9792	1147	3.49	1.6	0.0050	
5	53.2	1.413	0.9508	457	1.69	51.1	0.0081	73
10	71.1	1.027	0.9581	453	1.04	10.1	0.0071	80
25	98.0	1.118	0.9330	329	4.56	92.3	0.0090	85
50	226.7	0.394	0.9093	188	2.10	22.6	0.0050	94
100	372.0	0.177	0.9380	87	1.55	367.4	0.0089	96
200	554.0	0.142	0.8589	77	23.04	20.0	0.0054	97
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>								
0	29.6	1.334	0.8425	620	250.10	425.8	0.0081	
5	40.2	1.014	0.8409	605	364.40	334.2	0.0089	26
10	79.0	0.392	0.8192	175	399.50	1213.0	0.0019	63
25	123.4	0.302	0.8149	149	1088.00	1293.0	0.0058	76
50	189.0	0.323	0.8644	128	2265.00	2048.0	0.0019	84
100	290.0	0.184	0.8779	84	596.00	2900.0	0.0079	90
200	428.0	0.173	0.8537	100	2400.00	6732.0	0.0029	93

**Figure 2.** Potentiodynamic polarization curves for C38 steel obtain in (a) 1 M HCl and (b) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the absence and presence of different concentrations of AERMS.**Table 2. Polarization Parameters and the Corresponding Inhibition for the Corrosion of C38 Steel in 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for Various AERMS Concentrations**

concentration (mg L <sup>-1</sup> )	E <sub>corr</sub> (mV/SCE)	J <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	-β <sub>c</sub> (mV/decade)	β <sub>a</sub> (mV/decade)	IE (%)
1 M HCl					
0	-469	381	134	88	
5	-483	143	129	78	63
10	-479	114	126	76	70
25	-477	85	119	79	78
50	-464	47	112	84	88
100	-443	34	118	74	91
200	-474	30	119	83	92
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
0	-481	234	53	44	
5	-477	192	49	49	18
10	-482	101	39	45	57
25	-471	71	35	48	70
50	-485	36	54	47	85
100	-468	22	35	46	91
200	-473	16	36	59	93

observation was made on the anodic part of the curve recorded in HCl, that is, a decrease in the iron oxidation current with AERMS concentration.<sup>33–35</sup> In sulfuric acid, the decrease in the oxidation current densities was not clearly observed. AERMS can thus be considered as a cathodic inhibitor in sulfuric acid and a mixed inhibitor with predominant cathodic effectiveness in HCl. The values of the anodic and cathodic (β<sub>a</sub>

and β<sub>c</sub>) slopes in both acids are respectively modified with the addition of the inhibitor. These observations suggest that inhibition is controlled by anodic and cathodic reactions.<sup>15</sup> One can also notice that at high oxidation potentials (> -0.25 mV in HCl and > -0.35 mV in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), almost no variation of the oxidation current densities was observed even when the extract was present in the corrosive medium.<sup>27</sup>



**Figure 3.** FTIR spectra in the (A) 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  frequency range and (B) 3000–1000  $\text{cm}^{-1}$  frequency range of (a) the AERMS powder and deposits on the electrode surface of C38 steel after immersion for 3 h in (b) 1 M HCl + 100 mg/L AERMS, (c) 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 100 mg/L AERMS, (d) 1 M HCl, and (e) 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Table 3.** Major Bands Assigned to Functional Groups Present in Samples

function	AERMS powder	deposit in HCl + AERMS	deposit in $\text{H}_2\text{SO}_4$ + AERMS	deposit in HCl	deposit in $\text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{H}_2\text{O}$	3360	3420	3442	3414	3430
	1630	1630	1630	1630	1630
C–H	3000–2800	2980–2800	2980–2800		
C=O	1730	1736			
$\text{SO}_4$			1104		1096

As expected, the corrosion current density greatly decreased as the amount of AERMS in the solution grows from 234 to 16  $\mu\text{A cm}^{-2}$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and from 381 to 30  $\mu\text{A cm}^{-2}$  in HCl. Consecutively to these, substantial diminishes of  $J_{\text{corr}}$  and high percentages of IE up to 90% were obtained for AERMS concentrations higher than 100 mg/L. One particularly noticeable result was the high efficiency of the inhibitor in HCl at lower concentrations (IE of 63% at 5 mg/L) compared to  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (18% at 5 mg/L). This clearly showed that the counteranion of the acid was inactive during the inhibition process.<sup>13,26</sup> The corrosion potential has no direct correlation with the composition of the corrosive solution as it varies randomly.<sup>16</sup>

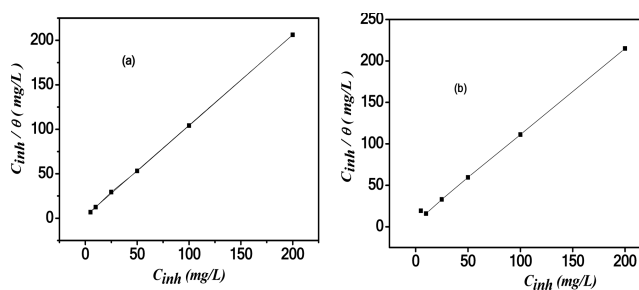
Ours results clearly show that the activity of AERMS as an inhibitor proceeds via a step of its adsorption at the surface of the steel electrode, making the accessibility of the metal to protons more difficult. The adsorption of the inhibitor at the surface of the steel electrode was confirmed by FTIR analysis of the thin layer recovered at the electrode surface after its immersion in a corrosive solution containing AERMS for 3 h (Figure 3 and Table 3).

During this adsorption step, the water molecules and other ionic species previously adsorbed on the metal surface are replaced by the inhibitor molecules. In order to assess the spatial distribution of the inhibitor on the metal surface, the coverage ( $\theta$ ) was determined at a given AERMS concentration, and these experimental data fitted with a well-known linearized Langmuir model (eq 1)<sup>36,37</sup>

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

$$\theta = \left( 1 - \frac{R_{\text{ct}}}{R_{\text{ct}}(\text{inh})} \right) \quad (1)$$

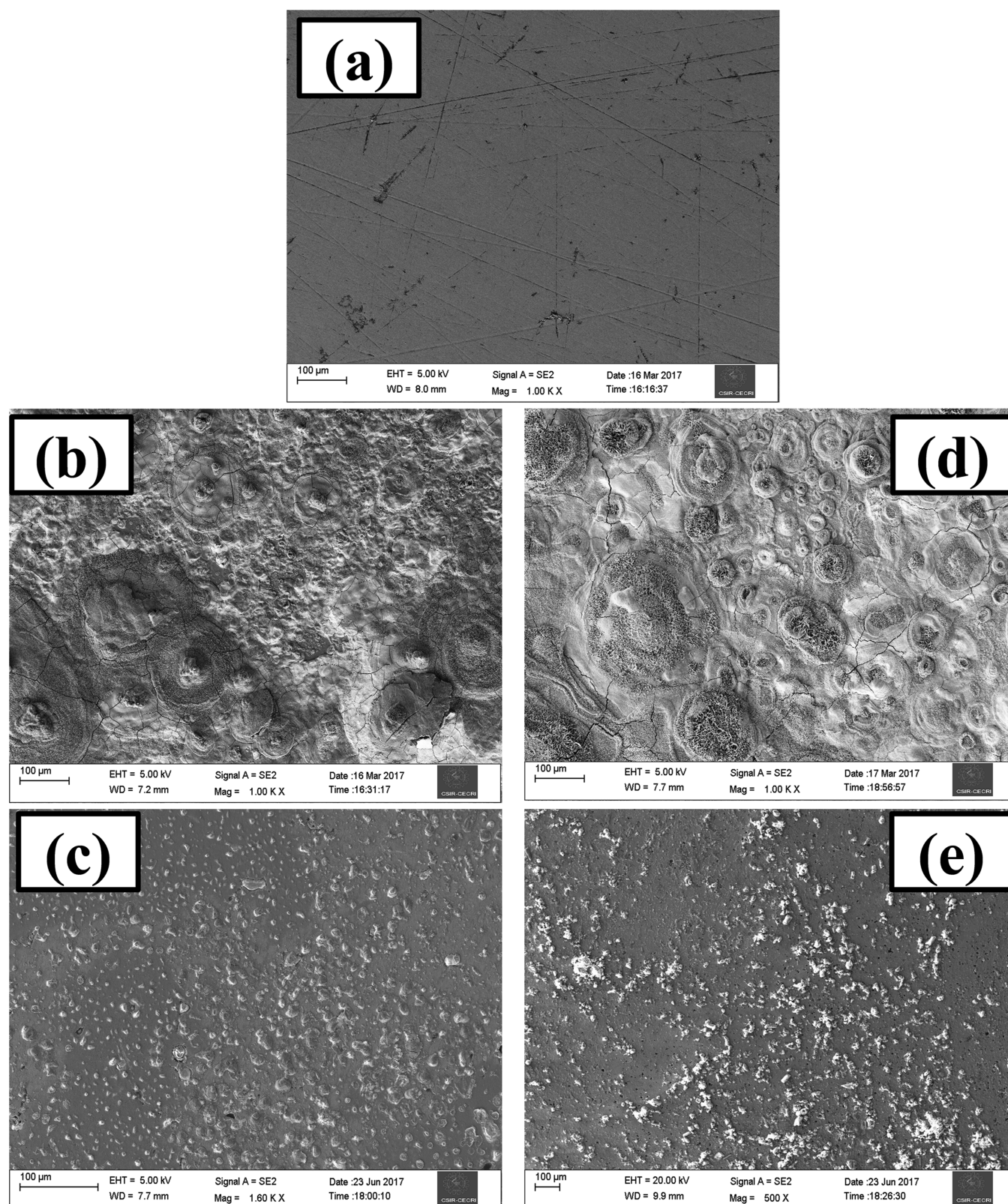
where  $K$  is the Langmuir adsorption equilibrium constant, and  $C_{\text{inh}}$  (mg/L) is the concentration of the inhibitor. Figure 4 represents the results obtained for HCl and  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**Figure 4.** Langmuir adsorption plots for C38 steel corrosion inhibition in (a) 1 M HCl and (b) 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at different AERMS concentrations.

The correlation coefficients (quite close to 1 ( $R^2 > 0.99$ )) both in 1 M HCl and 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tend to show that the Langmuir adsorption isotherm was suitable to describe AERMS adsorption in a single layer on the C38 steel surface.<sup>15</sup>

**2.1.3. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) Analysis.** This surface analysis technique is used to visualize very small topographic details on the surface and to



**Figure 5.** FESEM micrographs of C38 steel: (a) freshly polished surface (b) after 3 h immersion in 1 M HCl, (c) after 3 h immersion in 1 M HCl with 100 mg/L AERMS, (d) after 3 h immersion in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and (e) after 3 h immersion in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with 100 mg/L AERMS.

produce less electrostatically distorted images. Figure 5 shows the surface morphology of C38 steel during FESEM analysis.

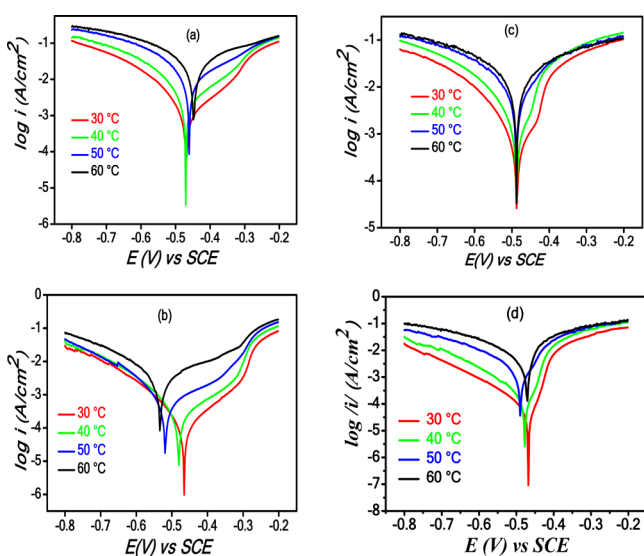
FESEM micrograph observation of the surface obtained before immersion (Figure 5a) is smooth. After immersion in 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions in the absence of the

inhibitor, a highly damaged steel surface was observed (Figure 5b,c) with the presence of clusters of iron and punctures. This is due to the oxidation of iron in the absence of the inhibitor. In the presence of AERMS (Figure 5c–e), the surface of steel exhibits an absence of rust. By comparing the micrographs

obtained after immersion in the two solutions without inhibitor, we can conclude that the surface of steel in the presence of AERMS is almost free of corrosion. These observations can be explained by the formation of a film made up of alkaloid molecules on the steel surface preventing the access of aggressive agents.<sup>1,6,13,15</sup>

**2.2. Effect of Temperature.** Corrosion inhibitors are used in various environments submitted to noticeable temperature variations. The corrosion mechanism being essentially a surface phenomenon should then be very sensitive to temperature variations.

**2.2.1. Polarization Curves.** The polarization curves recorded at 30, 40, 50, and 60 °C in 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions without and with the optimal concentration of AERMS (100 mg/L) are presented in Figure 6. The electrochemical parameters and the inhibition efficiencies derived from these curves are recorded in Tables 4 and 5.



**Figure 6.** Polarization curves for C38 steel at different temperatures in (a) 1 M HCl, (b) 1 M HCl + 100 mg/L AERMS, (c) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (d) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 100 mg/L AERMS.

**Table 4. Corrosion Parameters and the Corresponding Inhibition Efficiency at Different Temperatures in 1 M HCl without and with 100 mg/L AERMS**

temperature (°C)	$E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$J_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$-\beta_c$ (mV/decade)	$\beta_a$ (mV/decade)	IE (%)
1 M HCl					
30	-469	381	134	88	
40	-471	769	145	81	
50	-461	2550	186	96	
60	-447	4368	192	167	
1 M HCl + AERMS					
30	-443	33	118	74	91
40	-481	74	147	76	90
50	-519	176	192	104	93
60	-533	477	177	139	89

As expected, the temperature increases with the current densities in the absence of the corrosion inhibitor. The corrosion current densities ( $J_{\text{corr}}$ ) follow the same trend, confirming the harmful effect of the temperature increase in

the corrosion of C38 steel. This tendency is preserved even in the presence of the inhibitor (100 mg/L). However, in HCl + 100 mg/L AERMS, it is mainly the anodic branch that was strongly affected by the temperature increase, whereas it was the cathodic branch in the case of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. These results clearly suggest that the mechanism of action of the extract as the corrosion inhibitor of C38 steel is different in the two acid solutions. The decrease in inhibition efficiency in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> when the temperature was increased suggests the physical adsorption of the inhibitor molecules.<sup>15</sup>

**2.2.2. Thermodynamic Activation Parameters.** In order to further the elucidation of these corrosion phenomena, the activation energy and thermodynamic parameters associated to the adsorption of AERMS on the C38 steel surface were determined. This was achieved using current densities obtained from the extrapolation of plots at different temperatures. The activation energy derived from the Arrhenius equation (eq 2)<sup>38</sup> was obtained by plotting the logarithm of the experimental corrosion current density versus (1/T) (Figure 7).

$$J_{\text{corr}} = K \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

where  $K$  is the Arrhenius pre-exponential constant,  $E_a$  (J/mol) is the activation energy,  $T$  (K) is the temperature, and  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$  is the gas constant.

The activation energy ( $E_a$ ) values calculated from the slopes of the straight lines in the absence and presence of AERMS are listed in Table 6.

It is clear that the addition of 100 mg/L AERMS increases the apparent activated energy from 74.58 to 113.74 kJ/mol in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and from 70.33 to 73.83 kJ/mol in 1 M HCl. This behavior suggests that AERMS inhibits the corrosion reaction by increasing its activation energy. This could be done by adsorption of the molecule inhibitor on the C38 steel surface, making a barrier to the mass and charge transfer.<sup>39</sup>

Some other useful thermodynamic parameters such as the standard enthalpy of activation ( $\Delta H_a$ ) and standard entropy of activation ( $\Delta S_a$ ) can be derived from the Arrhenius equation (eq 3) put in a different form:

$$J_{\text{corr}} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a}{RT}\right) \quad (3)$$

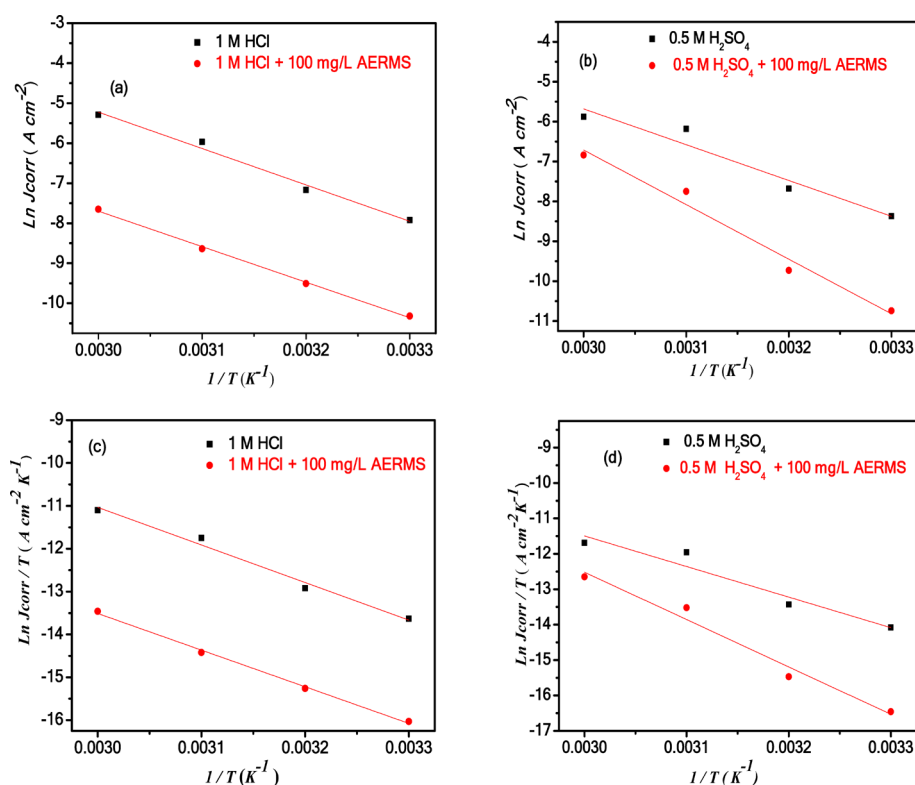
where  $h$  ( $6.626\ 068 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ) is the Planck constant, and  $N$  ( $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) is the Avogadro's number. By plotting  $\ln(J_{\text{corr}}/T) = f(1/T)$  (Figure 7c,d),  $\Delta H_a$  and  $\Delta S_a$  were determined (Table 6).

The positive values of  $\Delta H_a$  both in the absence and presence of AERMS confirm the endothermic nature of C38 steel dissolution in acid media.<sup>15,31,40</sup> By contrast, in the same condition, the values of  $\Delta S_a$  are negative. However,  $\Delta S_a$  is lower in the presence of the extract, confirming the higher stability of the protective layer when AERMS was added in HCl solution. Indeed, in the presence of the inhibitor, the Fe–inhibitor complex is formed in the place of Fe–H<sub>2</sub>O. The decrease in the entropy upon inhibitor addition implies that the protecting layer is more ordered in the presence of the inhibitor.<sup>1</sup>

The strong increase in the value of  $\Delta S_a$  in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with the addition of alkaloid extract (32.11 kJ/mol) indicates that the activated complex is more disordered in the presence of the

**Table 5. Corrosion Parameters and the Corresponding Inhibition Efficiency at Different Temperatures in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> without and with 100 mg/L AERMS**

temperature (°C)	$E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$J_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$-\beta_c$ (mV/decade)	$\beta_a$ (mV/decade)	IE (%)
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
30	-481	234	53	44	
40	-487	460	55	48	
50	-488	2066	56	58	
60	-488	2800	57	56	
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + AERMS					
30	-468	22	36	47	90
40	-478	60	32	57	90
50	-490	432	46	47	88
60	-471	1069	38	74	85

**Figure 7.** Arrhenius plots of (a)  $\ln J_{\text{corr}}$  vs  $1/T$  and (c)  $\ln(J_{\text{corr}}/T)$  vs  $1/T$  in 1 M HCl and (b)  $\ln J_{\text{corr}}$  vs  $1/T$  and (d)  $\ln(J_{\text{corr}}/T)$  vs  $1/T$  in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the temperature range of 30–60 °C and in the absence and presence of 100 mg/L AERMS.**Table 6. Thermodynamic Activation Parameters of C38 Steel in 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> without and with 100 mg/L AERMS**

solution	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_a$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
1 M HCl	70.33	72.83	-70.80
1 M HCl + 100 mg/L AERMS	73.83	71.08	-96.61
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	74.58	71.83	-77.60
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 mg/L AERMS	113.74	111.24	32.11

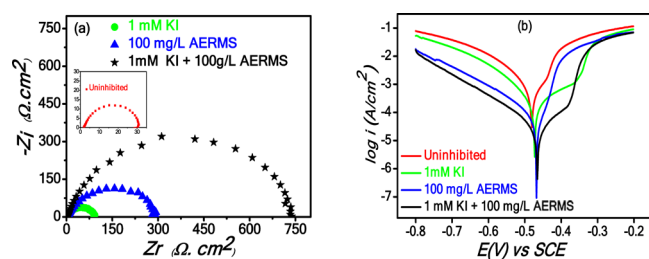
inhibitor.<sup>31</sup> The effect of the anion (Cl<sup>-</sup> or I<sup>-</sup>) is very crucial on the overall adsorption process.

**2.3. Effect of Iodide on the Efficiency of AERMS on the Corrosion Inhibition of C38 Steel.** In order to improve the adsorption of AERMS on the steel surface in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium, the halide ions may be used. Iodide is well known for its ability to enhance the efficiency of alkaloid extracts as

corrosion inhibitors.<sup>41,42</sup> The large size of this highly polarizable anion seems to be the factor responsible for this exceptional efficiency.<sup>43</sup> The effect of the concentration of this anion on the efficiency of AERMS was investigated. The study was conducted exclusively in sulfuric acid because of the lower adsorption of the extract in this acid compared to HCl. Nyquist plots and polarization curves for C38 steel are presented in Figure 8, and corresponding data are given in Tables 7 and 8.

Figure 8a compares the Nyquist plots of the effect of 1 mM iodide on the corrosion of C38 steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> without or with AERMS.

The curve obtained in the presence of the extract without iodide is also plotted as a reference. The IE determined from  $R_{\text{ct}}$  and  $J_{\text{corr}}$  reported in Tables 7 and 8 shows that 1 mM iodide offers poor protection of steel against corrosion (IE of 61%). When iodide is associated to AERMS, a net decrease in current densities was observed, and IE moves from 90% without KI to



**Figure 8.** (a) Nyquist plots and (b) polarization curves of C38 steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions in the absence and presence of KI, AERMS, and KI with AERMS.

96% in the presence of the anion. These results clearly demonstrate that iodide improves the ability of the extract to protect the metal against the corrosive environment of the acidic solution. As a matter of fact, the IE is equivalent to the value obtained in HCl using identical AERMS concentrations.

The large size and the important polarizability of iodide facilitate the bonding of the anion at the metal surface through chemisorption. This is followed by the adsorption of protonated alkaloids present in AERMS on the first layer of adsorbed halide ions.<sup>15,44</sup> AERMS adsorption was more homogeneous as it was directed by the first layer of well-adsorbed iodide. This results to a more uniform metal surface coverage and thus good protection. Potentiodynamic analysis (Figure 8b) shows that, in the presence of 1 mM iodide alone in the acidic solution, anodic protection was displayed. Associated to the extract, a mixed-type inhibitor was obtained as both cathodic and anodic protection was obtained. These results confirm once again the synergetic effect of KI toward the corrosion inhibition of C38 steel when added to the alkaloid extract. The corrosion parameters ( $J_{\text{corr}}$  and  $E_{\text{corr}}$ ) extracted from these curves confirmed this interpretation (Table 8).

**2.4. Isolation of THA and PER and Study of Their Inhibition Efficiency.** **2.4.1. Isolation of THA and PER.** AERMS contains several alkaloids that can act as corrosion inhibitors. The effect observed with AERMS is certainly the result of the complementary action of the efficient compounds present in the extract. Only two compounds (THA and PER) were quantitatively isolated from AERMS and analyzed using high-resolution <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR. Following the interpretation of these <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR chemical shift spectra (see Supporting Information, Tables S1 and S2), the chemical structures of PER and THA were elucidated (Figure 9). These structures correspond to some compounds recently isolated in the extract of *Rauvolfia tetraphylla* and *Rauvolfia serpentina*, respectively.<sup>45,46</sup>

Examining the structure of these two indole alkaloids reveals that their adsorption on the metal surface can proceed via the free doublets of basic nitrogen, oxygen atoms, and aromatic rings.

**2.4.2. Corrosion Inhibition of C38 Steel in 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by THA and PER.** The corrosion inhibition of THA and PER on C38 steel in 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was evaluated and compared to the result obtained with the extract (AERMS). A concentration of 10 mg/L was chosen to compare the efficiencies of the inhibitors in the active domain of the process. Indeed, results obtained with AERMS showed that at a concentration of 10 mg/L, the inhibition efficiency was higher than 60%. The polarization curves and Nyquist plots obtained with AERMS, PER, and THA in HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> are presented in Figure 10. The constants derived from these plots are summarized in Table S3.

The addition of inhibitors decreases the corrosion current density. However, the cathodic curves are more shifted toward the lower current density, especially in HCl, with THA as the most efficient inhibitor. The Nyquist plots were more effective to distinguish the efficiencies of the three inhibitors. Indeed, the differences are well highlighted on the curves depicted in Figure 10c,d. Based on the  $R_{\text{ct}}$  values, THA was confirmed as the most efficient inhibitor followed by AERMS. Surprisingly, AERMS is more efficient than PER, especially in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The poor efficiency of PER compared to THA may be due to the more pronounced steric hindrance of the basic nitrogen atom.<sup>15</sup> This result confirms once again the decisive role played by the availability of the structural basic nitrogen atom on the corrosion inhibition. On the other hand, one can conclude that the constituents of the extract act concomitantly in AERMS; the more powerful compensating the less efficient.

### 3. CONCLUSIONS

This study puts a major emphasis on the three points: the investigation of the inhibitory properties of AERMS, the improvement of the adsorption of AERMS in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium by KI, and the comparative study of the inhibitory activity of AERMS and the two isolated compounds. Several interesting points can be highlighted from the obtained results. AERMS strongly adsorbs on the steel surface and thus prevents its corrosion. These surface phenomenon were confirmed by analyses of the metal surface before and after corrosion experiments (FESEM and FTIR). The inhibition of AERMS was improved in the presence of iodide in corrosive solution where it acts as a mixed inhibitor, with the efficiency increasing from 90 to 96% in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium. The experiment with the two isolated compounds of the extract (PER and THA) confirmed the important role played by the basic nitrogen atom in the process and the variable efficiencies of compounds present in the alkaloid extract. More investigations are still needed to determine whether the action of the compounds is synergetic or just the superimposition of the individual effect.

### 4. MATERIALS AND EXPERIMENTAL METHODS

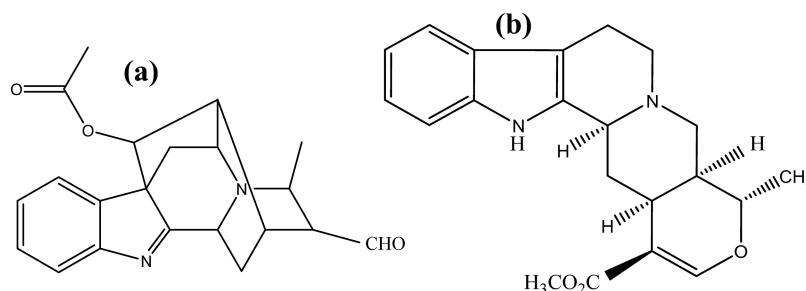
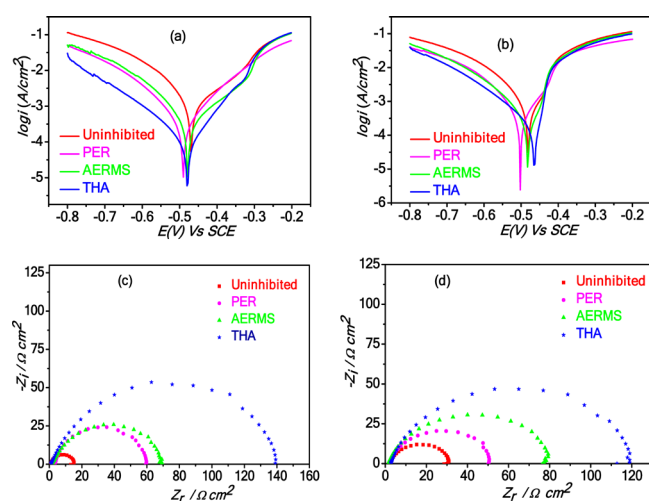
**4.1. Materials and Solutions.** Corrosion tests were performed on a cylindrical C38 steel sample from Tacinas

**Table 7.** EIS Parameters of C38 Steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solutions in the Absence and Presence of KI, AERMS, and KI with AERMS

concentration (mg L <sup>-1</sup> )	$R_{\text{ct}}$ (Ω cm <sup>2</sup> )	$10^{-3} A$ (Ω <sup>-1</sup> s <sup>n</sup> cm <sup>-2</sup> )	$n$	$C_{\text{dl}}$ (μF cm <sup>-2</sup> )	$L$ (H cm <sup>2</sup> )	$R_L$ (Ω cm <sup>2</sup> )	IE (%)
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29.6	1.921	0.8840	620	10.13	139.8	
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KI	90.0	1.253	0.8021	473	2.22	53.3	61
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + AERMS	290.0	0.216	0.8428	84	213.60	1717.0	90
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KI + AERMS	735.0	0.207	0.8012	58	6.16	59.7	96

**Table 8.** Polarization Parameters of C38 Steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solutions in the Absence and Presence of KI, AERMS, and KI with AERMS

concentration (mg L <sup>-1</sup> )	$E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$J_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV/decade)	$-\beta_c$ (mV/decade)	IE (%)
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-481	234	44	53	
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KI	-473	71	34	49	69
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + AERMS	-468	22	46	35	91
0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + KI + AERMS	-466	10	43	50	96

**Figure 9.** Structure of isolated molecules: (a) perakine and (b) tetrahydroalastanine.**Figure 10.** Comparison of the polarization curves and Nyquist diagrams for C38 steel in (a, c) 1 M HCl and (b, d) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the absence and presence of different inhibitors (10 mg/L).

Company (France). Its chemical composition (wt %) was 0.360 C, 0.230 Si, 0.680 Mn, 0.016 S, 0.077 Cr, 0.011 Ti, 0.059 Ni, 0.009 Co, 0.160 Cu, and 98.388 Fe according to the French standard. The C38 steel surface was coated in a polytetrafluoroethylene (PTFE) ribbon, leaving a free circular basal working surface of 0.785 cm<sup>2</sup>. To obtain reproducible results, the working electrode was polished with silicon carbide abrasive papers of different grades (100, 1200, 2500, and 4000) from the most abrasive to the least abrasive. Corrosive solutions (1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) were prepared from commercial solutions of 37% HCl (Scharlau) and 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Scharlau) and distilled water.

**4.2. Extraction of Total Alkaloids from *Rauvolfia macrophylla* Stapf Bark.** RMS barks was harvested at the So'o locality, of Nyong and So'o division, in the center region of Cameroon. The samples were cut into tiny pieces, air dried for 15 days, and finely grounded. The resulting powder was macerated at room temperature for 3 days in a dichloro-methane/methanol (1:1) mixture. The crude extract was obtained by evaporating the solvent, and the total alkaloid

extract was obtained following Pandian's procedure.<sup>3</sup> The Dragendorff's test confirmed the high content of alkaloids in the extract.

**4.3. Electrochemical Measurements.** The electrochemical experiments were performed in a thermostated electrochemical cell with three electrodes: the working electrode was the C38 steel rod, the auxiliary electrode was a platinum wire, and the reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE). These electrodes were connected to an Autolab PGSTAT 12 (EcoChemie) potentiostat/galvanostat controlled by the software FRA (Frequency Response Analysis) for electrochemical impedance measurements, and GPES (General Purpose Electrochemical System) for the open circuit and potentiodynamic polarization experiments.

Before recording the polarization and EIS curves, the working electrode was first immersed in the test solution (acidic solution with or without AERMS) for 3 hours (experimental optimum immersion time required to reach constant potential at a steady-state open circuit).

The polarization curves were recorded by scanning the potential from -800 to -200 mV/SCE at a scan rate of 0.5 mV/s. The inhibitory efficiency (IE) was calculated using eq 4

$$\text{IE} = \left( 1 - \frac{J_{\text{corr(inh)}}}{J_{\text{corr}}} \right) \times 100 \quad (4)$$

where  $J_{\text{corr}}$  (A cm<sup>-2</sup>) and  $J_{\text{corr(inh)}}$  (A cm<sup>-2</sup>) are the corrosion current density in the absence and presence of the inhibitor, respectively.

A voltage amplitude of 10 mV around the open-circuit corrosion potential and a frequency range of 10 kHz to 100 mHz were used for the EIS measurements. The inhibition efficiencies were determined using eq 5

$$\text{IE} = \left( 1 - \frac{R_{\text{ct}}}{R_{\text{ct(inh)}}} \right) \times 100 \quad (5)$$

where  $R_{\text{ct}}$  (Ω cm<sup>2</sup>) and  $R_{\text{ct(inh)}}$  (Ω cm<sup>2</sup>) are the charge transfer resistance in the absence and presence of the inhibitor, respectively.

The capacity of double layer was determined using eq 6



$$C_{dl} = \left( \frac{1}{\omega_{max} R_{ct}} \right) \quad (6)$$

where  $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$  and  $f_{max}$  (Hz) is the frequency corresponding to the maximum value of the imaginary component of the Nyquist curve. Following the model of Helmholtz,<sup>33,47,48</sup> we have

$$C_{dl} = \frac{A \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{e} \quad (7)$$

where  $\epsilon_0$  is the dielectric constant of the adsorbed water, and  $\epsilon$  is the permittivity constant and the thickness of the layer formed.

The study of the influence of the concentration of AERMS was performed in 1 M HCl or 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, while the influence of the temperature was achieved by varying the temperature of the electrolytic solution at the optimum AERMS concentration.

#### 4.4. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy.

The recording of the FTIR spectra of the deposits on the electrode surface after immersion in the corrosive solutions proceeded as follows: the electrode previously polished was immersed for 3 h in the acidic solution in the presence of (or without) the corrosion inhibitor, and the electrode was then removed from the solution and dried for 1 h in open air. The passive layer was then gently removed with a spatula, and the resulted powder used for the preparation of the KBr pellets used for the recording of the FTIR spectra.

**4.5. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) Analysis.** FESEM analysis was used to investigate the surface morphology of C38 steel after immersion in 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions in the absence and presence of AERMS at the optimum concentration for 3 h. FESEM analysis was performed with a Sopra 55 VP field emission scanning microscope.

### ■ ASSOCIATED CONTENT

#### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsomega.9b01076.

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR chemicals shifts of THA and PER, and electrochemical parameters of C38 steel in 1 M HCl and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions in the absence and presence of PER, AERMS, and THA (PDF)

### ■ AUTHOR INFORMATION

#### Corresponding Author

\*E-mail: [nanseu@yahoo.fr](mailto:nanseu@yahoo.fr). Tel: (+237) 670144284. Fax: (+237) 242 23 98 02.

#### ORCID

Charles Peguy Nanseu-Njiki: 0000-0002-6471-1923

#### Notes

The authors declare no competing financial interest.

### ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the support of Agence Universitaire de la Francophonie through the grant AUF-DRACGL-2017-006 and the support of ISP through the grant offered to the African Network of Electroanalytical Chemists (ANEC).

### ■ REFERENCES

- (1) Mourya, P.; Banerjee, S.; Singh, M. M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor. *Corros. Sci.* **2014**, *85*, 352–363.
- (2) Zaferani, S. H.; Sharifi, M.; Zaarei, D.; Shishesaz, M. R. Application of eco-friendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes. A review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 652–657.
- (3) Raja, P. B.; Qureshi, A. K.; Rahim, A. A.; Osman, H.; Awang, K. Neolamarckia cadamba alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl media. *Corros. Sci.* **2013**, *69*, 292–301.
- (4) Garai, S.; Garai, S.; Jaisankar, P.; Singh, J. K.; Elango, A. A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution. *Corros. Sci.* **2012**, *60*, 193–204.
- (5) Rekkab, S.; Zarrok, H.; Salghi, R.; Zarrouk, A.; Bazzi, L.; Hammouti, B.; Kabouche, Z.; Touzani, R.; Zougagh, M. Green corrosion inhibitor from essential oil of *Eucalyptus globulus* (Myrtaceae) for C38 steel in sulfuric acid solution. *J. Mater. Environ. Sci.* **2012**, *3*, 613–627.
- (6) Da Rocha, J. C.; Gomes, J. A. D. C. P.; D'Elia, E. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 2341–2348.
- (7) Singh, A.K.; Mohapatra, S.; Pani, B. Corrosion inhibition effect of Aloe Vera gel: Gravimetric and electrochemical study. *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, *33*, 288–297.
- (8) Aljourani, J.; Raeissi, K.; Golozar, M. A. Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 1836–1843.
- (9) Lebrini, M.; Bentiss, F.; Chihib, N. E.; Jama, C.; Hornez, J. P.; Lagrenée, M. Polyphosphate derivatives of guanidine and urea copolymer: Inhibiting corrosion effect of Armco iron in acid solution and antibacterial activity. *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 2914–2918.
- (10) Bentiss, F.; Lebrini, M.; Vezin, H.; Lagrenée, M. Experimental and theoretical study of 3-pyridyl-substituted 1,2,4-thiadiazole and 1,3,4-thiadiazole as corrosion inhibitors of mild steel in acidic media. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *87*, 18–23.
- (11) Khanra, A.; Srivastava, M.; Rai, M. P.; Prakash, R. Application of Unsaturated Fatty Acid Molecules Derived from Microalgae toward Mild Steel Corrosion Inhibition in HCl Solution: A Novel Approach for Metal–Inhibitor Association. *ACS Omega.* **2018**, *3*, 12369–12382.
- (12) Haque, J.; Srivastava, V.; Chauhan, D. S.; Lgaz, H.; Quraishi, M. A. Microwave-Induced Synthesis of Chitosan Schiff Bases and Their Application as Novel and Green Corrosion Inhibitors: Experimental and Theoretical Approach. *ACS Omega.* **2018**, *3*, S654–S668.
- (13) Odewunmi, N. A.; Umoren, S. A.; Gasem, Z. M. Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *21*, 239–247.
- (14) Bentiss, F.; Lebrini, M.; Lagrenée, M.; Traisnel, M.; Elfarouk, A.; Vezin, H. The influence of some new 2,5-disubstituted 1,3,4-thiadiazoles on the corrosion behaviour of mild steel in 1M HCl solution: AC impedance study and theoretical approach. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 6865–6872.
- (15) Faustin, M.; Maciuk, A.; Salvin, P.; Roos, C.; Lebrini, M. Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1M hydrochloric acid: Electrochemical and phytochemical studies. *Corros. Sci.* **2015**, *92*, 287–300.
- (16) El Hamdani, N.; Fdil, R.; Tourabi, M.; Jama, C.; Bentiss, F. Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *357*, 1294–1305.
- (17) Pereira, S. S. D. A. A.; Pêgas, M. M.; Fernández, T. L.; Magalhães, M.; Schöntag, T. G.; Lago, D. C.; de Senna, L. F.; D'Elia, E. Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corros. Sci.* **2012**, *65*, 360–366.

- (18) Ebenso, E. E.; Oguzie, E. E. Corrosion inhibition of mild steel in acidic media by some organic dyes. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 2163–2165.
- (19) Hu, K.; Zhuang, J.; Ding, J.; Ma, Z.; Wang, F.; Zeng, X. Influence of biomacromolecule DNA corrosion inhibitor on carbon steel. *Corros. Sci.* **2017**, *125*, 68–76.
- (20) Qiang, Y.; Zhang, S.; Tan, B.; Chen, S. Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution. *Corros. Sci.* **2018**, *133*, 6–16.
- (21) Amin, M. A.; Ibrahim, M. M. Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by a newly synthesized glycine derivative. *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 873–885.
- (22) Bentiss, F.; Jama, C.; Mernari, B.; Attari, H. E.; Kadi, L. E.; Lebrini, M.; Traisnel, M.; Lagrenée, M. Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4-amino-1,2,4-triazole in normal hydrochloric acid medium. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 1628–1635.
- (23) Pournazari, S.; Moayed, M. H.; Rahimizadeh, M. In situ inhibitor synthesis from admixture of benzaldehyde and benzene-1,2-diamine along with FeCl<sub>3</sub> catalyst as a new corrosion inhibitor for mild steel in 0.5M sulphuric acid. *Corros. Sci.* **2013**, *71*, 20–31.
- (24) Shabani-Nooshabadi, M.; Ghandchi, M. S. Santolina chamaecyparissus extract as a natural source inhibitor for 304 stainless steel corrosion in 3.5% NaCl. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *31*, 231–237.
- (25) Li, L.; Zhang, X.; Lei, J.; He, J.; Zhang, S.; Pan, F. Adsorption and corrosion inhibition of Osmanthus fragran leaves extract on carbon steel. *Corros. Sci.* **2012**, *63*, 82–90.
- (26) Li, X.; Deng, S.; Fu, H. Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by bamboo leaf extract. *Corros. Sci.* **2012**, *62*, 163–175.
- (27) El-Etre, A. Y. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *314*, 578–583.
- (28) Lebrini, M.; Robert, F.; Roos, C. Alkaloids extract from Palicourea guianensis plant as corrosion inhibitor for C38 steel in 1 M hydrochloric acid medium. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 847–859.
- (29) Chevalier, M.; Robert, F.; Amusant, N.; Traisnel, M.; Roos, C.; Lebrini, M. Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from Aniba rosaeodora plant: Electrochemical, phytochemical and XPS studies. *Electrochim. Acta* **2014**, *131*, 96–105.
- (30) Chevalier, M.; Roos, C.; Tomi, F.; Sutour, S.; Lebrini, M. Corrosion inhibition of C38 steel in 1M HCl media by alkaloidic extract from Xylopia frutescens amazonian tree. *ECS Trans.* **2015**, *64*, 1–28.
- (31) Lebrini, M.; Robert, F.; Lecante, A.; Roos, C. Corrosion inhibition of C38 steel in 1M hydrochloric acid medium by alkaloids extract from Oxandra asbeckii plant. *Corros. Sci.* **2011**, *53*, 687–695.
- (32) Bruneton, J. *Pharmacognesie, Phytochimie et plantes médicinales*. 2nd ed.; Techniqueset Documentation: Lavoisier, 1993.
- (33) Outirite, M.; Lagrenée, M.; Lebrini, M.; Traisnel, M.; Jama, C.; Vezin, H.; Bentiss, F. ac impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 1670–1681.
- (34) Dutta, A.; Saha, S. K.; Adhikari, U.; Banerjee, P.; Sukul, D. Effect of substitution on corrosion inhibition properties of 2-(substituted phenyl) benzimidazole derivatives on mild steel in 1 M HCl solution: A combined experimental and theoretical approach. *Corros. Sci.* **2017**, *123*, 256–266.
- (35) Ossai, C. I.; Boswell, B.; Davies, I. J. Pipeline failures in corrosive environments – A conceptual analysis of trends and effects. *Eng. Fail. Anal.* **2015**, *53*, 36–58.
- (36) Dieter, L. *Corrosion et Chimie de surface des métaux*; Alden Press: Oxford, 1993.
- (37) Yildiz, R. An electrochemical and theoretical evaluation of 4,6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions. *Corros. Sci.* **2015**, *90*, 544–553.
- (38) Soltani, N.; Tavakkoli, N.; Khayatkashani, M.; Jalali, M. R.; Mosavizade, A. Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of Salvia officinalis leaves. *Corros. Sci.* **2012**, *62*, 122–135.
- (39) Putilova, I. K.; Balezin, S. A.; Barasanik, Y. P. *Metallic Corrosion Inhibitor*; Pergamon Press: Oxford, 1960.
- (40) Banerjee, S.; Srivastava, V.; Singh, M. M. Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. *Corros. Sci.* **2012**, *59*, 35–41.
- (41) Bentiss, F.; Lebrini, M.; Traisnel, M.; Lagrenée, M. Synergistic effect of iodide ions on inhibitive performance of 2,5-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,4-thiadiazole during corrosion of mild steel in 0.5 M sulfuric acid solution. *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39*, 1399–1407.
- (42) Li, X.; Deng, S.; Fu, H.; Xie, X. Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution. *Corros. Sci.* **2014**, *78*, 29–42.
- (43) Mourya, P.; Singh, P.; Rastogi, R. B.; Singh, M. M. Inhibition of mild steel corrosion by 1,4,6-trimethyl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonitrile and synergistic effect of halide ion in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *380*, 141–150.
- (44) Lebrini, M.; Traisnel, M.; Lagrenée, M.; Mernari, B.; Bentiss, F. Inhibitive properties, adsorption and a theoretical study of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles as corrosion inhibitors for mild steel in perchloric acid. *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 473–479.
- (45) Sheludko, Y.; Gerasimenko, I.; Kolshorn, H.; Stöckigt, J. New alkaloids of the sarpagine group from Rauvolfia serpentina hairy root culture. *J. Nat. Prod.* **2002**, *65*, 1006–1010.
- (46) Gao, Y.; Zhou, D.S.; Hai, P.; Li, Y.; Wang, F. Hybrid monoterpenoid indole alkaloids obtained as artifacts from Rauvolfia tetraphylla. *J. Nat. Prod.* **2015**, *5*, 247–253.
- (47) Ostovari, A.; Hoseinie, S. M.; Peikari, M.; Shadizadeh, S. R.; Hashemi, S. J. Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone, Gallic acid,  $\alpha$ -D-Glucose and Tannic acid). *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 1935–1949.
- (48) Bentiss, F.; Lebrini, M.; Chihib, N. E.; Abdalah, M.; Jama, C.; Lagrenée, M.; Al-Deyab, S. S.; Hammouti, B. Heat Treatment Effect of Polyphosphate Derivatives of Guanidine and Urea Copolymer on the Corrosion Inhibition of Armco Iron in Acid Solution and Antibacterial Properties. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 3947–3958.





## A comparative study using solution analysis, electrochemistry and mass change for the inhibition of carbon steel by the plant alkaloid Voacangine

**Bertrand Ngouné**, Martin Pengou, Charles Peguy Nanseu-Njiki & Emmanuel Ngameni


To cite this article: Bertrand Ngouné, Martin Pengou, Charles Peguy Nanseu-Njiki & Emmanuel Ngameni (2019): A comparative study using solution analysis, electrochemistry and mass change for the inhibition of carbon steel by the plant alkaloid Voacangine, Corrosion Engineering, Science and Technology, DOI: [10.1080/1478422X.2019.1700654](https://doi.org/10.1080/1478422X.2019.1700654)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/1478422X.2019.1700654>

 View supplementary material 

 Published online: 09 Dec 2019.

 Submit your article to this journal 

 View related articles 

 View Crossmark data 



## A comparative study using solution analysis, electrochemistry and mass change for the inhibition of carbon steel by the plant alkaloid Voacangine

Bertrand Ngouné <sup>a</sup>, Martin Pengou <sup>a,b</sup>, Charles Peguy Nansu-Njiki <sup>a</sup> and Emmanuel Ngameni<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Science, University of Yaoundé I, Yaoundé, Cameroon; <sup>b</sup>Faculty of Science, University of Maroua, Maroua, Cameroon

### ABSTRACT

In this work, the plant alkaloid Voacangine, isolated from the bark of *Tabernaemontana contorta*, was examined as a corrosion inhibitor for steel in 1 M hydrochloric acid. The study was carried out using a comparative approach where several independent methods (spectroscopic solution analysis, electrochemical impedance, potentiodynamic polarisation and mass loss measurements) were performed in order to strengthen the validity of the results. All the findings revealed to be in close agreement with each other. Voacangine was determined to be a mixed corrosion inhibitor and to closely follow Langmuir-type adsorption onto active corrosion sites on the metal surface. The maximal inhibition efficiency was 90% which is lower than other comparable species. This deficiency was ascribed to the presence of a basic nitrogen group causing a degree of steric hindrance for the adsorption.

### ARTICLE HISTORY

Received 21 November 2019  
Accepted 28 November 2019

### KEYWORDS

Adsorption; corrosion inhibitor; Voacangine molecules; metal/solution interface; solution analysis

### Introduction

The complexity of corrosion requires the use of a very large number of experimental methods in order to estimate the corrosion rate and its mechanism. Mass loss has been used by Mourya et al. [1] and Singh et al. [2], to evaluate the corrosion rate ( $C_R$ ) and estimate the inhibition efficiency ( $\eta$ ). To perform mass loss method, it is necessary to completely stop the reaction, finely polish the sample and then weigh. Furthermore, only 0.1 mg is used for mass measurement [3] because the sensitivity of weight loss measurement is limited. Owing to the aforementioned reasons, the spectroscopic solution analysis is identified as an important tool for overcoming some difficulties of mass loss. With this method, it is possible to follow up the corrosion evolution of the steel over time without interrupting the reaction or destroying the coating protection on the surface [4]. Spectroscopic solution analysis is important in corrosion research, in the field of engineering and in industries involving the electrochemical process. Indeed, it was used to characterise synthesised compound [5], to study the kinetics of the corrosion of aluminium in orthophosphoric acid aqueous solution [4], to reveal the polar functions of the constituents of the extract [6]. Despite these previous uses and the multiple advantages, to the best of our knowledge, spectroscopic solution analysis has never been used to evaluate the effectiveness of an inhibitor and to determine the corrosion rate.

To ensure the sustainability of the metal in acid solution, many organic inhibitors containing heteroatoms such as nitrogen, sulphur, phosphorus or oxygen have been tested. The known toxic effects of most synthetic organic inhibitors and restrictive environmental regulations have now made some researchers to focus on the need to develop non-hazardous and environmentally benign natural products as green corrosion inhibitors [7]. More recently, Ngouné et al. [8]

and Faustin et al. [9] reported that by using an alkaloid molecule (pure isolated compounds) to protect metal against corrosion in acid solution, it was possible to demonstrate with precision the mechanism of corrosion inhibition. In addition, one can consider that the alkaloid containing the steric hindrance of the basic nitrogen is largely underestimated and still needs to be examined.

In this work, the spectrophotometric analysis of the corrosion rate of C38 steel in 1 M HCl solution was applied for the first time. A natural isolated alkaloid with a steric hindrance of basic nitrogen (Voacangine) was used to achieve this study. The inhibition activity and the mechanism of corrosion inhibition of Voacangine were performed using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarisation, mass loss measurements and spectroscopic analysis. The comparative study of inhibition efficiencies obtained from different methods was performed. Based on the experimental analysis and the chemical composition of the corrosive solution, the inhibition process by the Voacangine was finally discussed.

### Materials and experimental methods

#### Materials and solution

The C38 steel was procured from Tacinas Company, France. Its chemical composition (wt-%) is 0.360 C; 0.230 Si; 0.680 Mn; 0.016 S; 0.077 Cr; 0.011 Ti; 0.059 Ni; 0.009 Co; 0.160 Cu and Fe remaining. The specimen working electrode used is a cylindrical rod having a diameter of 1 cm. Its surface was coated in a polytetrafluoroethylene ribbon exposing a free circular surface area of 0.785 cm<sup>2</sup> for the electrochemical tests. The exposed area of the working electrode was subsequently polished with silicon carbide abrasive paper of different qualities (100, 1200, 2500 and 4000) from the

most abrasive to the least one, cleaned by distilled water and ethanol. The corrosive solution was prepared from a commercial solution of 37% HCl (Scharlau) and distilled water. In an attempt to develop an inhibitor for strongly acidic media and compare the results with those obtained in the literature, the investigations were carried out in 1 M HCl. All the experiments were performed under non-stirred and naturally aerated conditions ( $30 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

### Electrochemical measurements

The electrochemical studies were carried out using an Autolab PGSTAT 12 (EcoChemie) potentiostat/galvanostat controlled by the software frequency response analysis for electrochemical impedance measurements, and general-purpose electrochemical system for the open circuit and potentiodynamic polarisation experiments. A conventional three-electrode system was used for these electrochemical experiments. The working electrode was a C38 steel rod, the auxiliary electrode was a platinum (Pt) wire and the reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE). All the experiments were performed in a thermostated electrochemical cell: the experimental optimum immersion time of the working electrode in the test solution required to reach constant potential at open circuit was 2 h. AC impedance measurements were conducted out at potential amplitude of 10 mV, peak-to-peak (AC signal) in open-circuit and the frequency ranging from 10 kHz to 0.1 Hz. The ZSimpWin 3.21 software was used to fit the EIS data, by which the equivalent electrical circuit and parameters were obtained. The impedance results obtained are represented by Bode plots. The inhibition efficiency ( $\eta$ ) was calculated as [8]:

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{R_{ct}}{R_{ct(\text{inh})}}\right) \times 100 \quad (1)$$

where  $R_{ct}$  ( $\Omega \text{ cm}^2$ ) and  $R_{ct(\text{inh})}$  ( $\Omega \text{ cm}^2$ ) are the charge transfer resistance in the absence and presence of the inhibitor, respectively.

The polarisation curves are established by scanning the electrode potential from  $-800$  to  $-200$  mV vs SCE at a scan rate of  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$ . The values of corrosion current density ( $i_{\text{corr}}$ ) were obtained following the Tafel extrapolation method described by Faustin et al. [9]. The  $\eta$  values were determined from Equation (2) [8]:

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{i_{\text{corr}(\text{inh})}}{i_{\text{corr}}}\right) \times 100 \quad (2)$$

where  $i_{\text{corr}}$  ( $\text{A cm}^{-2}$ ) and  $i_{\text{corr}(\text{inh})}$  ( $\text{A cm}^{-2}$ ) are the corrosion current densities in the absence and presence of the inhibitor, respectively. EC-Lab 10.40 demo software was used for the analysis of Tafel data. In order to obtain reproducible and reliable results, experiments were repeated three times under the same experimental conditions.

### Spectroscopic solution analysis

The ultimate aim of this study is to provide guidance for monitoring the steel sustainability in acid solution without destroying the coating protecting at the surface and using solution analysis. Spectrophotometric analysis was performed to determine the quantity of  $\text{Fe}^{2+}$  ions in the residual solution.

This study was undertaken using Genesys 10S UV-vis Spectrophotometer. To succeed, a previously polished electrode was used to this effect, the immersion time being fixed at 2 h. The absorbance ( $A$ ) of the  $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$  complex obtained obeys the Beer-Lambert law:

$$A = \log(I/I_0) = \varepsilon l C, \quad (3)$$

where  $C$  is the concentration of  $[\text{Fe}(\text{O-phen})_3]^{2+}$ ;  $l$  is the thickness of the solution and  $\varepsilon$  is the extinction molar coefficient. The absorbance of the solution for the calibration curve is measured at 510 nm representing the maximum adsorption wavelength of Ortho  $[\text{Fe}(\text{O-phen})_3]^{2+}$  complex. For this to be achieved, we added successively: 0.5 mL of the  $\text{Fe}^{2+}$  solution; 0.5 mL of  $10^{-2}$  M hydroxylamine and, finally, 1 mL of  $10^{-2}$  M O-Phen solution. The calibration solutions prepared from the Morh salt gave rise to a calibration curve  $A = f(C)$  displayed in Figure 1.

The validity of Beer-Lambert law was confirmed based on the absorbance linearity versus concentration plot (Figure 1) which provided a correlation factor (0.9984) close to unity. Thus, the calibration curve  $A = f(C)$  makes it possible to measure the absorbance of unknown solutions, deduce their concentration and the corresponding mass. The  $C_R$  in  $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  was calculated using Equation (4) [10]:

$$C_R = \frac{\Delta W}{s \times t} \quad (4)$$

where  $\Delta W$  is the average mass loss (mg),  $s$  is the surface area of specimens ( $\text{cm}^2$ ) and  $t$  the exposure time (h). The  $\eta$  is calculated according to Equation (5) [11]:

$$\eta(\%) = (1 - C_{R_{\text{inh}}}/C_o) \times 100 \quad (5)$$

$C_o$  and  $C_{R_{\text{inh}}}$  are the corrosion rate without and with inhibitor, respectively.

### Mass loss analysis

Mass loss analysis was performed without and with several concentrations of Voacangine using scales sensitive to 1/10 mg Genius brand Sartorius. Before the immersion in the test solution, the samples were finely polished, cleaned with ethanol and distilled water, air dried and then weighted. Subsequently, the samples were immersed in 1 M HCl solution without and with several concentrations of Voacangine for

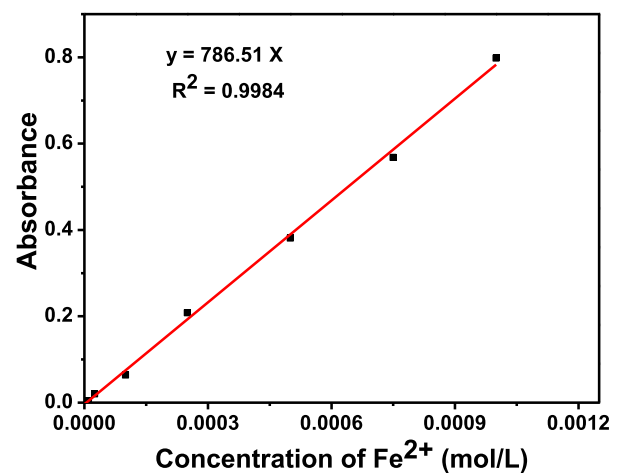


Figure 1. The calibration curve for determining the concentration of iron (II).

24 h. The obtained results of the mass loss experiments are the mean of three runs. The  $\eta$  was determined as [12]:

$$\eta(\%) = \left( \frac{m_o - m}{m_o} \right) \times 100 \quad (6)$$

where  $m_o$  and  $m$  are the mass loss of the samples in the absence and presence of inhibitor, respectively.

## Results and discussion

### Voacangine compound

Voacangine isolation and characterisation were performed according to the procedure described in the supporting information. Its chemical structure is presented in Figure 2.

Voacangine is an indole alkaloid in which the presence of the nitrogen atom in an indole ring maintains the aromatic system. The indole ring is able to form hydrogen bonds through the N-H moiety and  $\pi$ - $\pi$  stacking or cation- $\pi$  interactions, via the aromatic moiety [13]. In acidic solutions, the protonated form can electrostatically adsorb on the steel surface and protect it. The adsorption capacity of Voacangine is related to the reactivity of free doublets of heteroatoms (nitrogen and oxygen atoms) and aromatic rings which are the probably centres for the establishment of adsorption [8]. However, the steric hindrance of the basic nitrogen of Voacangine may be a handicap for its quantitative adsorption on the metal surface.

### Effect of Voacangine on inhibition efficiency

#### Open-circuit potential

Before EIS and potentiodynamic polarisation experiments, the variation in the open circuit potential (OCP) of C38 steel with the time in 1 M HCl solution in the absence and presence of inhibitor was performed. Successful results were obtained after 2 h and are presented in Figure 3.

It is illustrated from Figure 3 that the curves follow the same trend after 2 h of immersion. The rapid increase in OCP to anodic values at the beginning of the reaction can be attributed to abundant corrosive activity. The potential stability is explained by the modification of the metal-solution interface. The addition of inhibitor quantitatively shifts the OCP to noble values than those in the uninhibited solution [14]. At the end of 2 h, all the OCP values measured are confined in a range between [-0.548; -0.513] V/SCE. This suggests a possible modification of the steel surface by the molecular adsorption on the electrode surface. This behaviour is close to those by several authors [15,16].

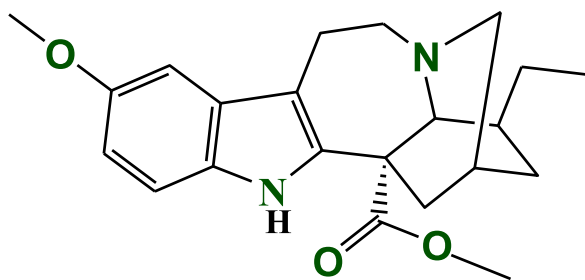


Figure 2. The chemical structure of Voacangine.

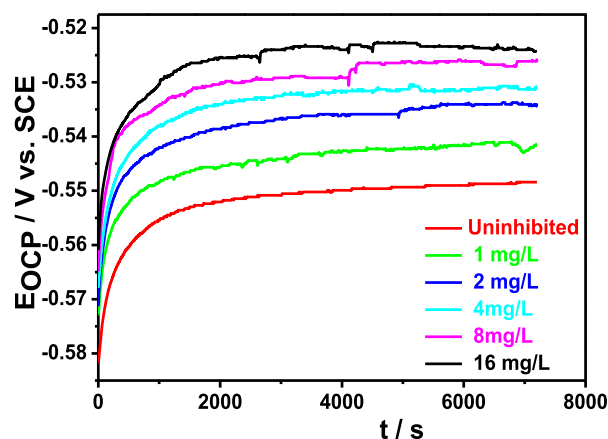


Figure 3. OCP curve for C38 steel in 1 M HCl solution with different concentrations of inhibitor.

### Electrochemical impedance spectroscopy

Inhibition activity and the mechanism of corrosion inhibition were studied using EIS. Figure 4 shows the Bode (modulus and phase-angle) plots for C38 steel in 1 M HCl solution in the absence and presence of Voacangine.

It is observed from Figure 4(a,b) that the plots remain identical despite the addition of the inhibitor. This fact clearly indicated that the mechanism of the corrosion process remains unchanged. According to the shape of Figure 4(a), the corrosion inhibitors affected the double layer capacitance in the same way. It also shows that higher amounts of the inhibitor increase the interfacial impedance. The single narrow peaks in the phase-angle plots (Figure 4(b)) suggested a single time constant for the corrosion process on the metal-solution interface. The increase in the peak heights indicates a more capacitive response of the interface due to the presence of Voacangine molecules at the electrode interface [17]. The best equivalent circuit that matches the experimental data of the Nyquist plots is presented in Figure 5.

Where  $R_s$  represents the electrolyte resistance,  $R_{ct}$  is the charge transfer resistance; CPE represents the constant phase element. Chi-square ( $\chi^2$ ) is used to evaluate the precision of the fitted data. The low values indicate good agreement fitted data with the experimental data.

The CPE impedance is defined as [18]:

$$Z_{CPE} = Y_o^{-1} (i\omega)^{-n}, \quad (7)$$

where  $Y_o$  is the CPE constant,  $\omega (2\pi f_{max})$  is the angular frequency,  $i$  is the imaginary number and  $n$  is an exponent related to the phase shift and can be used as a measure of surface variety or heterogeneity. The value of  $n$  lies between 0 and 1 and represents the extent of deviation from the ideal behaviour.

The capacitance values of the double layer,  $C_{dl}$ , could be calculated by Equation (8) with the CPE data [19].

$$C_{dl} = (Y_o R_{ct}^{1-n})^{1/n}. \quad (8)$$

The parameters obtained from the fitting of impedance curves are presented in Table 1.

The change in  $n$  values can be related to the gradual modification of steel surface by the adsorbed inhibitor. It is also observed in Table 1 that when Voacangine concentration increases, the obtained values of  $R_{ct}$  increase while those of  $Y_o$  and  $C_{dl}$  decrease. These results confirm molecular adsorption on the surface of the metal, probably due to the  $\pi$  electron  $\mu$

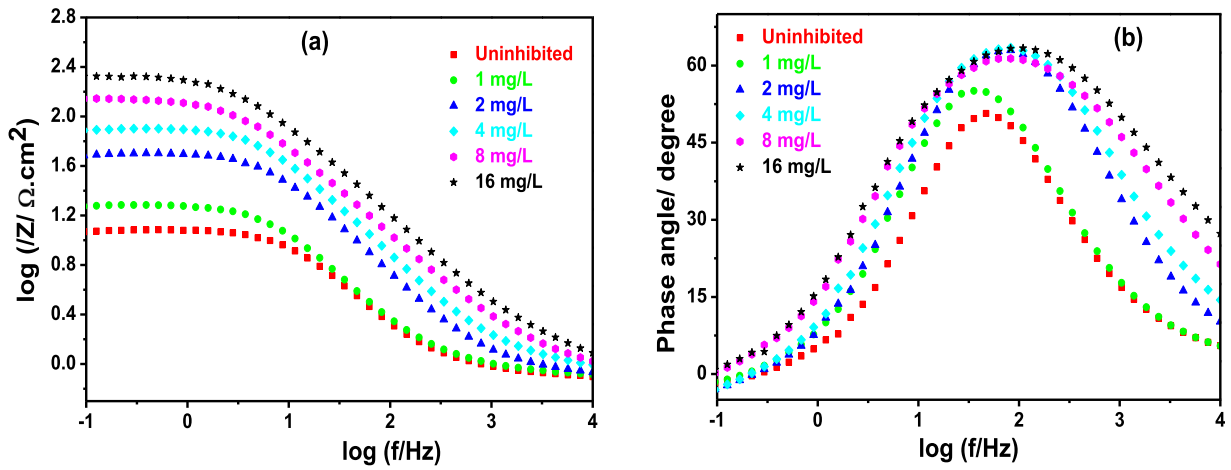


Figure 4. (a, b) Bode plots for C38 steel in 1 M HCl in the absence and presence of different concentrations of Voacangine.

aromatic rings and the pair of electrons isolated on the nitrogen atom and oxygen. These molecules develop a barrier for mass and charge transfer. They reduce the active sites susceptible to corrosion attack and provides significant protection against metal dissolution [20]. According to the Helmholtz model, the change in  $C_{dl}$  may be due to a growth of the Helmholtz layer following Equation (9) [21]:

$$C_{dl} = \frac{A \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{e}, \quad (9)$$

where  $A$  is the surface area of the electrode,  $\epsilon_0$  the dielectric constant of the adsorbed water;  $\epsilon$  the permittivity constant and  $e$  the thickness of the layer formed. Indeed, as the thickness of the layer formed grows, the rate of the charge transfer becomes slower due to greater resistance as indicated by  $R_{ct}$ .

#### Potentiodynamic polarisation measurements

Potentiodynamic polarisation curves for C38 steel in 1 M HCl in the absence and presence of the inhibitor was recorded (Figure 6). The experiment was performed under similar experimental conditions as the previous studies in order to compare the inhibition efficiencies.

The values of current density ( $i_{corr}$ ), corrosion potential ( $E_{corr}$ ), and cathodic and anodic slopes ( $\beta_a$  and  $\beta_c$ ) were obtained by the extrapolation of linear Tafel method and recorded in Table 2.

As expected from Figure 6, when the inhibitor is added in 1 M HCl solution, both the anodic and cathodic current densities have decreased as compared to the uninhibited. However, this decrease is not proportional to the concentration because as the concentration doubles, the distance between the polarisation curves remains approximately identical. The decrease current density suggests that the active sites of C38 steel were considerably blocked by adsorbed Voacangine

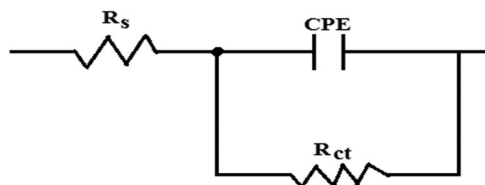


Figure 5. The equivalent circuit used to fit the EIS data for Voacangine in 1 M HCl.

molecules and hence, the fraction of active sites ( $\theta$ ) enhanced gradually [9]. As could be seen in Table 2, there is no specific relation between  $E_{corr}$  and the Voacangine concentration given that the corrosion potential of C38 steel is shifted cathodically (5 mV) and anodically (9 mV) compared to the uninhibited steel. Thus, the Voacangine acts as a mixed-type inhibitor. Another important feature is that the adsorbed molecules were produced on the metal–solution interface, hindering the oxidant reduction and the metal oxidation by forming a resistance on the steel electrode. When  $\beta_c$  and  $\beta_a$  values are compared, it appears that  $\beta_a$  decreased in the presence of Voacangine while  $\beta_c$  remains almost the same. Therefore, it may be inferred that the inhibitor influences the kinetics of steel dissolution probably through some other mechanism of adsorption [11]. The charge transfer between the C38 steel and the solution is considerably compromised by the addition of Voacangine. After 8 mg L<sup>-1</sup> of Voacangine, the increase in  $\eta$  (%) becomes less important. This notable behaviour led to the consideration of 8 mg L<sup>-1</sup> as the optimal concentration.

#### Spectroscopic solution analysis and comparison of the inhibition efficiencies obtained from different methods

To confirm the formation of  $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]^{2+}$  complex and evaluate the quantity of iron in the solution, UV–vis absorption spectra of the solution containing different concentrations of inhibitor after the steel immersion were recorded. Figure 7 shows the UV–vis spectra and the  $C_R$  (mg

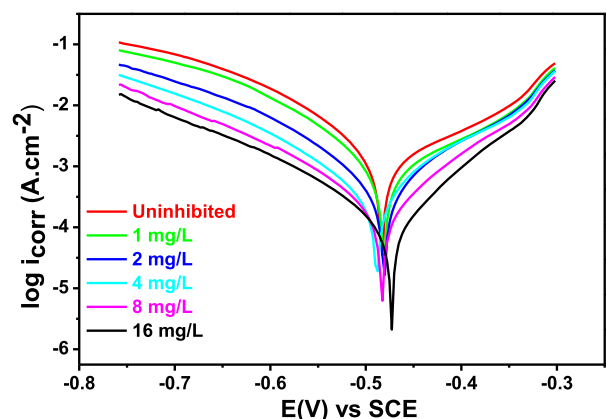


Figure 6. Polarisation curves for C38 steel obtained in 1 M HCl at different concentrations of Voacangine.

**Table 1.** Electrochemical impedance parameters for C38 steel in 1 M HCl in the absence and presence of Voacangine.

Concentration	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$n$	$Y_o$ ( $\mu\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$ )	$f_{max}$ (Hz)	$C_{dl}$ ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$\chi^2$	$\eta$ (%)
1 M HCl	22.5	0.8904	990	11.51	610	0.00097	–
Voacangine ( $\text{mg L}^{-1}$ )							
1	53.1	0.8795	628	8.69	394	0.00085	57
2	92.6	0.8370	618	4.94	353	0.00244	76
4	117.9	0.8516	551	3.72	342	0.00157	81
8	169.7	0.8446	355	3.72	212	0.00256	87
16	224.8	0.7739	411	2.81	205	0.00225	90

**Table 2.** Potentiodynamic parameters for C38 steel in 1 M HCl without and with different concentrations of Voacangine.

Concentration	$-E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	$-\beta_c$ (mV/decade)	$\beta_a$ (mV/decade)	$\eta$ (%)
1 M HCl	482	1028	84	144	–
Voacangine ( $\text{mg L}^{-1}$ )					
1	480	667	83	127	35
2	481	381	92	94	63
4	487	229	88	71	78
8	482	149	89	78	86
16	471	94	98	70	90

$\text{cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) of C38 steel exposed in 1 M HCl as a function of Voacangine concentration.

The absorbance decreased gradually with increasing Voacangine concentration, as observed in Figure 7(a). This is due to a decrease in  $\text{Fe}^{2+}$  ions in the solution. The broadband at about 510 nm corresponded to  $n \rightarrow \pi^*$  indicating that  $N$  interacted with  $\text{Fe}^{2+}$  to form a  $[\text{Fe}(\text{O-phen})_3]^{2+}$  complex. The absorbance values recorded at 510 nm (maximum adsorption wavelength of the  $\text{Fe}^{2+}$  ions) made it possible to represent the corrosion rate as a function of the inhibitor concentration (Figure 7(b)). The obtained curve reveals that the corrosion rate substantially decreases to 0.183 at 0.034  $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  with the addition of Voacangine to acid solution. This is due to the progressive formation of poorly conducting film of the inhibitor at metal electrolyte interface. It influences the kinetics of both the steel dissolution and the hydrogen evolution reactions according to the polarisation curves. The small variation observed after 8  $\text{mg L}^{-1}$  of Voacangine can be explained by the saturation of the corrosion sites caused by electrode surface covering. Comparisons of the inhibition efficiencies obtained from different methods are presented in Figure 8.

The optimal inhibition efficiency of about 86% is obtained for 8  $\text{mg L}^{-1}$  of Voacangine from all method. This value was slightly lower compared to other inhibition efficiencies

obtained with certain alkaloids found in the literature [8,22]. This might be due to the more pronounced steric hindrance of the basic nitrogen atom in the chemical structure [8]. Interestingly, the inhibition efficiency calculated from spectroscopic solution analysis showed the same trend with a change in concentration as those exhibited by EIS, mass loss and Tafel measurements: it increases with the concentration of Voacangine in acid solution. Therefore, the inhibition efficiency does not depend on the measurement method but probably on the chemical nature of the inhibitor and the electrolyte composition. Based on the obtained results, the spectroscopic solution analysis can be associated with other corrosion study methods to follow the corrosion evolution of steel over time without interrupting the reaction or destroying the coating protecting on the metal surface. This method may be used in the case of localised corrosion study.

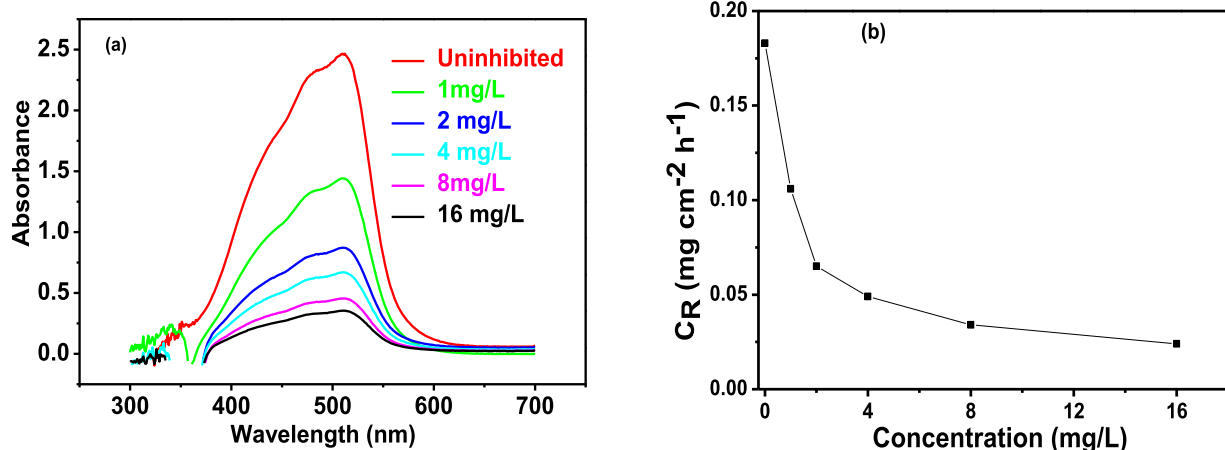
The previous results showed that Voacangine is a good corrosion inhibitor no matter the technique used. However, to appreciate the adsorption type that accompanies this efficiency, we will refer to the adsorption isotherm.

### Adsorption isotherm

Adsorption isotherms provide basic information on the interactions between organic compounds metal surface and the spatial distribution of the inhibitor on the metal surface. The Langmuir adsorption isotherm describes the fraction of the surface that is covered by adsorbent molecules at a particular temperature and pressure of adsorbate.

The fraction of active sites ( $\theta$ ) was determined at a given inhibitor concentration and these experimental data fitted using the well known linearised Langmuir model [23]:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (10)$$

**Figure 7.** UV-visible spectra (a) and corrosion rate (b) of corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl in the absence and presence of inhibitor.



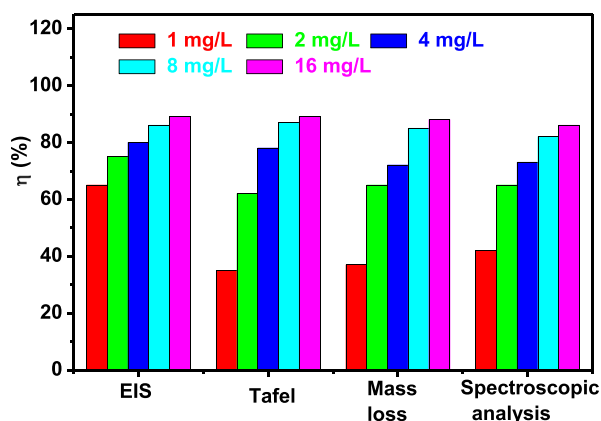


Figure 8. Inhibition efficiencies obtained by different methods.

where  $K_{ads}$  is the Langmuir adsorption equilibrium constant describing the adsorption/desorption equilibrium for each reactant in contact with a surface;  $C_{inh}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) the concentration of the inhibitor.  $K_{ads}$  was deduced from the reciprocal of the intercept of the straight isotherm line. For this to be achieved, the following values of  $(\theta)$  obtained from Nyquist plot at different Voacangine concentrations were used. The  $C_{inh}/\theta$  versus  $C_{inh}$  plot is shown in Figure 9.

The plot is linear with a correlation coefficient close to unity (0.9997) implying that the adsorption of Voacangine molecules onto the electrode surface follows the Langmuir isotherm. Hence, there are no interactions between the adsorbed Voacangine molecules or the modifications of the steel surface by the adsorption. Similarly, the adsorption sites are equivalent and may have the same unit of occupation [24,25].

According to  $K_{ads}$  values, the standard free energy of adsorption ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) for Voacangine system at  $30^{\circ}\text{C}$  is given by the formula [26].

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(C_{H_2O} \cdot K_{ads}) \quad (11)$$

where  $C_{H_2O}$  ( $C_{H_2O} = 1000 \text{ g L}^{-1}$ ) is the water concentration,  $T$  (K) the temperature and  $R$  ( $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) the gas constant.

The obtained value  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  is  $-35.76 \text{ kJ mol}^{-1}$ , which is close to  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  than  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The negative value refers to the spontaneity of the adsorption process and the stability of the adsorbed layer on the metal surface. According to Saleh et al. [26], the inhibitor adsorption on

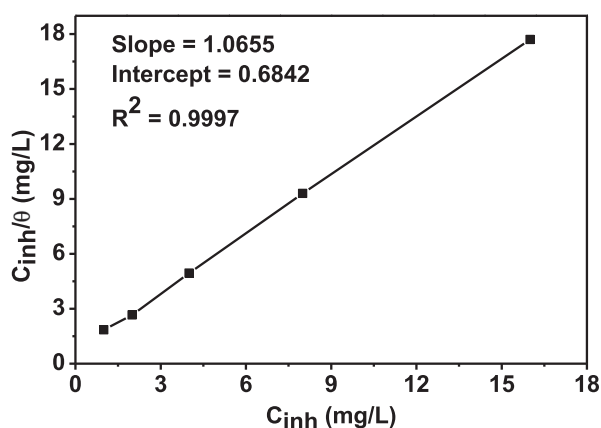


Figure 9. Langmuir adsorption plot for C38 steel corrosion inhibition in 1 M HCl at different Voacangine concentrations.

the steel surface is mainly through chemical adsorption. This type of adsorption is characterised by the involvement of chemical bonds between the Voacangine molecules and the steel surface.

### Inhibition mechanism

The availability of basic nitrogen atom plays a decisive role in the corrosion inhibition mechanism. This mechanism involves the blocking of C38 steel surface by Voacangine molecules via the Langmuir isotherm model based on the assumption that all the adsorption sites are equivalent and that the particle binding occurs independently on nearly all the sites whether occupied or not [7,27]. The adsorption at the metal surface can be achieved in two different ways: first, the  $\text{Cl}^-$  ions are greatly accumulated and adsorbed at the metal–solution interface, which creates negative adsorption sites favourable to cations adsorption. Undoubtedly, the Voacangine molecules are adsorbed via electrostatic attraction between the positively charged protonated nitrogen atom and negatively charged C38 steel surface, due to the adsorption of  $\text{Cl}^-$ . The second way is the adsorption of Voacangine molecules on the metal surface via donor–acceptor interactions between the  $\pi$  electrons of aromatic rings and the vacant ‘d’ orbitals of iron surface atoms [28]. Corrosion inhibition of C38 steel is justified by the stabilisation of the film of Voacangine molecules formed on the steel surface.

### Conclusions

The present work reports the investigation of corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl by Voacangine molecules using spectroscopic solution analysis, mass loss and electrochemical measurement. From the suitable obtained results, it is worthwhile mentioning that:

- (1) Voacangine is a good corrosion inhibitor despite the more pronounced steric hindrance of the basic nitrogen. The maximal  $\eta$  of 90% was achieved with  $16 \text{ mg L}^{-1}$  Voacangine at  $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .
- (2) Voacangine acts as a mixed inhibitor and the adsorption process follows the Langmuir adsorption isotherm.
- (3) The adsorption of inhibitor on the metal surface is spontaneous and the layer formed is stable. The Voacangine molecules are chemically adsorbed on the electrode surface and enhance the sustainability of C38 steel in 1 M HCl.
- (4) The values of the inhibition efficiencies determined using the spectroscopic solution analysis agree with those obtained using mass loss and electrochemical methods confirming the  $\eta$  does not depend on the measurement methods.

### Acknowledgement

The authors acknowledged the support of Agence Universitaire de la Francophonie through the grant AUF-DRACGL-2017-006 (Prof C.P. Nansou) and the support of ISP through the grant offered to the African Network of Electroanalytical Chemists (ANEC).

### Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

## ORCID

Bertrand Ngouné  <http://orcid.org/0000-0002-6471-1923>

Martin Pengou  <http://orcid.org/0000-0002-5651-4938>

Charles Peguy Nanseu-Njiki  <http://orcid.org/0000-0002-6948-3245>

## References

- [1] Mourya P, Singh P, Rastogi RB, et al. Inhibition of mild steel corrosion by 1,4,6-trimethyl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carbonitrile and synergistic effect of halide ion in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Appl Surf Sci.* 2016;380:141–150.
- [2] Singh AK, Mohapatra S, Pani B. Corrosion inhibition effect of aloe vera gel: gravimetric and electrochemical study. *J Ind Eng Chem.* 2016;33:288–297.
- [3] Anupama KK, Ramya K, Joseph A. Electrochemical and computational aspects of surface interaction and corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by *Phyllanthus amarus* leaf extract (PAE). *J Mol Liq.* 2016;216:146–155.
- [4] Wojnicki M, Kwolek P. Spectrophotometric study of corrosion inhibition of aluminium in orthophosphoric acid aqueous solutions by using sodium molybdate. *Corros Eng Sci Technol.* 2019;54(3):199–204.
- [5] Solomon MM, Gerengi H, Umoren SA. Carboxymethyl cellulose/silver nanoparticles composite: synthesis, characterization and application as a benign corrosion inhibitor for St37 steel in 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium. *ACS Appl Mater Interf.* 2017;9(7):6376–6389.
- [6] Odewunmi NA, Umoren SA, Gasem ZM. Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. *J Ind Eng Chem.* 2015;21:239–247.
- [7] Satapathy AK, Gunasekaran G, Sahoo SC, et al. Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. *Corros Sci.* 2009;51(12):2848–2856.
- [8] Ngouné B, Pengou M, Nouteza AM, et al. Performances of alkaloid extract from *Rauvolfia macropphylla* Stapf toward corrosion inhibition of C38 steel in acidic media. *ACS Omega.* 2019;4(5):9081–9091.
- [9] Faustin M, Maciuk A, Salvin P, et al. Corrosion inhibition of C38 steel by alkaloids extract of *Geissospermum laeve* in 1M hydrochloric acid: electrochemical and phytochemical studies. *Corros Sci.* 2015;92:287–300.
- [10] Li X, Deng S, Fu H, et al. Synergistic inhibition effects of bamboo leaf extract/major components and iodide ion on the corrosion of steel in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution. *Corros Sci.* 2014;78:29–42.
- [11] Mourya P, Banerjee S, Singh MM. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor. *Corros Sci.* 2014;85:352–363.
- [12] De Assunção A PSS, Pêgas MM, Fernández TL, et al. Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corros Sci.* 2012;65:360–366.
- [13] Shimazaki Y, Yajima T, Takani M, et al. Metal complexes involving indole rings: structures and effects of metal–indole interactions. *Coord Chem Rev.* 2009;253(3–4):479–492.
- [14] Eduok U, Faye O, Szpunar J. Corrosion inhibition of X70 sheets by a film-forming imidazole derivative at acidic pH. *RSC Adv.* 2016;6(110):108777–108790.
- [15] Zhang W, Li HJ, Wang Y, et al. Gravimetric, electrochemical and surface studies on the anticorrosive properties of 1-(2-pyridyl)-2-thiourea and 2-(imidazol-2-yl)-pyridine for mild steel in hydrochloric acid. *New J Chem.* 2018;42(15):12649–12665.
- [16] Soltani N, Tavakkoli N, Khayatkashani M, et al. Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of *Salvia officinalis* leaves. *Corros Sci.* 2012;62:122–135.
- [17] Chevalier M, Robert F, Amusan N, et al. Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1M hydrochloric acid solution by alkaloids extract from *Aniba rosaeodora* plant: electrochemical, phytochemical and XPS studies. *Electrochim Acta.* 2014;131:96–105.
- [18] Hamdani N E, Fdil R, Tourabi M, et al. Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: electrochemical and surface studies. *Appl Surf Sci.* 2015;357:1294–1305.
- [19] Cao F, Wei J, Dong J, et al. The corrosion inhibition effect of phytic acid on 20SiMn steel in saturated Ca(OH)<sub>2</sub> solution with 1 mol L<sup>-1</sup> NaCl. *Corros Eng Sci Technol.* 2018;53(4):283–292.
- [20] Fernandes CM, Ferreira Fagundes TDS, Escarpini dos Santos N, et al. *Ircinia strobilina* crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. *Electrochimica Acta.* 2019;312:137–148.
- [21] Bentiss F, Lebrini M, Chhib NE, et al. Heat treatment effect of polyphosphate derivatives of guanidine and urea copolymer on the corrosion inhibition of armco iron in acid solution and antibacterial properties. *Int J Electrochem Sci.* 2012;7:3947–3958.
- [22] Raja PB, Qureshi AK, Abdul Rahim A, et al. *Neolamarckia cadamba* alkaloids as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl media. *Corros Sci.* 2013;69:292–301.
- [23] El HSM A, El WS A, Bahgat A. Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. VI. Benzotriazole and its derivatives as corrosion inhibitors of steel. *Corros Sci.* 2014;87:321–333.
- [24] Landolt D. *Corrosion et Chimie de surface des métaux.* Oxford: Alden Press; 1993.
- [25] Bouanis M, Tourabi M, Nyassi A, et al. Corrosion inhibition performance of 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole for carbon steel in HCl solution: gravimetric, electrochemical and XPS studies. *Appl Surf Sci.* 2016;389:952–966.
- [26] Saleh MM, Mahmoud MG, Abd El LHM. Comparative study of synergistic inhibition of mild steel and pure iron by 1-hexadecylpyridinium chloride and bromide ions. *Corros Sci.* 2019;154:70–79.
- [27] Dehdab M, Yavari Z, Darijani M, et al. The inhibition of carbon-steel corrosion in seawater by streptomycin and tetracycline antibiotics: an experimental and theoretical study. *Desalination.* 2016;400:7–17.
- [28] Al Zoubi W, Ko YG. Flowerlike organic–inorganic coating responsible for extraordinary corrosion resistance via Self-assembly of an organic compound. *ACS Sustain Chem Eng.* 2018;6(3):3546–3555.